UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



# OPTIMIZACIÓN DE EXERGÍA Y DE HUELLA DE CARBONO POR EL MÉTODO MULTI-OBJETIVO DE ENJAMBRE DE PARTÍCULAS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA

Por

## SERGIO MORALES VALDÉS

Como requisito parcial para obtener el Grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación** 

en Procesos Sustentables

Julio, 2015

# OPTIMIZACIÓN DE EXERGÍA Y DE HUELLA DE CARBONO POR EL MÉTODO MULTI-OBJETIVO DE ENJAMBRE DE PARTÍCULAS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA

Aprobación de la Tesis:

Dra. Diana Bustos Martínez Asesor de Tesis

Dr. Eduardo Soto Regalado Co-asesor

Dra. Eileen Susana Carrillo Pedraza Secretaria

Dr. José Ángel Loredo Medrano Vocal

Dr. Oscar Huerta Guevara Tutor

Dra. Evangelina Ramírez Lara Tutor

Dra. María Araceli Hernández Ramírez Subdirectora de Estudios de Posgrado

Julio, 2015

#### RESUMEN

Sergio Morales Valdés

Fecha de Graduación: Julio, 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: OPTIMIZACIÓN DE EXERGÍA Y DE HUELLA DE CARBONO POR EL MÉTODO MULTI-OBJETIVO DE ENJAMBRE DE PARTÍCULAS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA.

Número de páginas: 135

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Optimización de procesos termoquímicos

## Propósito y Método del Estudio:

En el presente proyecto se llevó a cabo la gasificación de un residuo de la industria de reciclaje de papel. Las condiciones de operación donde se encontró la mayor eficiencia exergética del biogás (37%) fue a 800°C con una tasa equivalente de oxígeno (ER) de 0.2. La alta temperatura y la baja concentración de oxígeno favorece la producción de compuestos con alto valor energético. El CO y el H<sub>2</sub> con los compuestos que contribuyen con un mayor porcentaje de exergía en el biogás. Esto es debido a la alta concentración de CO y el alto poder calorífico del H<sub>2</sub>.

Las menores emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) (0.14 kg CO<sub>2eq.</sub>/kg<sub>biomasa</sub>) fueron a 500°C y un ER de 0.1. Esto es debido a que se requiere menor energía para calentar el sistema hasta 500°C e igualmente se

requiere menor energía al calentar menor cantidad de aire utilizando una ER bajo, lo que disminuye las emisiones de GEI indirectas debido al uso de energéticos. Los principales emisores de emisiones fueron el proceso de secado de la biomasa, la gasificación y la combustión del biogás. Es recomendable explorar formas de secado como la solar o el uso de calor residual de la planta recicladora de papel para disminuir las emisiones de CO<sub>2eq</sub>.

Debido a que el óptimo particular para las emisiones de GEI requiere una temperatura de operación baja y el de la eficiencia exergética del biogás requiere una gasificación alta, se puede considerar que se tiene dos funciones objetivo en conflicto. El método de PSO con criterio global resultó apto para conciliar dichos objetivos, convergiendo a los 44 ciclos en una temperatura de 800°C y ER de 0.15 para obtener una eficiencia exergética del biogás de 41.2% y emisiones de GEI de 0.415 kg CO<sub>2eq</sub>/kg<sub>biomasa</sub>.

#### **Contribuciones y Conclusiones:**

- Se llevó a cabo la determinación cualitativa y cuantitativa de las especies químicas presentes en el biogás, producido bajo distintas temperaturas y tasas equivalentes de oxígeno utilizando cromatografía de gases. Las altas temperaturas y bajas ER favorecieron la generación de hidrógeno, el cual aumenta el poder calorífico del biogás.
- Después de haber determinado la eficiencia exergética de la gasificación de la biomasa a distintas temperaturas y tasa equivalentes de oxígeno, se

Ш

encontró que el factor de mayor peso en la eficiencia exergética de la gasificación de biomasa es la exergía química del biogás.

- Determinación de la huella de carbono de la gasificación de la biomasa a distintas temperaturas y tasa equivalentes de oxígeno. Las bajas temperaturas y bajas ER disminuyeron las emisiones de GEI ya que el sistema requiere de menor energía para llegar a condiciones de operación.
- Se determinaron las condiciones óptimas de operación para maximizar la eficiencia exergética y minimizar la huella de carbono del proceso de gasificación (T: 800°C y ER: 0.15; para obtener una eficiencia exergética del biogás de 41.2% y emisiones de GEI de 0.415 kg CO<sub>2eq.</sub>/kg<sub>biomasa</sub>).
- Se encontró que el método de enjambre de partículas es suficientemente robusto como para resolver problemas multi-objetivos en el desarrollo de procesos sustentables aun cuando las funciones objetivo se encuentran en conflicto.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

Dra. Diana Bustos Martínez

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Diana Bustos Martínez, asesora de mi tesis. Su profesionalismo y compromiso para con este proyecto fueron esenciales para poder culminarse de manera exitosa.

Igualmente agradezco y reconozco el trabajo de mi comité tutorial: Dr. Eduardo Soto, Dra. Eileen Carrillo, Dr. José Ángel Loredo, Dr. Oscar Huerta y Dra. Evangelina Ramírez.

A la Dra. Rosa del Carmen Miranda por haber ayudado con su conocimientos en los procesos de degradación termoquímicos.

A la Dra. Ma. Elena Rodríguez por haber fungido como tutora de manera activa y comprometida durante dos años en esta tesis y que su retiro de la docencia no le permitió acompañarnos en el final de este proyecto.

Al personal de la empresa Zinc Nacional por abrirnos sus puertas y confiar en nosotros para llevar a cabo este proyecto.

A la Maestra Gloria Nelly Páez Garza por su continuo apoyo a lo largo de mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas, por permitirme hacer uso de sus instalaciones.

A mi familia por el apoyo moral, espiritual y económico que siempre me han brindado y que sin ellos me hubiera sido imposible llegar hasta este punto.

A todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

"Science is not only a disciple of reason but, also, one of romance and passion"

-Stephen Hawking-

CONTENIDO	PÁG.
1. INTRODUCCIÓN	1
<ul> <li>1.1 Panorama</li> <li>1.2 Gasificación de biomasa</li> <li>1.3 Exergía</li> <li>1.4 Huella de carbono</li> <li>1.5 Optimización multi-objetivo</li> <li>1.6 Método de optimización de enjambre de partículas</li> </ul>	1 5 14 17 20 24
<ul> <li>1.7 Antecedentes.</li> <li>1.7.1 Gasificación de residuos de la industria del reciclaje de papel.</li> <li>1.7.2 Análisis Exergético.</li> <li>1.7.3 Inventario de emisiones</li> </ul>	29 29 37 39
<ul> <li>1.7.4 Optimización de la gasificación</li> <li>1.8 Hipótesis</li> <li>1.9 Objetivos y metas</li> <li>1.9.1 Objetivos específicos, metas y actividades</li> <li>1.10 Aportación científica</li> </ul>	42 45 46 46 . 46 48
2. METODOLOGÍA	. 49
<ul> <li>2.1 Muestra</li> <li>2.2 Caracterización de biomasa</li> <li>2.3 Caracterización del biogás</li> <li>2.4 Caracterización de producto sólido (carbón vegetal y cenizas)</li> <li>2.5 Pruebas Experimentales</li> <li>2.6 Análisis exergético</li> <li>2.7 Huella de carbono</li> <li>2.8 Optimización multi-objetivo por el método de enjambre de partículas</li> <li>2.9 Disposición de Residuos</li> </ul>	. 49 . 50 . 53 . 54 . 55 . 58 . 64 . 68 . 73
3. RESULTADOS	. 75
<ul> <li>3.1 Caracterización de un residuo de la industria del reciclaje de papel para la evaluación de su potencial en un sistema de gasificación</li> <li>3.2 Gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel bajo distintas temperaturas y tasas equivalentes de oxígeno</li></ul>	.75 85
3.3 Evaluacion del metodo de enjambre de particulas y desarrollo	

de código de software para su aplicación	94
3.4 Optimización de la exergía de la gasificación de un residuo de la industria del papel	99
3.5 Optimización de las emisiones de GEI de la gasificación de un residuo de la industria del papel.	108
3.6 Optimización multi-objetivo de la gasificación de biomasa por el método de enjambre de partículas (PSO)	118
4. CONCLUSIONES	126

## LISTA DE TABLAS

TABLA		ΡÁ
CAPÍTULO <sup>·</sup>	1	
Tabla 1.1	Reacciones principales durante la gasificación (Basú, 2010)	7
Tabla 1.2	Condiciones de operación para la gasificación de residuos de la industria de reciclaje de papel reportados en literatura.	. 29
Tabla 1.3 Tabla 1.4	Gases energéticos obtenidos de la biomasa Eficiencia exergética de la gasificación de distintas	.34
	biomasas con aire u oxígeno puro	37
CAPÍTULO	2	
Tabla 2.1	Composición de los gases estándares reportada por el fabricante empleados en la calibración de GC empleados en el presente provecto.	54
Tabla 2.2	Combinaciones de temperatura y tasa equivalente de oxígeno empleadas durante la experimentación del presente provecto	58
Tabla 2.3	Exergía química estándar de las especies involucradas en el presente sistema de gasificación de biomasa	. 63
Tabla 2.4	Capacidad calorífica de las especies involucradas en el presente sistema de gasificación de biomasa	.63
Tabla 2.5	Alcance del inventario de emisiones de la gasificación de biomasa	. 65
Tabla 2.6	Criterios de evaluación de la calidad de los factores de emisión utilizados para el cálculo de huella de carbono (Ranganathan 2011)	.67
Tabla 2.7	Factor de incertidumbre asignado según la evaluación sobre cada parámetro (Ranganathan, 2011)	.68
Tabla 2.9	Lista de residuos generados y el colector donde fueron dispuestos.	74

# CAPÍTULO 3

Tabla 3.1	Análisis elemental, próximo y de poder calorífico del residuo de la industria de reciclaje de papel estudiado y	
	otros similares obtenidos de literatura	80
Tabla 3.2	Rendimientos de la gasificación de residuo de papel y	
	composición del biogás producido	. 87
Tabla 3.3	Análisis elemental del producto sólido de la gasificación	
	de un residuo de la industria del papel	. 92
Tabla 3.4	Composición de los componentes inorgánicos en las cenizas de gasificación con un posible origen y la	

Tabla 3.5	evaluación del cumplimiento del estándar ASTM C618-89a para su uso en la producción de cemento Portland Resultados del análisis exergético de la gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel a distintas temperaturas y tasas equivalentes de oxígeno	93
	(ER)	101
Tabla 3.6	Máxima eficiencia exergética de la gasificación de distintas biomasas reportadas en literatura	103
Tabla 3.7	Emisiones de gases de efecto invernadero de la gasificación de biomasa a distintas temperaturas y tasas equivalentes de exígene	110
Tabla 3.8	Evaluación de los factores de emisión empleados y análisis	
	de propagación de incertidumbre	115

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA		РÁ
CAPÍTULC	0 1	
Figura 1.1	Etapas básicas de la gasificación de biomasa (Ahmed y Gupta, 2009)	6
Figura 1.2	Principales productos de gasificación (Guascor de México, 2012)	.8
Figura 1.3	Diagrama de Van Krevelen típico del promedio de la biomasa (Basú, 2010)	10
Figura 1.4	Diagrama ternario con los productos generados por distintos tipos de gasificación. H: Hidrogasificación, S: Gasificación con vapor y O: Gasificación con oxígeno (Basú,2010)	11
Figura 1.5	Exergía de un cuerpo a una presión, temperatura, altura y velocidad superior a la ambiental y con una composición química distinta a la ambiental	.16
Figura 1.6	Étapas para la construcción de un inventario de emisiones respecto al Protodoclo de gases de efecto invernadero: Estándar de conteo y reporteo para productos 2011	.19
Figura 1.7	Diagrama de conceptos básicos en la optimización	

	multi-objetivo. Sistema para la optimización (minimización)	
	simultánea de 2 funciones	22
Figura 1.8	Construcción de vector óptimo ideal y del vector Nadir a partir	
	de los vectores óptimos particulares de un sistema donde	
	se minimizan 3 funciones	22
Figura 1.9	Influencia de la inercia, memoria de la partícula y del enjambre	)

## **CAPÍTULO 2**

Figura 2.1	Procedimiento para realizar un muestreo de agregados utilizando la técnica de cuarteamientos	50
Figura 2.2	Diagrama de flujo del sistema de gasificación de biomasa	56
Figura 2.3	Procedimiento seguido en las pruebas experimentales de la gasificación de biomasa llevadas a cabo en el	
	presente proyecto	57
Figura 2.4	Etapas para la construcción de un inventario de emisiones según el PGEL	65
Figura 2.5	Etapas de ciclo de vida de un producto	66
Figura 2.6	Efecto de la influencia del movimiento actual de una	
	velocidad en un tiempo k+1	71

Figura 2.7 Función de pertenencia en un sistema de optimización multi-objetivo exergético y de intensidad de carbono. El color más obscuro representa un mayor valor de pertenencia, mientras que el blanco representa un valor de 0.......73

## **CAPÍTULO 3**

Figura 3.1	Batería de análisis de caracterización realizados sobre la	70
Figura 3.2	Análisis termogravimétricos de la muestra bajo estudio	10
•	y de celulosa pura. Muestra utilizada de 5.0 mg ± 0.2 en	
	polvo, 100 ml/min de gas acarreador y una rampa de	
	10°C/min	81
Figura 3.3	Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría	
	de la biomasa bajo estudio. El DSC se realizó con 1mg de	
	muestra en polvo, 100 ml/min de aire y una rampa	
	de calentamiento de 10°C/min	85
Figura 3.4	Isotermas de conversión del residuo de papel a biogás a	
	distintas tasas equivalentes de oxígeno (ER)	89
Figura 3.5	Isotermas de composición del biogás a hidrógeno bajo	
	distintas tasas equivalentes de oxígeno (ER)	89
Figura 3.6	Composición de los componentes inorgánicos presentes	
	en el producto sólido de la gasificación de un residuo	
	de la industria del reciclaje de papel. Composición obtenida	
	por fluorescencia de rayos X	92
Figura 3.7	Optimización por el método de enjambre de partículas	
	de una parábola en 3 dimensiones con un óptimo real en	
	(0,0). El enjambre consta de 20 partículas sin uso de	
	variables aleatorias	96
Figura 3.8	Optimización por el método de enjambre de partículas de	
	una función con 3 óptimos locales y un óptimo global	
	en (1.539,1.664). El enjambre consta de 20 partículas	98
Figura 3.9	Gráficos de factores de confianza y de convergencia del	
	enjambre de partículas con y sin variables aleatorias para	
	una función objetivo tipo polinomio de sexto orden	99
Figura 3.10	Eficiencia exergética del biogás producido durante	
	la gasificación	105
Figura 3.11	Optimización de la eficiencia exergética del biogás de	
	la gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de	
	papel por el metodo de enjambre de particulas con	
	variables aleatorias	107
Figura 3.12	Ciclo de vida tipo Cuna a tumba de la producción de biogás	
	por medio de la gasificación de un residuo de la industria	
	de reciciaje de papel	109
Figura 3.13	Emisiones de GEI por kilogramo de biomasa gasificada a	
	distintas temperaturas y ER	111

Figura 3.14	Emisiones de GEI promedio a través del ciclo de vida
	del biogás113
Figura 3.15	Gráficos de optimización (minimización) de las emisiones
	de GEI por kilogramo de biomasa gasificado utilizando el
	método de enjambre de partículas con variables aleatorias117
Figura 3.16	Área de búsqueda para la optimización multi-objetivo de la
	gasificación de biomasa120
Figura 3.17	Gráficos de optimización multi-objetivo exergética y de huella
	de carbono de la gasificación de biomasa utilizando el
	método de enjambre de partículas con variables aleatorias
	y método de criterio global121
Figura 3.18	Gráficos de optimización multi-objetivo exergética y de huella
	de carbono de la gasificación de biomasa utilizando el
	método de enjambre de partículas con variables aleatorias y
	lógica difusa124

## NOMENCLATURA

η	Eficiencia
σ	Desviación estándar
<b>C</b> <sub>1</sub>	Confianza personal
<b>C</b> <sub>2</sub>	Confianza en el enjambre
Ср	Capacidad calorífica a presión constante
ER	Tasa equivalente de oxígeno (O <sub>2</sub> )
Ex	Exergía
GDE	Incertidumbre total del factor de emisión
GEI	Gases de Efecto invernadero
h	Entalpía
HHV	Poder calorífico superior
LHV	Poder calorífico inferior
m	masa
n	Moles
Р	Presión
p <sup>i</sup>	Óptimo personal
p <sup>g</sup>	Óptimo del enjambre
Q	Calor
R	Constante de gases ideales
rand	Variable aleatoria
S	Entropía
SB	Razón de vapor a biomasa
т	Temperatura
U	Factor de incertidumbre
v <sup>i</sup>	Velocidad de la partícula i
W	Trabajo
X <sup>i</sup>	Posición de la partícula i

# **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Panorama

En el año 2012, 98.03% de la energía primaria de México provino de fuentes de energía no renovable y solamente el 1.07% de fuentes de energía renovable (BP, 2013). El 40.11% del total de la demanda de energía primaria actualmente se satisface utilizando gas natural, lo cual convierte a México en un país altamente dependiente de este combustible fósil. El panorama mundial no es muy diferente al nacional, pues el 97.61% de la energía utilizada es no renovable, del cual el 23.94% proviene del gas natural (BP, 2013). Esta dependencia energética nacional y mundial al gas natural genera la necesidad de buscar soluciones sustentables para su sustitución como lo es el biogás. Un método sustentable para la producción de biogás es la gasificación de biomasa de desecho, la cual ofrece una alternativa para la generación de un energético y al mismo tiempo el tratamiento de un desecho biomásicos sólido (Monte *et al.,* 2009). Integrando el tratamiento de residuos biomásicos sólidos con la generación de energía se busca el disminuir la huella de carbono del proceso.

La gasificación es un proceso de descomposición termoquímico de materiales carbonosos en presencia de un oxidante, el cual se encuentra en una concentración inferior a la estequiométrica (Basú, 2010). El oxidante puede ser aire, oxígeno, vapor supercrítico, dióxido de carbono, metano o una mezcla de las anteriores (Wang et al., 2008). El material carbonoso puede ser biomasa o un polímero sintético por su alta relación C/H. Durante la gasificación, el material carbonoso sufre una descomposición termoquímica a través de reacciones de oxidación, reformado del agua, reformado en seco, reacción de Boudouard, craqueo y metanización (Taba et al., 2012), generando biogás, aceites, carbón y cenizas. El biogás está compuesto principalmente por metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos (Yan et al., 2010), por lo que puede utilizarse como un substituto del gas natural. En caso de haber utilizado aire como gas oxidante, se debe considerar la presencia de nitrógeno en el biogás que actúa como un gas inerte diluyendo los compuestos valiosos como energéticos y por lo tanto disminuyendo el poder calorífico del biogás producido (Quaak et al., 1999). Sin embargo, el uso de aire representa una disminución en el costo de operación del proceso comparado con oxígeno puro o vapor supercrítico de agua.

El poder utilizar la gasificación como un proceso generador de un energético substituto del metano y al mismo tiempo como un método de disposición de residuos biomásicos representa una gran ventaja para industrias como las recicladoras de papel. Esta rama industrial busca disminuir sus desechos (materiales carbonosos) que son enviados normalmente a rellenos

sanitarios, además de disminuir su consumo de combustibles fósiles (gas natural) (Frederick *et al.*, 1996). De esta manera, la gasificación se convierte en un proceso con dos fines: tratamiento de residuos sólidos y la generación de bioenergéticos. En este proyecto se han seleccionado residuos de la industria del reciclaje de papel como materia prima para ingresar al gasificador ya que actualmente existen industrias en el estado de Nuevo León con dicha necesidad, además de tener interés y recursos para adoptar la gasificación como parte de su proceso.

El proceso de gasificación de biomasa puede ser analizado y optimizado desde un punto de vista ambiental y de proceso para poder definirlo como un proceso sustentable. En el aspecto ambiental, se puede realizar un inventario de emisiones, el cual reporta la huella de carbono del biogás. La huella de carbono es la suma de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) emitidos de manera directa e indirecta por un servicio o producto a lo largo de su vida útil (Johnson, 2009). Este parámetro permite evaluar de manera objetiva el impacto de cada etapa del proceso de gasificación sobre el fenómeno de calentamiento global y de esta manera dilucidar áreas de oportunidad para minimizar las emisiones de GEI. Por la parte de análisis del proceso, se puede realizar un balance de exergía, el cual consiste en la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica en el que se combinan los balances de energía y entropía para conocer la energía disponible en el proceso (Rao et al., 2004). En otras palabras, la exergía es el trabajo máximo que puede obtenerse durante un cambio o el mínimo necesario para producirlo (Levenspiel, 1997). La exergía permite cuantificar la energía útil del proceso de gasificación. Tanto la eficiencia exergética, como la huella de carbono de la gasificación de una biomasa específica variarán conforme a los cambios en el flujo de oxidante, presión y temperatura del reactor, por lo que se presenta la necesidad de encontrar las condiciones óptimas de operación para maximizar la eficiencia exergética y minimizar la huella de carbono.

Debido a que se espera un comportamiento no lineal en la función de la eficiencia exergética, es recomendable utilizar un método heurístico para su optimización. Este implica una estrategia de búsqueda en el espacio solución que permita encontrar el óptimo del sistema sin importar el número de puntos de inflexión que tenga y su topografía en general. En este proyecto se propone el uso del método de enjambre de partículas para llevar a cabo una optimización simultánea de dos funciones objetivos: maximizar la eficiencia exergética y minimizar la huella de carbono. El método de enjambre de partículas está basado en los organismos como las parvadas de aves y los enjambres de abejas, donde las partículas exploradoras tienen un conocimiento individual y otro colectivo que les permite realizar una búsqueda más eficiente. Igualmente es considerado por algunos autores como una vertiente de inteligencia artificial, debido a que las partículas exploradoras aprenden del ambiente en el que se encuentran conforme lo van explorando (Trelea, 2003).

Basado en lo anterior, el objetivo de este proyecto es encontrar las condiciones óptimas de operación de la gasificación de biomasa (temperatura y tasa equivalente de oxígeno), maximizando la eficiencia exergética y

minimizando las emisiones de carbono utilizando el método multi-objetivo de enjambre de partículas.

## **1.2 Gasificación de biomasa**

La gasificación de biomasa es uno de los métodos termoquímicos más prometedores para generar un biocombustible gaseoso. La gasificación inicia con un calentamiento de la biomasa, desde la temperatura ambiental hasta alcanzar 120°C donde se produce el secado. Después del secado, ocurre una devolatilización de compuestos con bajo punto de ebullición (principalmente aromáticos) hasta los 350°C. A temperaturas superiores a 350°C comienza la descomposición termoquímica de la biomasa (Basu, 2010). La descomposición comienza por la pirólisis que genera productos gaseosos, líquidos, compuestos oxigenados y carbón vegetal. Posterior a la pirólisis, se presenta la gasificación de los productos pirolíticos y los componentes biomásicos han sido degradados (Kirubakaran et al. 2009). Las etapas de la gasificación son comúnmente representadas como un proceso en serie, sin embargo durante la experimentación es común observar un traslape de estas etapas, lo cual dificulta definir con exactitud la temperatura a la que comienza o termina una etapa (Basú, 2010). La Figura 1.1 muestra el proceso de gasificación de biomasa.



Figura 1.1 Etapas básicas de la gasificación de biomasa (Ahmed y Gupta, 2009).

La Tabla 1.1 muestra las reacciones que predominan en la gasificación de biomasa. Se busca favorecer las reacciones que generen productos con valor como combustibles y minimizar las que produzcan gases como agua o CO<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> es producido por reacciones de oxidación parcial del metano y de reducción del agua, mientras que es consumido en reacciones de oxidación de la molécula diatómica de hidrógeno. La gasificación es una mezcla de reacciones endotérmicas y exotérmicas que inciden en la energía requerida para llevarla acabo.

#### Tabla 1.1

Reacciones principales durante la gasificación (Basú, 2010).

Nombre	Reacción	Entalpía (kJ/mol)	Referencia
Reacción de carbón			
R1 Boudouard	C+CO <sub>2</sub> ⇔2CO	172	Higman y van der Burgt, (2008)
R2 Agua vapor	$C+H_2O\leftrightarrow CO+H_2$	131	Klass, (1998)
R3 Hidrogasificación	C+2H <sub>2</sub> ↔CH <sub>4</sub>	-74.8	Klass, (1998)
R4	2C+O→2CO	-111	Higman y van der Burgt, (2008)
Reacciones de oxidación			
R5	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	-394	Klass, (1998)
R6	$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$	-284	Knoef, (2005)
R7	CH₄+2O₂↔CO₂+2H₂O	-803	Higman y van der Burgt, (2008)
R8	$2H_2+O_2 \rightarrow H_2O$	-242	Knoef, (2005)
Reacción de intercambio (Shift)			
R9	$CO+H_2O\leftrightarrow CO_2+H_2$	-41.2	Knoef, (2005)
Metanización			
R10	$2CO+2H_2 \rightarrow CH_4+CO_2$	-247	Knoef, (2005)
R11	$CO+3H_2\leftrightarrow CH_4+H_2O$	-206	Knoef, (2005)
R12	$CO_2$ +4 $H_2$ $\rightarrow$ $CH_4$ +2 $H_2O$	-165	Klass, (1998)
Reacciones de reformado de vapor de agua			
R13	$CH_4$ + $H_2O$ $\leftrightarrow$ $CO$ + $3H_2$	206	Higman y van der Burgt, (2008)
R14	$2CH_4+O_2 \rightarrow CO+2H_2$	-36	Higman y van der Burgt, (2008)

En la gasificación de la biomasa los productos obtenidos son: gas combustible y cenizas. Dependiendo de la biomasa empleada y la temperatura de operación, la composición del gas producto tendrá aproximadamente un 85% gases y un 15% de sólidos (Figura 1.2) (Guascor de México, 2012). El porcentaje de gases se subdivide en bioenergéticos (gases con la propiedad de ser combustibles) y en gases sin valor energético. Los gases bioenergéticos presentes son hidrógeno (9%), metano (3%), monóxido de carbono (17%), e hidrocarburos (1%) (Guascor de México, 2012).





Los gases sin valor energético son el dióxido de carbono, el vapor de agua y el nitrógeno. Se debe enfatizar que el nitrógeno no es un producto, sino que es considera inerte en el tipo de reacciones que se llevan a cabo durante la gasificación. El porcentaje de nitrógeno proviene principalmente del aire utilizado como agente oxidante durante la gasificación de la biomasa. La concentración de los productos en el biogás depende de la temperatura y presión de operación, agente oxidante, biomasa alimentada, tamaño de partícula, porosidad, tiempo de residencia en el reactor, y tipo de reactor. En función de su composición, poder calorífico y presencia de contaminantes como alquitranes, azufre y cenizas, este gas puede ser quemado en motores de combustión interna, turbinas, calderas o en equipos de producción de calor (Roddy, 2013). La materia prima utilizada en este proceso termoquímico influye en el tipo de gas combustible resultante, las materias primas que se utilizan para el proceso de gasificación se caracterizan mediante análisis próximo para observar la razón H/C y O/C con el objetivo de proyectar su conversión hacia el gas de síntesis (Vaezi *et al.,* 2012).

Cada tipo de biomasa tiene características específicas que determinan su funcionamiento como combustible en la combustión o gasificación o en ambas. Las propiedades más importantes referentes a la conversión térmica de la biomasa son las siguientes (Mohamed *et al.,* 2010):

- Contenido de humedad.
- Contenido de ceniza.
- Contenido de materia volátil.
- Composición elemental.
- Poder calorífico.

Jones *et al.*, (2006) mencionan la importancia de la razón H/C y O/C. En base a estas proporciones determinan el tipo de gas de síntesis que se generará y proyectan su calidad en aplicación directa como un gas de combustible. Van Krevelen en 1993, desarrolló este diagrama a fin de ejemplificar como afectaba la relación atómica en el poder calorífico de las muestras para cambiar su composición a la de un combustible. En la Figura 1.3 se observa que la relación H/C es de 3.5 a 4.0 para el metano y gas natural con una relación baja de O/C. Una relación alta de H/C combinada con una relación baja O/C genera un combustible de mayor calidad. Igualmente el tipo de producto puede variar según el proceso empleado como lo muestra la Figura 1.4, en donde la hidrogasificación (gasificación en la que se introduce biomasa e hidrógeno al reactor como reactivos) produce mayor cantidad de hidrógeno en el biogás, sin embargo el alimentar hidrógeno al gasificador aumenta los costos de la operación.



**Figura 1.3** Diagrama de Van Krevelen típico del promedio de la biomasa (Basú, 2010).





Los gases que se pueden utilizar como agente oxidante son: aire, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, mezclas con metano, y mezclas de los gases anteriormente mencionados (Kirubakaran *et al.*, 2009). El aire es la opción de menor costo, en caso de utilizar aire atmosférico, sin embargo el poder calorífico del biogás se ve reducido en comparación con utilizar oxígeno puro por el alto contenido de nitrógeno del aire que diluye el producto gaseoso de la gasificación. Utilizar oxígeno puro, resuelve el problema del nitrógeno, sin embargo genera un costo extra al proceso. Por otro lado, se tiene el uso de vapor de agua. El vapor interviene en la *reacción shift* del agua y genera un biogás con un poder calorífico alto (*-*14 MJ/kg) (Kirubakaran *et al.*, 2009). La

cambio de fase del agua de líquida a vapor, el cual es altamente demandante de energía y tiene un efecto negativo sobre la eficiencia energética del proceso. El uso de aire, oxígeno y vapor de agua son las variantes de gasificación que se han llevado a emplear a escala industrial. El uso de atmósferas de  $CO_2$  y de mezclas de gases con metano se encuentran aun en etapa experimental (Irfan *et al.,* 2011). Aunque las atmósferas de  $CO_2$  generan gases de alto poder calorífico, requieren de la integración de calentadores externos al reactor para su funcionamiento. Las mezclas de gases con metano aumentan la producción de hidrógeno, sin embargo el metano implica añadir costos al proceso. Por último tenemos el uso de mezclas de los agentes oxidantes. Estas mezclas brindan mayor control sobre las reacciones involucradas en la gasificación, sin embargo el control del proceso se vuelve más complejo (Wang *et al.* 2008).

En el caso de utilizar como agente oxidante el aire o vapor de agua se utilizan relaciones entre la biomasa y el agente oxidante para cuantificar la proporción entre los reactivos. Cuando se emplea aire en la gasificación, se utiliza la Tasa Equivalente o ER (*Equivalent Ratio*) la cual está dada por la Ecuación 1.1. En caso de utilizar vapor, se calcula la tasa de vapor a biomasa o SB (*Steam to biomass*) dada por la Ecuación 1.2 (Mohamed *et al.* 2010). El rango de ER utilizado comúnmente es de 0.2 a 0.4 (Narvárez *et al.* 1996) y de SB es de 0.5 a 4.0 (Mohamed *et al.*, 2010).



*m*: Flujo másico *ER*: Tasa Equivalente de Oxígeno *SB*: Vapor a biomasa

La temperatura de operación del reactor es otro factor importante en la gasificación por su influencia sobre la termodinámica y cinética de las reacciones de descomposición. Las temperaturas de operación suelen estar en un rango de 500 a 900 °C. Este factor es la base de la descomposición termoquímica de la biomasa y tiene un impacto sobre la descomposición de los productos y la eficiencia energética del proceso (Rezaiyan y Cheremisinoff, 2005).

La presión de operación que se utiliza con más frecuencia en el gasificador aislado es de 1 atm, sin embargo cuando la gasificación va acoplada a una turbina es común encontrar presiones de ~5 atm, debido a que es más económico, seguro y facilita la operación del sistema. Este factor tiene una influencia sobre la composición del biogás incrementando la producción principalmente de hidrógeno diatómico (Rezaiyan y Cheremisinoff, 2005).

## 1.3 Exergía

El balance de exergía es la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica donde se combinan los balances de energía y entropía para cuantificar la energía disponible en el proceso (Rao et al., 2004). En otras palabras, la exergía es el trabajo máximo que puede obtenerse durante un cambio o el mínimo necesario para producirlo (Levenspiel, 1997). La exergía permite cuantificar la energía útil del proceso de gasificación. La exergía fue desarrollada en el Massachusetts Institute of Technology en la década de 1940 bajo el nombre de energía disponible (Available Energy) (Abata, 2011). Este concepto, permite evaluar la cantidad y la calidad de la energía, donde se debe entender como calidad de la energía a la cantidad de ésta que puede ser convertida en trabajo. Por ejemplo, la energía eléctrica puede ser convertida en trabajo casi en un 100% por un motor eléctrico con baja fricción, mientras que la energía térmica tiene que pasar por una máquina de Carnot y sufrir pérdidas significativas debido a la irreversibilidad de procesos y el incremento de la entropía. Esto indica que el proceso del motor eléctrico tiene una mayor eficiencia exergética. Igualmente queda establecido que la exergía no obedece la ley de la conservación debido a la irreversibilidad de los procesos, a diferencia de un balance de materia o energía (Dincer y Rosen., 2007).

La exergía de un cuerpo es dependiente de su desequilibrio con el ambiente que lo rodea. Esto puede presentarse como una diferencia en la temperatura, presión, altura, velocidad o composición química (Ecuación 1.3).

 $Ex^{total} = Ex^{fisica} + Ex^{quimica} + Ex^{potencial} + Ex^{cinética}$ 

La Figura 1.5 muestra la caída de una cuerpo con una velocidad, altura, temperatura, presión y composición química distintas a la ambiental. Al caer el cuerpo al piso y frenarse, se ha producido un trabajo y tanto su energía cinética y potencial disminuyen. Igualmente, conforme el cuerpo se va expandiendo hasta alcanzar la presión ambiental se produce trabajo. La disminución de su temperatura igualmente puede ser convertido en trabajo de eje a través de una máquina de Carnot (Dincer y Rosen., 2007). Por último, su composición química puede tener la posibilidad de generar energía que al acercarse al equilibrio con el ambiente como en el caso de los combustibles. Al llegar a la temperatura, presión, altura, velocidad y composición del ambiente la exergía del cuerpo es igual a cero (Querol et al., 2013). Sin embargo, sigue contendiendo energía la cual en este ambiente es inaccesible y por lo tanto no se considera de valor. Igualmente, debe considerarse en todo proceso irreversible que la producción de entropía disminuye la cantidad de energía útil. Estos conceptos llevan a la ecuación básica del balance de exergía (Ecuación 1.4).



**Figura 1.5** Exergía de un cuerpo a una presión, temperatura, altura y velocidad superior a la ambiental y con una composición química distinta a la ambiental.

#### $Ex_{entrada} + Ex_{salida} + Ex_{consumida} = Ex_{acumulada}$ (1.4)

El análisis exergético de un proceso presenta las ventajas de evaluar la calidad y cantidad de energía disponible con el fin de aumentar la eficiencia de un proceso y disminuir la exergía desechada al ambiente, ya que tiene la capacidad de generar cambios no deseados en los ecosistemas (Contaminación térmica, por composición química, por vibraciones, etc.) (Dincer y Rosen., 2007).

En el caso específico de la gasificación de biomasa se plantea que la eficiencia exergética del proceso se puede aumentar variando la temperatura y la alimentación de aire al reactor. Estas variables afectan la cantidad de exergía

de entrada al proceso y al mismo tiempo la composición de los productos, por lo que igualmente modifican la eficiencia exergética (Zhang *et al.*, 2012).

#### 1.4 Huella de carbono

La huella de carbono es un indicador del nivel de sustentabilidad utilizado ampliamente, definido como la suma de las emisiones de gases de efecto invernadero emitidos de manera directa e indirecta por un servicio o producto a lo largo de su vida útil (Johnson, 2009). Existen distintos estándares y normas con los cuales se puede realizar un análisis de la sustentabilidad de un producto o proceso, tales como: la norma ISO 14031, ISO 14044, ISO 14064, Protocolo de Kyoto, Guía para la elaboración y uso de inventario de emisiones del Instituto nacional de ecología de México (INE, 2005), PAS 2050, y el Protocolo de gases de efecto invernadero: estándar de conteo y reporteo para productos 2011 (Protocolo GEI) (Ranganathan et al., 2011). Este último es el que se ha seleccionado para realizar el análisis y comparación de huella de carbono entre distintos procesos de pirólisis y combustibles líquidos, por ser el protocolo más completo y recomendado por el Programa GEI México (SEMARNAT, 2010). El Programa GEI México es un programa nacional voluntario de contabilidad y reporte de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), el cual está liderado por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y la Comisión de estudios del sector privado para el desarrollo sustentable del Consejo Coordinador Empresarial. Igualmente, a nivel internacional está avalado por el Instituto de recursos del mundo (World Resources Institute) de origen estadounidense y el Consejo para el desarrollo

sustentable de negocios mundiales (*World Business Council for Sustainable Development*) de origen suizo. Esta norma se creó con el objetivo de proporcionar los requerimientos y lineamientos para el conteo de las emisiones generadas por un producto y por la cadena de suministro de manera confiable y auditable. El protocolo exige un análisis de incertidumbre de la información recolectada y del conteo de huella de carbono realizado (Ningún otro protocolo lo exige). Además, provee de los parámetros para realizar comparaciones entre las emisiones de distintos productos de manera válida y objetiva (Ranganathan *et al.,* 2011).

El inventario de emisiones de GEI construido con el protocolo GEI 2011 consta de cinco etapas principales las cuales se pueden observar en la Figura 1.6. La primera etapa es establecer el alcance del inventario, donde se define que es lo qué se está analizando y qué necesidad humana satisface. Después se realiza un análisis de ciclo de vida, el cual describe la trayectoria del producto desde que los materiales y la energía son tomados de la naturaleza, abarcando su transformación, uso y disposición final. Este análisis puede ser de cuna a tumba o de cuna a puerta. El análisis de cuna a tumba es el más completo y termina el rastreo hasta la disposición final del producto. El análisis de cuna a puerta toma lugar cuando el producto generado tiene una alta gama de posibles usos, lo cual lo hace muy complicado el saber donde terminará utilizándose. Después del análisis del ciclo de vida se procede a realizar un cálculo de huella de carbono sobre cada etapa de la vida del producto. Este cálculo será evaluado con un análisis de incertidumbre donde se evaluará que

tan parecidos son los factores de emisiones que se utilizaron con los del proceso evaluado. Es decir, se evalúa la incertidumbre al utilizar factores de emisión reportados por otras empresas u organizaciones y aplicarlos en el presente proceso de gasificación de biomasa. Por último se realiza el reporte del inventario de emisiones y se generan las recomendaciones y observaciones necesarias para disminuir los GEI (Ranganathan *et al.,* 2011).



**Figura 1.6** Etapas para la construcción de un inventario de emisiones respecto al Protodoclo de gases de efecto invernadero: Estándar de conteo y reporteo para productos 2011.

La importancia de la huella de carbono de los procesos industriales reside en el gran impacto que este sector tiene sobre el cambio climático. En el año 2007 el sector industrial fue responsable del 40% de las emisiones de GEI referente al uso de energéticos a nivel mundial. Esto representó una emisión mundiales anuales de 7.6x10<sup>9</sup> ton CO<sub>2eq</sub> de emisiones directas y 3.9x10<sup>9</sup> ton CO<sub>2eq</sub> de emisiones indirectas provenientes de la producción de electricidad, equivalente 2 veces las emisiones totales anuales de los Estados Unidos (IEA,

2010). En el caso de la industria de reciclaje de papel, se requiere un gran consumo de gas natural durante el secado del papel y para elevar la temperatura de calderas. El consumo parcial o total de gas natural en estos procesos puede sustituirse por el uso de un gas de síntesis de la gasificación de sus residuos. Roddy, (2013) reporta que los procesos de gasificación de residuos biomásicos tienen un gran impacto en la reducción de emisiones de GEI debido a que en caso de que los desechos no sean utilizados, estos tendrán que enviarse a relleno sanitario lo cual descompondrá la biomasa lentamente en metano que llegará eventualmente a la atmósfera y generará mayor calentamiento global.

#### 1.5 Optimización multi-objetivo

El mundo real se encuentra lleno de problemas que requieren ser optimizados considerando dos o más criterios simultáneamente. Normalmente estos criterios o funciones objetivo son estudiadas de manera independiente y optimizadas, sin embargo la soluciones propuestas pueden llegar a estar en conflicto. En el caso de la gasificación es conocido que a altas temperaturas se produce un biogás con mayor poder calorífico, lo que aumentar la eficiencia exergética del gas, sin embargo el operar un reactor a una mayor temperatura aumenta la huella de carbono del proceso. Para conciliar estas dos funciones, es necesario utilizar un técnica de optimización multi-objetivo. La optimización multi-objetivo es la optimización simultanea de dos o más funciones con la finalidad de encontrar un vector optimo y en caso de ser posible, un punto óptimo global (Shorbagy *et al.*, 2011). La optimización de un solo objetivo utiliza

universos con un número de dimensiones dadas por las variables de búsqueda y las variables de respuesta. Sin embargo en una optimización multi-objetivo las dimensiones del universo están dadas por cada una de las funciones objetivo. Es decir, si se optimizarán dos funciones de manera simultánea, se trabajará con un universo tridimensional y los ejes X, y Y representarán cada uno al valor de una función objetivo (Figura 1.7). Dentro de estos esquemas se puede buscar la solución óptima del sistema. A la familia de soluciones que componen el vector óptimo se le conoce como óptimo de Pareto, que es un sub grupo del universo conformado por soluciones no dominadas, es decir que no existe otro punto con mejor valor en ambas funciones objetivo. Dentro del vector óptimo de Pareto se localizan las soluciones individuales de cada función objetivo (fi) (Sawaragi et al., 1985). En algunos casos se puede encontrar una solución óptima global, la cual se puede definir como un punto donde los valores de todas las funciones objetivo son los mejores. Es común que la solución óptima global no exista y se requiera construir el punto óptimo ideal como referencia para aplicar distintas técnicas de optimización. El óptimo ideal está construido con los valores óptimos de cada función objetivo individual y este punto suele no ser físicamente alcanzable. Igualmente si se toman los peores valores para cada función objetivo que se encuentran en el conjunto de los óptimos individuales se puede construir el nadir, el cual ayuda a disminuir el espacio de búsqueda en algunas técnicas de optimización, como se verá más adelante (Caramia y Dell'Olmo, 2008). La Figura 1.8 muestra un ejemplo para la construcción de un óptimo ideal y nadir para la minimización simultánea de tres funciones objetivo.


**Figura 1.7** Diagrama de conceptos básicos en la optimización multi-objetivo. Sistema para la optimización (minimización) simultánea de 2 funciones.



**Figura 1.8** Construcción de vector óptimo ideal y del vector Nadir para la minimización simultánea de 3 funciones objetivo ( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ ) utilizando los vectores óptimos particulares ( $f_1^*$ ,  $f_2^*$ ,  $f_3^*$ ) de un sistema donde se minimizan 3 funciones.

Existen distintos métodos para la evaluación de los puntos que conforman la solución de Pareto. A estos métodos se les denomina Tomadores de Decisión (*Desition Makers*) y el óptimo encontrado puede variar de un método a otro.

El método más sencillo es el Método de Criterio Global, donde se evalúa la distancia entre un punto de referencia y el punto evaluado (Miettinen, 1995). En este método, todas las funciones objetivo tienen la misma importancia. Usualmente se toma como punto de referencia la solución ideal del sistema e intenta acercarse lo más posible a esta. El método de criterio global puede verse de igual manera como un cálculo de error en la respuesta, y el intento de minimizar este error. El método tiene la limitante de que las funciones objetivo deben tener magnitudes similares, de lo contrario la solución será dominada por la función objetivo que utilice magnitudes más altas. Una forma de evitar esto, es normalizando los valores de las funciones objetivo dentro del espacio de búsqueda.

Otro método para la selección de un punto óptimo es el uso de lógica difusa (Sakwa, 2002). Pasa el uso de esta técnica se declara una función de evaluación para cada posible solución. Esta función puede tener valores que van desde 0 hasta 1, donde 1 representa el valor buscado. En el caso de la optimización multi-objetivo se declara el óptimo ideal como 1, y el Nadir como 0. El área que se encuentra dentro del cuadro conformado por el óptimo ideal, los óptimos individuales y el Nadir, tienen un valor superior a 0. Todo el espacio fuera de este cuadro, se le asigna un valor igual a 0. Este método ayuda a

descartar de manera rápida y gran área de búsqueda, lo cual suele ser de ayuda cuando se trabaja con un gran número de funciones objetivo.

Tanto el método de criterio global como el de lógica difusa serán utilizados y comparados en la presente tesis para la optimización multi-objetivo de la exergía y huella de carbono de la gasificación de biomasa.

#### **1.6** Método de optimización de enjambre de partículas

La optimización por enjambre de partículas (PSO) es un método heurístico caracterizado por contar con algoritmos sencillos de escribir y poderosos durante la exploración y explotación del sistema (Mikki y Kishk, 2008). Los sistemas heurísticos son estrategias de búsqueda en el espacio solución respuesta, por lo cual facilita el trabajar con sistemas complejos y no lineales.

El PSO es un método relativamente reciente desarrollado por Kennedy y Eberhart en 1995. Este fue inspirado en los macro-organismos como las parvadas de aves o los enjambres de abejas, los cuales se puede pensar que tienen un conocimiento individual y otro colectivo que los ayudan a realizar una mejor búsqueda de alimento. El PSO consta de una serie de partículas o buscadores que constan de 2 parámetros principales: posición y velocidad. Estos parámetros se van ajustando con cada iteración respecto al conocimiento individual de la partícula y el conocimiento del enjambre. Igualmente cada partícula cuenta con una memoria que contiene la posición donde ha tenido su mejor resultado individual, es decir su óptimo individual. Por último, el sistema

completo tiene un espacio de memoria donde registra la posición donde alguna partícula haya tenido el mejor resultado hasta el momento, es decir el óptimo global (Figura 1.9) (Mikki y Kishk, 2008).





La Ecuación 1.5 describe la posición de la partícula i en la iteración k+1 (Shorbagy *et al.*, 2011). Es decir, la posición de cada partícula está dada por su última posición más su velocidad. La ausencia de la multiplicación de la velocidad por una variable que representa el tiempo es debido a que los cambios de tiempo de una iteración a otra son discretos y siempre iguales a 1. La Ecuación 1.6 describe la velocidad de la partícula i (Shorbagy *et al.*, 2011). La velocidad está influenciada por tres términos. El primer término representa la inercia y está dada por la velocidad que tenía la partícula en la última iteración. El segundo término está dado por la influencia del óptimo individual (memoria

de la partícula). Este término es la diferencia de la posición actual respecto a la posición óptima individual multiplicada por una variable  $c_1$  y una variable rand<sub>1</sub> con valores aleatorios entre 0 y 1. La variable c1 tiene un valor inicial de 2 y va decreciendo conforme las iteraciones avanzan, lo cual aumenta la explotación y disminuye la exploración, resultando en una convergencia más rápida. La variable aleatoria ayuda a agregar ruido en la dirección y magnitud de la velocidad, por lo que aumenta la calidad de la exploración, sin embargo esto prolonga el tiempo de convergencia. El tercer término en la ecuación de la velocidad es la influencia del óptimo global (memoria del enjambre). Este valor está dado por la diferencia entre la posición actual de la partícula y la posición del óptimo global multiplicada por la variable c<sub>2</sub> y la variable aleatoria rand<sub>2</sub>. La variable c<sub>2</sub> igualmente comienza con un valor de 2 y debe ir disminuyendo, sin embargo esta debe disminuir en menor velocidad que c<sub>1</sub>, lo cual representa que aumenta la confianza en la inteligencia del enjambre que en el de la partícula conforme los ciclos avanzan y el sistema ha explorado el espacio solución. La variable rand<sub>2</sub> tiene valores aleatorios entre 0 y 1, agregando ruido a la trayectoria de búsqueda y aumentando la calidad de la exploración, sin embargo la semilla de las variables rand<sub>1</sub> y rand<sub>2</sub> deben ser distintas para asegurar la aleatoriedad.

$$x_{k+1}^i = x_k^i + v_{k+1}^i$$
(1.5)

Velocidad de la  $\begin{array}{c} \text{Velocidad de la} \\ \text{partícula en tiempo} \\ k+1 \end{array} \rightarrow \quad \boldsymbol{v}_{k+1}^{i} = \boldsymbol{v}_{k}^{i} + c_{1} rand_{1} (p_{k}^{i} - x_{k}^{i}) + c_{2} rand_{2} (p_{k}^{g} - x_{k}^{i}) \\ \end{array}$ Influencia de la Influencia del Inercia memoria de la enjambre (Optimo global) partícula (Optimo personal) (1.6)

El PSO contiene ciertas restricciones para asegurar que el método converja (Mikki y Kishk, 2008). La primera es declarar una velocidad máxima. Esto ayuda a que las partículas que están muy alejadas del óptimo, se aceleren tanto que en cada ciclo sobrepasen la posición óptima y no lleguen a la convergencia. Esta velocidad máxima se representa como un porcentaje del rango de búsqueda de las variables independientes de la función objetivo, frecuentemente teniendo valores del 20% del rango de búsqueda. Es decir, las partículas solamente están permitidas desplazarse un máximo de un quinto del área de búsqueda por cada ciclo, para reevaluarse y ajustar su trayectoria en el siguiente ciclo. Igualmente se define un número de ciclos máximo o un criterio que detenga la búsqueda. Este criterio es una variación mínima con la que tienen que cumplir los óptimos individuales de las partículas con respecto a los del óptimo global. Además se delimita el espacio de búsqueda respecto a las variables que se estarán modificando con cada ciclo. Por último se define un tipo de interacción de las partículas con la frontera del espacio solución.

Las fronteras del espacio solución son principalmente de dos tipos: rígidas o flexibles (Shenheng y Rahmat-Samii, 2007). En la primera, es imposible que las partículas se salgan de las fronteras delimitadas, mientras que en la segunda sí tienen permitido hacerlo. Para realizar una frontera rígida se puede definir que una vez que la partícula intenta salirse del espacio de búsqueda tenga una colisión inelástica, una colisión elástica o que reaparezca por el otro lado del sistema. Una vez definido el tipo de interacción, ya no puede ser cambiado o combinado con los otros tipos. Cada tipo de frontera afectará el tiempo de convergencia según el sistema analizado. Por ejemplo, las colisiones inelásticas promueven la convergencia cuando el óptimo se encuentra cerca una frontera. Se determina el tipo de frontera a utilizar dependiendo del origen de la funciones objetivo. En el caso en el que las funciones posean un origen empírico y se desconozca su valor fuera de las fronteras, se recomienda utilizar fronteras rígidas, de lo contrario es preferente utilizar fronteras flexibles. Igualmente, se debe considerar la complejidad de programación que requiera cada tipo de interacción entre las fronteras y las partículas.

El PSO presenta las ventajas de tener pocos parámetros para ajustar en comparación con otros algoritmos genéticos. Además, el proceso es totalmente transparente durante el proceso de optimización y sus algoritmos son relativamente sencillos de programar (Hassan *et al.*, 2004). La limitante del PSO es que, por ser un método heurístico, no garantiza la optimización. Sin embargo, el método tiene la capacidad de converger en un punto cercano al óptimo, proveyendo de una solución con valor práctica. Es decir, puede darse la posibilidad que el óptimo encontrado sea un óptimo local en vez del global. Esta posibilidad es disminuida con el uso de las variables aleatorias en la velocidad, las cuales promueven que la exploración sea de mejor calidad.

# 1.7 Antecedentes

#### 1.7.1 Gasificación de residuos de la industria del reciclaje de papel

Durante los últimos 15 años se han publicado en promedio 1,040 artículos científicos por año sobre gasificación de biomasa, sin embargo solamente se han encontrado 6 artículos referentes a la gasificación de los residuos de la industria de reciclaje de papel, mostrando un área de oportunidad para profundizar en el tema. La Tabla 1.2 muestra las investigaciones sobre gasificación de residuos del reciclaje de papel, donde se puede observar que los lodos de papel son el principal residuo utilizado durante la gasificación. Las temperaturas de operación se encuentran en un rango de 500 a 1100 °C, operando principalmente con aire el cual es alimentado en cantidades muy diferentes. Sin embargo, Mohammed *et al.*, (2010) y Cordiner *et al.*, (2012) proponen en su estado del arte de la gasificación de biomasa el operar bajo razones equivalentes (ER) de 0.2 a 0.4.

#### Tabla 1.2

	-	-	-		-	-
Materia	Presión	Temperatura	Ovidanta	Flujo de	Objetive	Deferencia
Prima	(atm)	(°C)	Oxidante	Oxidante	Objetivo	Referencia
Lodos de	- 1	625 850	Airo		Diseño de un gasificador de cama fluidizada y	Cordiner et
papel	1	025-650	Alle	ER. 0.2-0.4	cálculo de las condiciones de operación con CFD.	al., (2012)
Lodos de	1	600.000	Airo		Estudio del efecto de la temperatura y la catálisis	Chiang et
papel	el 1 000-900		Alle	ER. 0.5	con CaO en el rendimiento energético	al., (2011)
Lodos de	1	100 1100	Airo	100 ml/min	Estudio cinético y termogravimétrico de la	Liu <i>et al.,</i>
papel	1	100-1100	Alle	100 111711111	gasificación y combustión con aire	(2010)
Panel v				2 5 4 0	Composición y randimiento del gas de síntesis	Ahmed y
Papery	1	800-1000	$CO_2$	2 540	Composición y rendimiento del gas de sintesis	Gupta,
carton	cartón			ml/min	producido en la gasificación con $CO_2$	(2009)
Lodo de	1	850	Airo	11 310	Evaluación de 10 distintas biomasa para la	Drift et al.,
papel	T	850	Aire	ml/min	producción de energía en un gasificador industrial	(2001)
Lodo de	1	E00.000	Airo		Evaluación del producto gaseoso como biogás y del	Fredrick et
papel	T	500-900	Aire	ER. 0.330	sólido como componente del cemento Portland.	al., (1996)

Condiciones de operación para la gasificación de residuos de la industria de reciclaje de papel reportados en literatura.

Cordiner et al., (2012) realizaron el diseño de un sistema para la gasificación de un residuo de la industria papelera. Este diseño y análisis se realizó a escala laboratorio y después a escala industrial con una capacidad de generación eléctrica de 85kW eléctricos. Los investigadores se apoyaron principalmente en técnicas de análisis dinámico de fluidos (CFD) para graficar en 2 dimensiones el perfil de temperaturas del reactor. En esta investigación se concluyó que el tratamiento de la biomasa (limpieza y secado) son cruciales para obtener una buena descomposición termoquímica. La producción de energía eléctrica fue optimizada variando tres factores en una simulación del proceso por CFD: altura del lecho del reactor, dimensiones del reactor y temperatura de operación. El prototipo fue construido con los resultados de la optimización el cual tuvo un lecho de 2m de altura, 0.26m de diámetro interno y una temperatura de 1173 K. El biogás generado tuvo un poder calorífico inferior de 2.7 MJ/m<sup>3</sup>, el cual es considerablemente inferior al promedio (7.9 MJ/m<sup>3</sup>) para el biogás producido por gasificación de biomasa (Promedio calculado de Tabla 1.3). Los autores dejaron fuera del alcance de la investigación el análisis de la exergía y el impacto ambiental del proceso de gasificación.

Chiang *et al.*, (2011) reportaron el efecto de un catalizador mineral (CaO) en la eficiencia energética de la gasificación de lodos de papel. El catalizador utilizado fue óxido de calcio en un gasificador operando entre 600 y 900 °C. La investigación demostró que aumentando la temperatura se incrementa el poder calorífico inferior (LHV) del biogás generado de 10.6 a 21.1 MJ/m<sup>3</sup>. Igualmente se muestra que el CaO aumenta el rango del poder calorífico inferior del biogás

obtenido a distintas temperaturas. El LHV con CaO fue de 13.04 a 21.52 MJ/m<sup>3</sup>. El presente proceso supera el poder calorífico promedio (7.9 MJ/m<sup>3</sup>) del biogás producido por la gasificación de biomasa sin catalizador (Promedio calculado de Tabla 1.3) debido a que el uso de CaO logró producir un biogás con una concentración de hasta 36.6% mol de H<sub>2</sub>. De igual manera, en esta investigación se han excluido la exergía y el impacto ambiental del proceso.

Liu *et al.*, (2010) muestran el análisis cinético y termogravimétrico de las reacciones de gasificación y combustión del lodo de papel. Se utilizó un micro reactor para realizar este estudio. Los autores encontraron que la combustión del papel varia su energía de activación de 2.33 a 5.50 MJ/m<sup>3</sup> conforme se aumenta la concentración de oxígeno en el reactor. Se encontraron 3 curvas de descomposición principales en la termogravimetría. Esta publicación se concentra mayormente en el estudio de la cinética de la reacción, lo cual puede permitir la modelación de la gasificación, sin embargo se ha dejado a un lado la optimización del proceso.

Ahmed y Gupta, (2009) realizaron la gasificación de papel tipo cartón utilizando dióxido de carbono como agente oxidante. La gasificación se llevó a cabo de manera experimental a 800, 900 y 1000°C. El gas de síntesis producido contenía principalmente hidrógeno (~15%mol), monóxido de carbono (~30%mol) y dióxido de carbono (~55%mol). La primera etapa de la gasificación fue dominada por una pirólisis y después de los 900°C se presentó la gasificación del carbón vegetal.

Drift *et al.*, (2001) probaron 10 biomasas distintas en un gasificador de cama fluidizada de 500 kW térmicos. Entre la biomasa utilizada se encuentra el lodo de la industria de papel. El poder calorífico del biogás producido del lodo de papel fue de 4.51 MJ/m<sup>3</sup>. Se identificó como problemas de operación a escala industrial el alto contenido de humedad de la biomasa y la aglomeración de la materia prima.

Frederick et al., (1996) publicaron la gasificación de biomasa del lodo desechado por la industria del papel. Este lodo fue gasificado con aire a escala banco y a escala industrial en un rango de temperatura de 500 a 900°C. Además se caracterizó la ceniza de la gasificación con la intensión de evaluar su potencial uso como materia prima en la producción de cemento Portland. Los investigadores encontraron más de 42% de humedad en el lodo, por lo que lo clasifican como un combustible pobre debido a que el agua en el biogás disminuye su poder calorífico. Sin embargo, su temperatura de flama adiabática es de 1550°C por lo que se concluye que puede sostener una combustión o gasificación (Temperatura de flama adiabática: temperatura resultante de una combustión completa que ocurre sin que se produzca un trabajo o haya transferencia de calor fuera del sistema). El biogás producido contenía una concentración de 17.1% H<sub>2</sub> y 5.4% CO. La ceniza se mostró con una baja concentración de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $Fe_2O_3$  por lo que no cumple con los requerimientos necesarios para adicionarse al cemento Portland y posiblemente requiera ser tratado como un residuo del proceso. El poder calorífico inferior del biogás generado fue de 2.64 MJ/m<sup>3</sup>, el cual es inferior al promedio del biogás

generado por gasificación. Esto se debió al alto porcentaje de humedad de la biomasa. Por último, se calculó la eficiencia térmica del sistema, la cual fue de 69.8%. El estudio dejó fuera de su alcance la cuantificación de la eficiencia exergéticas y las emisiones de gases de efecto invernadero.

La Tabla 1.3 muestra el poder calorífico y la composición del biogás producido por la gasificación de distintas biomasas. El más alto poder calorífico fue reportado para el licor negro seco con 16 MJ/m<sup>3</sup> (Demirbas, 2002) debido a su alto contenido de lignina. El lodo de papel varia de entre 2.7 hasta 11.0 MJ/m<sup>3</sup> (Chiang *et al.*,2011) ya que está compuesto principalmente de celulosa. La mayor producción de hidrógeno es generada por las maderas y el licor negro.

Biomasa	Poder calorífico	Condiciones de operación	H <sub>2</sub> % vol	CH <sub>4</sub>	CO % vol	CO <sub>2</sub>	HCO's	H₂O % vol	N <sub>2</sub>	Referencia
Madera de <i>Eucalyptus</i> (15.8% humedad)	4.80 MJ/m <sup>3</sup>	870 °C, 1.36 atm	18.87	0.11	23.66	8.29		4.85	44.22	
Madera (11% humedad), diseñado para biomasa	4.80 MJ/m <sup>3</sup>	826 °C, 1.75 atm	21.28	15.83	43.16	13.45	4.98		0.37	Craig, (1996)
Madera (11% humedad)	4.30 MJ/m <sup>3</sup>	830 °C , 31.3/20 atm	8.91	6.51	6.71	13.45	0.08	39.91	24.18	
Madera de demolición + lodos residuales de papel	4.51 MJ/m <sup>3</sup>	829°C	6.08	2.81	9.24	16.11	1.61	13.54	63.22	Drift, (2001)
Olmo Siberiano	11.35 MJ/m <sup>3</sup> 12.18 MJ/m <sup>3</sup> 12.64 MJ/m <sup>3</sup> 12.81 MJ/m <sup>3</sup> 12.60 MJ/m <sup>3</sup>	600 °C 625 °C 650°C 675°C 700°C	44.3 44.3 44.3 44.3 44.3	5.9 6.4 6.9 7.4 7.9	17.1 17.1 17.1 17.7 17.7	31.1 28.7 27.2 26.8 27.5				Demirbas, (2002)
Madera		740°C	0.019 <sup>ª</sup>	0.08 <sup>ª</sup>	0.33 <sup>ª</sup>	<b>0.5</b> ª	<b>0.12</b> <sup>a</sup>	<b>0.4</b> <sup>a</sup>		Kersten <i>et</i> <i>al.,</i> (2003)
Corteza de árboles	5.50 MJ/m <sup>3</sup>	presión compensada	9	3	17		1	8	47	Guascor de México, (2012)
		800 °C	4.0	2.0	11.0	17.7	1.4			
		900 °C	5.0	2.1	11.5	17.5	1.4			7hang et al.
Aserrín	Aserrín 1000 °C 9.4	1.6	12.1	17.5	0.6			(2010)		
		1100 °C	1100 °C 11.4 1.1 17.7 14.7 0.3		()					
		1200 °C	12.1	0.7	22.8	12.1	0			
Trozos de madera	13.00 MJ/kg	1200 °C	19 a 24	1 a 2	21 a 32	12 a 14			5 a 10	Pyromex AG (2012)

# Tabla 1.3

Gases energéticos obtenidos de la biomasa

Diamaga	De der selerifies	Condiciones de	Η <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	СО	CO <sub>2</sub>	HCO's	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Defenencia
Biomasa	Poder calorífico	operación	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	Referencia
		701 °C	36.5	_	24.4	36.6	2.5	_		
		802 °C	36.1	_	32.3	29.4	2.2	_		
	14.00 MJ/kg	902 °C	33.6		38.4	26.9	1.1			
		1002 °C	31.8	-	47.3	19.6	1.2	_		<b>.</b>
Licor negro seco		1102 °C	34.4	-	53.2	10.4	0.7	_		Demirbas,
		227 °C	3.8 <sup>b</sup>		50.1 <sup>b</sup>	33.4 <sup>b</sup>	11.5 <sup>b</sup>	- 		- (2002)
	16.00 MJ/kg	327 °C	<b>4.1</b> <sup>b</sup>	_	46.2 <sup>b</sup>	36.9 <sup>b</sup>	11.3 <sup>b</sup>			
		427 °C	4.3 <sup>b</sup>		38.0 <sup>b</sup>	45.5 <sup>b</sup>	10.8 <sup>b</sup>			
		527 °C	<b>4.6</b> <sup>b</sup>		25.4 <sup>b</sup>	53.6 <sup>b</sup>	12.5 <sup>b</sup>			
		402 °C	11.3	13.1	29	26.5				Demistra
		502 °C	14.1	12.7	40.8	19.9				
Precipitado de licor negro		502 °C <sup>c</sup>	31.7	8.5	18.7	30.1				Demirbas, (2002)
		602 °C	18.4	14.7	36.0	15.9				(2002)
		602 °C <sup>°</sup>	36.4	9.9	14.6	32.3				
Licor negro		950 °C / 32.6atm	30.6	1.1	29.7	14.9		22.1	0.2	Ekbom <i>et al.,</i> (2001)
		650 °C	21.9	0.2	7.5	11.8		16.7	41.0	
Licor negro	d	700 °C	21.4	0.1	8.4	11.0		17.3	40.9	
		750 °C	20.8	0.0	9.1	10.3		17.9	40.9	9.9 9.9 Naqvi, (2010) 1.1
	-	800 °C	20.2	0	9.8	9.7		18.5	40.9	
	5.00 MJ/kg	700 °C	12.8	1.1	2.9	12.9		37.3	32.1	
	4.30 MJ/kg	725 °C	13.0	1.3	2.8	10.8		35.1	35.5	
	8.00 MJ/m <sup>3</sup>	600 °C en dolomita	6.0	8.0	7.0	15.0	5.0			

# Tabla 1.3Gases energéticos obtenidos de la biomasa (Continuación 1)

Piomaca	Rodor colorífico	Condiciones de	ones de H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> CO CO <sub>2</sub> HCO's H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub>		Referencia					
DIOIIIdSd		operación	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	Referencia
	5.00 MJ/m <sup>3</sup>		12.8	1.4	2.9	12.9		37.3	32.1	Yan et al
Licor Negro	6.10 MJ/m <sup>3</sup>		13.0	1.3	2.8	10.8		35.1	36.5	(2010)
Lodos de nanel	2.30 MJ/m <sup>3</sup>	600 °C	3.7	3.9	3.9		Chiang	Chiang et al.,		
	11.00 MJ/m <sup>3</sup> 900 °C 19.3	23.0	8.5					(2011)		
Lodos de papel	2.70 MJ/m <sup>3</sup>	625-850 °C	3.0- 13.0	0.1- 0.8	7.0- 25.0	10.5- 12.7	0.5		43.0- 75.0	Cordiner <i>et</i> <i>al.,</i> (2012)
<b>-</b>	3.00 MJ/m <sup>3</sup>	600 °C en Sílica	5.0	4.0	5.0	13.0	2.0			Aznar <i>et al.,</i>
Polipropileno	8.00 MJ/m <sup>3</sup>	600 °C en dolomita	6.0	8.0	7.0	15.0	5.0			(2008)

# Tabla 1.3 Gases energéticos obtenidos de la biomasa (Continuación 2)

a: razón con respecto al oxígeno inyectados

b: pirolizado, % peso c: repetición con catalizador 3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

d: simulación

# 1.7.2 Análisis Exergético

La eficiencia exergética es una manera objetiva de evaluar un proceso de generación de energía. Este análisis es una herramienta que ayudar a encontrar las condiciones óptimas de gasificación de la biomasa para obtener la mayor energía útil del sistema. Actualmente son pocos los análisis exergéticos que se han realizado sobre la biomasa. La Tabla 1.4 muestra las eficiencias exergéticas encontradas en literatura, las cuales tienen un promedio de un 50.8% de eficiencia pero pueden alcanzar hasta un 65% como es el caso de la gasificación del combatible derivado de residuos y la gasificación de virutas de madera (Rao *et al.,* 2004). La gasificación operada a una temperatura igual o superior a 1000 °C tiene una eficiencia exergética alta, lo que sugiere que las altas temperaturas favorecen la eficiencia exergética, sin embargo operar a esa temperatura tan alta implica aumentar la huella de carbono del proceso.

# Tabla 1.4

Eficiencia exergética de la gasificación de distintas biomasas con aire u oxígeno puro.

Material carbonoso	Agente Oxidante	Presión (bar)	Temp. (°C)	ER (Fraccion)	Eficiencia Exergética (%)	Referencia
Aserrín	Oxígeno	1	1100	0.20	50	Zhang <i>et al. (</i> 2012)
Aserrín	Aire	5	900	0.11	24	Hosseini <i>et al.</i> (2012)
Virutas de madera	Aire	1	450	0.38	50	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Aserrín de pino	Aire	1	565	0.37	47	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Carcarilla de arroz	Aire	1	740	0.35	39	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Madera	Aire	7	610	а	58	Vitasari <i>et al.</i> (2011)
Desecho sólido municipal	Aire	7	610	а	46	Vitasari <i>et al.</i> (2011)
Lodo orgánico	Aire	7	610	а	57	Vitasari et al. (2011)

Combustible derivado de residuos	Aire	1	1000	0.35	65	Rao <i>et al.</i> (2004)
Virutas de madera	Aire	1	1000	0.36	65	Rao <i>et al.</i> (2004)
Paja carbonizada de soya	Aire	1	1000	0.35	58	Rao <i>et al.</i> (2004)

a. No disponible

Zhang *et al.*, (2012) compararon la eficiencia exergética y las pérdidas exergéticas de los procesos de gasificación de aserrín de madera utilizando aire y vapor. En esta publicación se muestra que la gasificación con aire tiene una eficiencia exergética de 48%, mientras que la de vapor es de 65%. Igualmente se encontró que el CO y el H<sub>2</sub> son las especies que contribuyen en mayor medida a la exergía disponible en el gas de síntesis.

Zhang et al., (2011) publicaron la comparación de la eficiencia exergética de 4 biomasas distintas: aserrín, virutas de madera, cascarilla de arroz y polipropileno. Las virutas de madera presentaron una mayor eficiencia exergética (50%) sobre la gasificación de aserrín y cascarilla de arroz. La cascarilla de arroz fue la que tuvo peor desempeño con una eficiencia máxima de 38%.

Vitasari et al., (2012) investigaron el efecto del nivel de humedad en la biomasa y la velocidad de alimentación de la biomasa sobre la eficiencia exergética de la gasificación de aserrín de madera. Los investigadores encontraron que la eficiencia exergética disminuía conforme aumentaba la humedad, sin embargo en un rango de humedad de 1 a 25%, la eficiencia exergética disminuía en solamente 1.5%.

Actualmente, la mayoría de los análisis exergéticos publicados de gasificación se centran a la descomposición de maderas por ser una de las biomasas más estudiadas. En los trabajos antes mencionados se utilizaron biomasas distintas a los residuos de la industria de reciclaje de papel y se dejó fuera del alcance tanto la optimización, como la evaluación ambiental de la gasificación.

#### 1.7.3 Inventario de emisiones

Man *et al.*, (2014) publicaron el impacto ambiental y tecno-económico de la gasificación de carbón mineral. En este estudio se comparó el desempeño de la simulación de un proceso con captura y sin captura de CO<sub>2</sub>. La captura de CO<sub>2</sub> demostró ser una opción viable para reducir la huella de carbono del proceso en un 33%, sin embargo el costo de producción del biogás aumentó de 0.3 a 0.43 USD/m<sup>3</sup>. Este estudio realizó un análisis de la huella de carbono de emisiones directas del proceso de gasificación, sin tomar en cuenta el ciclo de vida completo del biogás, lo que aumentaría la huella de carbono total al incluir las emisiones durante su combustión, traslado y almacenamiento.

Azadi *et al.*, (2014) realizaron el cálculo de huella de carbono de distintos procesos para la producción de biodiesel a partir de algas. La emisión de GEI para los distintos procesos fue la siguiente: 41 gCO<sub>2</sub>/MJ para la gasificación hidrotermal, 86 gCO<sub>2</sub>/MJ para la digestión anaeróbica, 109 gCO<sub>2</sub>/MJ para la gasificación con generación de energía eléctrica y 124 gCO<sub>2</sub>/MJ para la gasificación acoplada a Fisher-Tropsch. La gasificación hidrotérmica demostró

ser la de menor huella de carbono, mientras que la gasificación con Fisher-Tropsch emite la mayor cantidad de emisiones. Los investigadores argumentan que una gran parte del impacto ambiental se encuentra en el secado de las algas y proponen el secado solar como una posible forma de disminuir la huella de carbono.

Tola y Pettinau, (2014) publicaron la comparación de las emisiones de GEI generadas por las plantas generadoras de energía eléctrica que operan con la combustión de carbón mineral contra las que utilizan gasificación en Italia. Los procesos fueron realizados a través de una simulación en ASPEN con plantas generadoras de 1000 MW térmicos. La energía producida por la gasificación de carbón mineral emitió 770.1 gCO<sub>2</sub>/kWh, mientras que la combustión convencional emitió 789.0 gCO<sub>2</sub>/kWh. Los autores explican la similitud de las emisiones entre ambos procesos como un resultado de utilizar la misma materia prima (carbón mineral) y temperaturas de operación similares (1400°C). Sin embargo, la temperatura empleada es considerablemente más alta a la reportada por los autores previamente citados en la Tabla 4.1, por lo que se puede inferir que el gasificador no está operando en las condiciones óptimas y esto puede aumentar las emisiones de GEI suministrar mayor cantidad de energía de la que requiere el proceso. Además, se menciona el uso de un equipo criogénico para disminuir la cantidad de N<sub>2</sub> del aire y producir un gas oxidante con un 95% vol. de O<sub>2</sub>. Este proceso criogénico puede ser evitado al ingresar al gasificador aire troposférico, disminuyendo el consumo energético global del proceso aun cuando se aumente el contenido de N2 en el gas de

síntesis. Igualmente, es recomendable considerar el uso de biomasa de desecho como alternativa al carbón mineral, lo cual tiene un efecto de resumidero de carbono (*carbon sink*) al retirar un material emisor del ambiente.

El 6 de junio de 2012 el diario oficial de la nación publicó la Ley General de Cambio Climático para México (DOF, 2012). En dicho documento se mencionan entre los objetos de ley:

- Garantizar el derecho a un medio ambiente sano para todos los mexicanos.
- Regular las emisiones de GEI de acuerdo a la 2° Convención marco de Naciones Unidas sobre el cambio climático.
- Fomentar la educación, investigación y transferencia de tecnología e innovación en materia de adaptación y mitigación al cambio climático.
- Promover la transición hacia una economía competitiva, sustentable y baja en emisiones de GEI.

Además se creó el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático para coordinar los cambios necesarios y hacer cumplir la ley. Este organismo será encargado del Fondo para el Cambio Climático el cual proveerá los recursos económicos para alcanzar los objetivos antes mencionados.

Entre las obligaciones principales del sector industrial se encuentran el entregar un inventario de emisiones de GEI. Aquellos que fallen en entregar el inventario serán acreedores a una multa de 500 a 3000 salarios mínimos (aprox. \$33,000.00 a \$200,000.00 pesos mexicanos en el año 2014). Sin

embargo, aquellos que entreguen información falsa serán acreedores a una multa de 3000 a 10000 salarios mínimos (aprox. \$200,000.00 a \$673,000.00 pesos mexicanos en el año 2014). Actualmente no se ha emitido un reglamento para esta ley, ni se han asignados normas para el conteo de huella de carbono, pero la publicación de la ley sugiere que en un futuro cercano la huella de carbono en México no será un análisis complementario al proceso sino una obligación.

# 1.7.4 Optimización de la gasificación

La optimización por enjambre de partículas (PSO) es un método desarrollado en 1995 que en los últimos años se ha estado utilizando en muy distintas áreas, entre las que se pueden mencionar: procesamiento de señales, procesamiento de imágenes, biomedicina, etc (Poli, 2008). En este estudio, se aplicará sobre los sistemas de gasificación de biomasa. Hasta ahora, las investigaciones con optimización multi-objetivo reportadas para los sistemas de generación energética suelen abarcar 3 funciones objetivo: económica, exergética y ambiental. Sin embargo, estas 3 funciones son retrabajadas para desarrollar un modelo donde las respuestas de las funciones objetivo se reflejen de manera económica. Sin embargo, el impacto ambiental no siempre tiene un efecto proporcional sobre los costos que genera a la empresa que los emite.

Sayyaadi *et al.*, (2011) publicaron la optimización multi-objetivo exergética, exergoeconómica y ambiental de un sistema de cogeneración de energía. En este trabajo se utilizaron 3 funciones objetivo: la eficiencia

exergética, los costos de operación y los costos generados por contaminación ambiental. Este sistema de ecuaciones fue intentado resolver previamente por un sistema genético sin haber tenido éxito, sin embargo el PSO logró optimizar el sistema demostrando su potencial en este tipo de aplicaciones. La planta de cogeneración de 30 MW encontró su ideal en una eficiencia exergética de 52%, un costo de operación de 3274 USD/h y un costo por contaminación ambiental de 458 USD/h. Esta investigación no reportó resultados para gasificación de biomasa ni se optimizó la huella de carbono del proceso.

Ahmadi y Dincer, (2011) publicaron la optimización multi-objetivo termodinámica y exergoambiental de una turbina. Donde los autores definieron como exergoambiental como la combinación del análisis económico y termodinámico, en donde se toma en cuenta en concepto del costo monetario de la exergía en un proceso. En este trabajo se optimizaron de manera simultánea 2 funciones objetivo: la exergía y el costo económico del impacto ambiental. Los investigadores localizaron la frontera de Pareto del sistema utilizando un sistema genético para la búsqueda de soluciones no dominadas. Con este método se logró disminuir el 50.5% del costo del impacto ambiental de la turbina.

Brown *et al.*, (2009) optimizaron la exergía y los costos de operación e inversión de la gasificación de madera. En esta optimización se utilizaron los costos y la exergía como funciones objetivo, las cuales se optimizaron de manera simultánea. El análisis comparó la gasificación con aire y con vapor de agua. Se concluyó que la gasificación con vapor era más rentable con 2.1 €/W

eléctricos, mientras que la gasificación con aire representaba 3.1 €/W eléctricos. Las emisiones de carbono no fueron incluidas en este análisis.

Reche *et al.*, (2008) y Vera et al. (2010) presentaron un sistema de enjambre de partículas binario para decidir la ubicación de plantas generadoras de energía eléctrica que funcionen a base del uso de residuos forestales. En este estudio se consideró como objetivo de optimización la utilidad económica de la generación de energía, utilizando parámetros técnicos de operación como constricción de la búsqueda. Estas dos investigaciones demostraron la efectividad del PSO como un método para trabajar con número de ecuaciones donde se encuentras mezcladas ecuaciones lineales y no lineales. La optimización realizada en estas investigaciones fue de un solo objetivo.

Alfonso *et al.*, (2009) presentaron la metodología para definir la ubicación de una planta generadora de energía que utilice biomasa. Esta metodología propone primero optimizar de manera independiente la ubicación respecto a las carreteras y caminos de transporte de la biomasa disponibles. Posteriormente, se calculó el tamaño, eficiencia energética, características de la biomasa, huella de carbono de proceso, costos. Al haberse realizado la optimización de cada uno de estos objetivos de manera aislada se llegó a un punto óptimo por cada función objetivo. Los autores comentan que es decisión del usuario seleccionar una de estas respuestas en conflicto según sus intereses. En la publicación no se mencionó la optimización simultánea de objetivos, sino en serie lo cual requiere algoritmos más sencillos y fáciles de aplicar pero se disminuye la calidad de la exploración y explotación durante la optimización.

Las investigaciones actualmente se han concentrado en el estudio de la exergía en la gasificación de residuos de la industria maderera (aserrín y virutas de madera) y de papelera primaria (licor negro), sin embargo se ha encontrado una ausencia de investigaciones que aborden el análisis exergético de la gasificación de los residuos de la industria del reciclaje de papel. Además, se ha encontrado que el impacto ambiental en la optimización de los procesos de conversión termoquímica fue normalmente dejado fuera del alcance de las investigaciones o traducido a un efecto económico. Por dichas razones se puede decir que, no se encontró evidencia de la existencia de una publicación sobre la optimización exergética y disminución de huella de carbono de la gasificación de biomasa, ni de algún residuo de la industria de reciclaje de papel

#### 1.8 HIPÓTESIS

La optimización multi-objetivo por el método de enjambre de partículas permite encontrar las condiciones óptimas de operación de la gasificación de biomasa donde se maximice la eficiencia exergética del biogás y se minimicen las emisiones carbono.

# 1.9 OBJETIVOS Y METAS

# 1.9.1 Objetivo General

Encontrar las condiciones óptimas de operación de la gasificación de biomasa (Temperatura y tasa equivalente de oxígeno), maximizando la eficiencia exergética del biogás y minimizando la emisiones de GEI utilizando el método multi-objetivo de enjambre de partículas.

# 1.9.2 Objetivos específicos, metas y actividades

A continuación se muestran los objetivos específicos con sus respectivas

metas y actividades que se realizarón durante este proyecto.

# • Caracterizar un residuo de la industria de reciclaje de papel

- Conocer la composición del residuo
  - Realizar análisis elemental
  - Realizar análisis próximo
  - Medir poder calorífico superior
- Conocer el comportamiento térmico del residuo
  - Análisis termogravimétrico
  - Determinación del calor específico por calorimetría diferencial de barrido
- Gasificar un residuo de la industria de reciclaje de papel
  - Gasificación de residuo
    - Diseño del sistema de gasificación a escala laboratorio
    - Reacción a 5 temperaturas distintas
    - Reacción a 5 flujos de oxidante distintos
  - Análisis de productos
    - Balance de materia
    - Porcentaje de conversión producto a biogás
    - Composición del gas de síntesis por cromatografía de gases (GC)
    - Cálculo de poder calorífico del biogás

- Determinación de metales presentes en las cenizas por fluorescencia de rayos X.
- Análisis elemental de las cenizas
- Evaluar las distintas variantes del método de enjambre de partículas (PSO)
  - o Desarrollar un código computacional para el PSO
    - Desarrollar código para PSO sin variables aleatorias
    - Desarrollar código para PSO con variables aleatorias
  - Evaluación y comparación de la calidad de exploración y explotación del PSO con y sin variables aleatorias
    - Evaluación de los sistemas con una parábola simple en tres dimensiones
    - Evaluación de los sistemas con sistema con múltiples óptimos locales y un óptimo global
    - Comparación de exploración y explotación de los métodos

# • Optimizar la exergía y emisiones de GEI de manera independiente

- Optimización exergética del biogás
  - Cálculo de exergía del gas de síntesis
  - Cálculo de exergía de las cenizas
  - Cálculo de la exergía del carbón sin reaccionar
  - Cálculo de las pérdidas de exergía
  - Cálculo de la eficiencia exergética del proceso y biogás
  - Optimización de la eficiencia exergética por el método de enjambre de partículas
- o Optimización exergética de las emisiones de GEI
  - Análisis de ciclo de vida del producto
  - Cálculo de huella de carbono de materias primas y energía consumidas durante el proceso
  - Análisis de incertidumbre de la huella de carbono
  - Optimización de las emisiones de GEI por el método de enjambre de partículas

# • Optimizar de manera simultánea (multi-objetivo): la exergía y la huella de carbono

- Optimización multi-objetivo por PSO con método de criterio global
  - Desarrollar código computacional para el método multiobjetivo de criterio global
  - Búsqueda de óptimos globales.
  - Análisis de exploración y explotación por este método.
- Optimización multi-objetivo por PSO con método de lógica difusa
  - Desarrollar código computacional para el método multiobjetivo de lógica difusa
  - Búsqueda de óptimos globales.
  - Análisis de exploración y explotación por este método.

- Comparación de métodos multi-objetivo utilizados
  - Comparación en el punto óptimo encontrado
  - Comparación en velocidad de convergencia y calidad de respuesta

# 1.10 Aportación científica

Debido a que durante la investigación bibliográfica realizada en el presente trabajo, se encontró poca información referente a la gasificación de residuos de la industria de reciclaje de papel y sobre la aplicación de PSO en gasificación de biomasa, se consideran aportaciones científicas las siguiente:

- Caracterización química, térmica y termogravimétrica de los residuos de la industria de reciclaje de papel.
- Determinación cualitativa y cuantitativa de las especies químicas presentes en el biogás producido bajo distintas temperaturas y tasa equivalentes de oxígeno utilizando cromatografía de gases.
- Determinación de la eficiencia exergética de la gasificación de la biomasa a distintas temperaturas y tasa equivalentes de oxígeno.
- Determinación de la huella de carbono de la gasificación de la biomasa a distintas temperaturas y tasa equivalentes de oxígeno.
- Determinación de las condiciones óptimas de operación para maximizar la eficiencia exergética y minimizar la huella de carbono del proceso de gasificación.
- Evaluación del método de enjambre de partículas para resolver problemas multi-objetivos en el desarrollo de procesos sustentables.

# **CAPÍTULO 2**

# 2 METODOLOGÍA

La optimización del proceso de gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel comenzó por una caracterización de la muestra bajo estudio. Posteriormente se llevó a cabo la gasificación en el laboratorio de Ingeniería Química de la FCQ, UANL. Con estos resultados se procedió a realizar la optimización de la exergía y las emisiones de GEI de manera independiente aplicando el método de enjambre de partículas. Por último se llevó a cabo la optimización multi-objetivo de ambas funciones objetivo.

# 2.1 Muestra

La biomasa bajo estudio es un residuo celulósico de la industria del reciclaje de papel de la planta Cartoncillo de Zinc Nacional S.A. de C.V. ubicada en San Nicolás de los Garza Nuevo León. La muestra se colectó durante la fabricación del producto mayoritario de esta empresa (papel cartón tipo *Ivory*). El muestreo se realizó utilizando la técnica de cuarteamientos según la norma ASTM D75. El muestreo se tomó de la parte baja, media y alta del contenedor

donde se encontraba el residuo de papel. Esto ayuda tener una muestra representativa que no sea afectada por la densidad y tamaño de partícula. La Figura 2.1 muestra los pasos para llevar a cabo la técnica de cuarteamientos. La caracterización se realizó después de un secado a 60°C por 24 horas. Después del secado, la muestra fue pulverizada con un equipo eléctrico de cuchillas.





# 2.2 Caracterización de biomasa

La muestra fue caracterizada por un análisis próximo, análisis elemental, poder calorífico, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. La termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido se realizaron en atmósfera inerte ( $N_2$ ) y oxidante (aire seco), debido a que la gasificación sucede como un fenómeno intermedio entre la pirólisis y la combustión.

Se llevaron a cabo un análisis próximo y elemental de la muestra. El análisis próximo se realizó conforme a la norma ASTM D3172. Para el análisis elemental se utilizó un equipo Perkin Elmer 2400 (CHNOS) con el método ASTM D-5373. Con este análisis se determinó el porcentaje en peso de C, H, N y S de la muestra. El oxígeno fue calculado por diferencia utilizando la Ecuación 2.1.

$$\%0 = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%cenizas)$$
(2.1)

Se calculó la fórmula empírica de la biomasa para posteriormente determinar la concentración de aire en el gasificador. Utilizando la información obtenida en el análisis elemental y proponiendo la siguiente fórmula básica:  $C_xH_yO_z$  (Chang y Goldsby, 2012). Se decidió que la cantidad de carbones (x) habría de definirse como 6 debido a que la fórmula básica de la celulosa es -  $(C_6H_{10}O_5)$ -. Ya que se espera que el residuo sea altamente similar al papel, el cual está compuesto principalmente de celulosa, se tomaran los 6 carbones como base comparativa.

Por último, el poder calorífico de la biomasa fue determinado utilizando una bomba calorimétrica y el método ASTM D4809. Esta serie de análisis será esencial para el cálculo de huella de carbono y el cálculo de exergía de la biomasa analizada.

La calorimetría diferencial de barrido se realizó de acuerdo con el método ASTM D7426. Una masa de muestra seca de 1 miligramo se sometió a

calentamiento dinámico desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una rampa de 10°C/min. Se utilizó un TG-DSC marca TA Instruments modelo Q-600. Con el DSC se logró conocer la capacidad calorífica de la biomasa y sus flujos de entalpía conforme aumenta la temperatura. Esta información fue esencial para el cálculo de la exergía necesaria para llevar la biomasa de condiciones ambientales a las de gasificación.

Se realizaron dos tipos de experimentos para el análisis termogravimétrico (TG): atmósfera inerte  $(N_2)$  y atmósfera oxidante (aire). Ya que la gasificación toma lugar en un ambiente con el agente oxidante en una concentración inferior a la esteguiométrica, se ha considerado necesario conocer el perfil de descomposición de la muestra en ambas atmósferas. El análisis termogravimétrico se realizó bajo el método estándar para analizar la composición por termogravimetría ASTM E1131-03. Se utilizaron 5 mg de muestra seca con una rapidez de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. El análisis en atmósfera inerte se realizó con un flujo de nitrógeno con 100 ml/min, mientras que el análisis realizado en ambiente oxidante se realizó con un flujo de 100 ml/min de aire. Estos análisis mostraron el perfil de descomposición de la muestra conforme aumenta la temperatura y fue posible determinar la cantidad porcentual de volátiles. El TG además permitió seleccionar una temperatura de operación del gasificador experimental que asegure un descomposición mayor al 70% de la biomasa bajo estudio.

#### 2.3 Caracterización del biogás

Los componentes presentes en el biogás son de gran importancia en este proyecto, por dos motivos: a) definen la posibilidad de que el bioenergético pueda sustituir con mayor facilidad al petrogás, y por lo tanto es de mayor interés para la industria del reciclaje de papel y b) la composición modifica la eficiencia energética del proceso. El análisis del biogás se realizó en un cromatógrafo de gases HP modelo 5890 Serie II, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna marca Agilent Technologies modelo CARBON PLOT 113-3133 con 30m de largo x 0.32mm de diámetro interno, con helio a 20psig. como gas acarreador. El método de análisis fue el siguiente: a) temperatura inicial del horno de -80°C enfriado con nitrógeno líguido para poder mostrar señales de moléculas ligeras como  $N_2$  e  $H_2$ ; b) Isoterma por 3 min.; c) rampa de calentamiento: 25°C/min; d) Temperatura final de 250°C. Se inyectaron 100 µL de muestra, extraídos directamente de la bolsa Tedlar colocada a la salida del sistema de gasificación. Este método fue propuesto por la compañía Agilent Technologies, para la determinación y cuantificación de los componentes de un gas de refinería que igualmente posé los componentes principales de la gasificación, como: N2, H2, CH4, CO, CO2 e hidrocarburos ligeros (Vickers, 2000).

La composición cuantitativa del biogás se obtuvo por medio de una curva de calibración para cada componente del biogas, la cual fue construida a base de 4 tanques de gases estándar. Los gases se inyectaron por duplicado y se acoplaron a un sistema lineal, según lo propuesto por Havenga y Rohwer,

(1992) para la caracterización de los gases de un horno de coque con una composición similar a la del biogás de gasificación. La composición de los 4 tanques estándar utilizados para la calibración se muestran en la Tabla 2.1.

#### Tabla 2.1

Composición de los gases estándares reportada por el fabricante empleados en la calibración de GC empleados en el presente proyecto.

<b>№</b> 2 (% peso)	CO (% peso)	<b>CO<sub>2</sub></b> (% peso)	<b>H₂</b> (% peso)	CH₄ (% peso)	<b>O</b> 2 (% peso)	Fabricante
95.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	SIGMA- ALDRICH
69.5	7.0	15.0	0.0	4.5	4.0	SIGMA- ALDRICH
10.0	0.0	40.0	0.0	50.0	0.0	INFRA
60.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	INFRA

## 2.4 Caracterización de producto sólido (carbón vegetal y cenizas)

Durante la gasificación se genera un producto sólido compuesto principalmente de cenizas inorgánicas y carbón sin reaccionar. El producto sólido fue sometido a análisis elemental para determinar el contenido de carbono y fluorescencia de rayos X para determinar los metales. Estos metales pueden a formar parte del papel por su origen vegetal, proceso de elaboración o por el contenido de tintas. El análisis elemental se realizó con un equipo Perkin Elmer 2400 (CHNOS) con el método ASTM D-5373. La fluorescencia de rayos X se realizó en un equipo marca RIGAKU modelo SUPERMINI con un barrido desde 10 hasta 90° en 2 theta. La muestra pulverizada fue comprimida hasta formar una pastilla para realizar el análisis.

#### 2.5 Pruebas Experimentales

La gasificación se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor tubular de acero al carbón de 30 cm de largo y 5 cm de diámetro, variando la temperatura en un intervalo de 500 a 800°C y la ER de 0.05 a 0.3. La cantidad de biomasa seca alimentada fue de 2 g. El intervalo de temperatura se seleccionó de acuerdo con lo propuesto por Mohamed *et al.*, (2010) para la gasificación de biomasa, puesto que a temperaturas superiores a los 500°C se espera una degradación de la celulosa superior al 70%. El intervalo de ER fue definido conforme con lo sugerido por Návarez *et al.*, (1996) donde se observó que con una ER inferior a 0.1 se produce un fenómeno más parecido a la gasificación y a una ER superior a 0.3, la producción de dióxido de carbono es alta y se asemeja más a la combustión y el ER óptimo para materiales lignocelulósicos suele localizarse cerca de 0.2 (Návarez *et al.*, 1996).

La muestra fue secada en un horno a 60°C para disminuir su humedad sin degradar la biomasa. En una planta recicladora de papel, el secado puede realizarse utilizando calor residual de la planta para disminuir los costos de esta etapa. Posteriormente fue triturada y pulverizada en un equipo de cuchillas mecanizadas. Al pulverizar la muestra eliminó las interferencias ocasionadas por la resistencia de transferencia de calor y masa de la partícula, ya que estos fenómenos son despreciables en el proceso de gasificación para partículas con un diámetro equivalente inferior a 2 cm (Maa y Bailie, 1973).

Posteriormente, se ensambló el sistema de gasificación tal como se muestra en la Figura 2.2. El sistema cuenta con la capacidad de operar en

atmósfera de nitrógeno puro (>99% vol. N<sub>2</sub>) o de aire seco. Este flujo de gas es medido por un medidor de flujo que se encuentra a temperatura y presión ambiental y posteriormente el gas entra al reactor. El reactor se encuentra dentro de un horno y tiene un ducto con tapa para ingresar la biomasa una vez que el sistema se encuentra la temperatura de operación. Tanto el horno como el reactor están equipados con termopares de chromel. La salida del reactor se conecta a una trampa de enfriamiento a 0°C enfriada con agua y hielo para los gases condensables. Los gases no condensables producidos durante la gasificación son recolectados en bolsas Tedlar y analizados por cromatografía de gases.





El procedimiento seguido durante las pruebas experimentales puede observarse en la Figura 2.3. La experimentación inició precalentando el sistema hasta que la temperatura registrada en el reactor sea estable y concuerde con las condiciones de operación deseadas. El precalentamiento se realizó en atmósfera inerte de nitrógeno puro (>99% vol. N<sub>2</sub>) fluyendo a 100 mL/min. Una vez estabilizada la temperatura, se cierra por completo la válvula de acceso del nitrógeno y se abre la que permite fluir el aire de tal manera que se logre establecer la ER necesaria para esa prueba experimental. Después de abrir la válvula de aire, se ingresa la biomasa por el ducto del reactor con una sonda tipo pistón que evite el ingreso del aire atmosférico al reactor. Una vez ingresada la biomasa, tendrá lugar la gasificación y los gases pueden ser recolectados.

Pesar biomasa	Estabilización d	e condiciones de	e operación			
Montar reactor,	Enfriar trampa	Gasificación				
trampa de enfriamiento y bolsa Tedlar.	con agua con	Cerrar el N <sub>2</sub> y	Caracterización del biogás			
	horno e inertizar con 20mL/min de N <sub>2</sub> .	alimentar aire según el ER deseado. Insertar biomasa al reactor.	Colectar biogás	Colectar cenizas		
			a la salida del sistema con la bolsa Tedlar.	Apagar el horno y cerrar válvula de aire.		
			al GC.	Pesar reactor y trampa de enfriamiento.		
				Colectar cenizas.		

**Figura 2.3-** Procedimiento seguido en las pruebas experimentales de la gasificación de biomasa llevadas a cabo en el presente proyecto.

La Tabla 2.2 muestra las condiciones de experimentación a las que se llevó a cabo la gasificación. En estas condiciones se va variando la temperatura y la ER en combinaciones de bajo, medio y alto respecto a los intervalos experimentales, además de incluir puntos centrales para lograr observar inflexiones y tendencias en el sistema. Los experimentos fueron realizados por duplicado, por lo que se realizaron 26 pruebas efectivas.
#### Tabla 2.2

Combinaciones de temperatura y tasa equivalente de oxígeno empleadas durante la experimentación del presente proyecto.

Prueba	Temperatura	ER			
experimental	(°C)	(Fracción)			
1	500°C	0.1			
2	500°C	0.2			
3	500°C	0.3			
4	575 °C	0.15			
5	575 °C	0.25			
6	650 °C	0.1			
7	650 °C	0.2			
8	650 °C	0.3			
9	725 °C	0.15			
10	725 °C	0.25			
11	800°C	0.1			
12	800°C	0.2			
13	800°C	0.3			

Los resultados experimentales de la gasificación proporcionarán la información necesaria para cuantificar el rendimiento de los productos sólidos, líquidos y gaseosos, además de la composición del biogás a distintas temperaturas y ER. Estas variaciones afectarán la eficiencia exergética del biogás principalmente por los cambios en la exergía química del biogás. Las emisiones de GEI igualmente se modificaran conforme a la energía necesaria para llevar el sistema a condiciones de operación.

#### 2.6 Análisis exergético

Se realizó el análisis exergético para la gasificación de 2 g de biomasa utilizando aire como agente oxidante. Un análisis exergético brinda información de la energía útil disponible en los distintos productos generados durante la gasificación, así como de las entradas de exergía requeridas para que el proceso se lleve a cabo. Además se calcula la pérdida exergética del proceso. Tanto las corrientes exergéticas de entrada como de salida varían con respecto al cambio en las condiciones de operación, puesto que se requiere mayor cantidad de exergía para operar a una mayor temperatura o calentar más aire, los cuales a su vez afectarán la composición y proporción de los productos de gasificación y la irreversibilidad del proceso (exergía destruida) (Dincer y Rosen, 2007).

El ambiente de referencia fue aire troposférico a 30°C y 1 atm. El intervalo de operación para la temperatura fue de 500 a 800°C y la ER de 0.1 a 0.3. La Ecuación 2.2 muestra el balance básico de exergía para la gasificación de biomasa. Balances similares han sido planteados para otros sistemas de gasificación por Ptasinski *et al., (*2007) y Hosseini *et al., (*2012). La exergía cinética y potencial de cada factor será despreciada debido a que en la producción de combustibles esta es muy baja comparada con la exergía física y química (Dincer *et al., 2007*). Es decir, durante la gasificación de biomasa, los componentes principales son la exergía física a temperaturas de opearción y química de cada una de las corrientes (Levenspiel, 1997).

$$Ex_{biomasa} + Ex_{Aire} + Ex_{calor} = Ex_{biogás} + Ex_{sólido} + Ex_{líquido} + Ex_{destruida}$$
(2.2)

La exergía física de la biomasa en condiciones ambientales es despreciable debido a que se asume que térmicamente está en equilibrio con el ambiente al no ser llevada aun a temperaturas de gasificación, sin embargo la exergía química es considerable y requiere ser calculada con respecto a su composición elemental y poder calorífico (Zhang *et al.*, 2012). La exergía de la

biomasa es dependiente de la cantidad de biomasa disponible (m<sub>biomasa</sub>), su poder calorífico inferior (LHV<sub>biomasa</sub>), y las relaciones H/C, O/C y N/C (Szargut *et al.*, 1988), ver Ecuación 2.3. El poder calorífico inferior de la biomasa, puede ser calculado con una correlación empírica para biomasa a través del poder calorífico superior (HHV<sub>biomasa</sub>) que fue medido utilizando una bomba calorimétrica, ver Ecuación 2.4 (Kalinci *et al.*, 2010; Bilgen *et al.*, 2004).

$$Ex_{biomasa} = m_{biomasa} LHV_{biomasa} \left[ \frac{1.0440 + 0.0160(H/C) - 0.3493(O/C)(1 + 0.0531(H/C)) + 0.0493(N/C)}{1 - 0.4124(O/C)} \right]$$
(2.3)

 $HHV_{biomasa} = LHV_{biomasa} + 21.978H$ (2.4)

La exergía del agente oxidante, biogás, carbón y cenizas fueron calculadas con su componente físico (debido a que se encuentran a temperaturas de gasificación) y químico, ver Ecuación 2.5. Donde la exergía física está relacionada con la entalpía y entropía del proceso, mientras que la exergía química está relacionada con la exergía química estándar de cada compuesto químico que conforma esa corriente y su concentración, ver Ecuaciones 2.6 y 2.7. En las Ecuaciones 2.6 y 2.7, la cantidad de moles de cada especie presente en el biogás (*n*<sub>j</sub>) es dependiente de la temperatura y ER a la que se opera el gasificador, debido a que las condiciones de operación influencian la composición del producto gaseoso. Igualmente, la cantidad de carbón y cenizas son dependientes de la temperatura, según el termograma que será generado por medio de un TG (Ver Sección 2.2). La composición del biogás y cenizas serán determinados utilizando las pruebas experimentales de

gasificación y la caracterización de productos. El carbón será considerado grafito para fines prácticos, aun cuando se ha dejado fuera del alcance de este proyecto la cuantificación del porcentaje de grafito y carbón amorfo en la muestra. La Tabla 2.3 muestra los valores de la exergía química estándar de cada compuesto presente en el sistema. Estos valores fueron obtenidos y tabulados por distintos investigadores aplicando la metodología diseñada por Szargut, (2007), el cual representa el trabajo máximo que se puede obtener al hacer dicha substancia con el ambiente hasta llevarla a un estado muerto. Szargut considera en su metodología la energía libre de formación de la substancia analizada y la de las substancias que conforman el ambiente (normalmente aire troposférico y la corteza terrestre). La composición del biogás se midió por medio de la cromatografía de gases (cromatógrafo HP modelo 5890 Serie II con columna CARBON PLOT 113-3133) producidos durante la experimentación en laboratorio. Se consideró que el carbón se generó en las cantidades mostradas por el TG en atmósfera inerte, mientras que la cantidad de cenizas producidas fueron determinadas utilizando TG en atmósfera oxidante.

$$Ex_i = Ex_i^{fisico} + Ex_i^{químico}$$
(2.5)

$$Ex_{i}^{fisico} = \sum_{j} \left[ n_{j} \left( h_{j} - h_{j}^{0} \right) - T_{0} \left( s_{j} - s_{j}^{0} \right) \right]$$
(2.6)

$$Ex_{i}^{quimico} = \sum_{j} n_{j} \left( ex_{j}^{quimico} + RT_{0} ln \frac{n_{j}}{\sum n_{j}} \right)$$
(2.7)

donde: i= agente oxidante, biogás, carbón o cenizas j= especie química j

La entalpía de una especie representa el componente termoquímico de su entalpía y el desequilibrio que existe entre esta especie y el ambiente (Dincer et al., 2007). Esta diferencia de entalpía está dada por la integral de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura desde la temperatura ambiental hasta la de operación. ver Ecuación 2.8. La diferencia de entropía, la cual representa la irreversibilidad del proceso, es dependiente de la capacidad calorífica de la especie analizada, temperatura ambiental, temperatura de operación, presión ambiental y de operación (Dincer et al., 2007); ver Ecuación 2.9. En el presente estudio se consideró que el sistema de gasificación opera a presión atmosférica. Mohammed et al., (2010) mencionan en su artículo de análisis de literatura (review) que es aceptable aproximar la presión de operación a 1 atm en sistemas de gasificación que no contengan un sistema para su presurización, sin que esta aproximación genere un efecto considerable sobre la composición de los productos. Esta La Tabla 2.4 muestra los polinomios de los coeficientes de capacidades caloríficas de cada especie.

$$(h_j - h_j^0) = \int_{T_0}^T Cp_j \, dT$$
 (2.8)

$$(s_j - s_j^0) = \int_{T_0}^T \frac{c_{p_j}}{T} dT + R ln \frac{P}{P_0}$$
(2.9)

#### Tabla 2.3

Exergía química estándar de las especies involucradas en el presente sistema de gasificación de biomasa.

Especie	Exergía química estándar (kJ/kmol)	Referencia
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,000	Szargut, (2007)
CaO	127,300	Szargut, (2007)
C (Grafito)	410,260	Szargut, (2007)
CH <sub>4</sub>	831,650	Zhang et al., (2012)
СО	275,100	Zhang et al., (2012)
CO <sub>2</sub>	19,870	Zhang et al., (2012)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,400	Szargut, (2007)
H <sub>2</sub>	236,100	Zhang et al., (2012)
H₂O(g)	9,500	Zhang et al., (2012)
MgO	296,200	Szargut, (2007)
N <sub>2</sub>	720	Zhang et al., (2011)
Na₂O	59,100	Szargut, (2007)
<b>O</b> <sub>2</sub>	3,970	Zhang et al., (2012)
SiO <sub>2</sub>	8,200	Szargut, (2007)

#### Tabla 2.4

Coeficientes de capacidad calorífica de las especies involucradas en el presente sistema de gasificación de biomasa.

Especie	Capacidad Calorífica								
química	Ec. <sup>a</sup>	Temp	а	b	С	d	е	Unidades	Referencia
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	К	79.04	-	-	-	-	kJ/kmolK	Smith <i>et al</i> , (2001)
CaO	2	К	41.84	2.03x10 <sup>-2</sup>	-4.52x10 <sup>5</sup>	-	-	kJ/kmolK	Himmelblau, (1998)
Carbón (Grafito)	2	К	11.18	1.095x10 <sup>-2</sup>	-4.89x10 <sup>5</sup>	-	-	kJ/kmolK	Himmelblau, (1998)
CH₄	1	К	18.89	5.024x10 <sup>-2</sup>	1.27x10 <sup>-5</sup>	-1.1x10 <sup>-8</sup>	-	kJ/kmolK	Zhang <i>et al.</i> , (2012)
СО	1	К	28.16	1.675x10 <sup>-3</sup>	5.33x10 <sup>-6</sup>	-2.2x10 <sup>-9</sup>		kJ/kmolK	Zhang <i>et al.</i> , (2012)
CO <sub>2</sub>	1	К	22.26	5.981x10 <sup>-2</sup>	-3.50x10 <sup>-5</sup>	7.47x10 <sup>-9</sup>	-	kJ/kmolK	Zhang <i>et al.</i> , (2012)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	K	24.72	1.604x10 <sup>-2</sup>	-4.234x10 <sup>5</sup>	-	-	cal/molK	Perry y Green, (2006)
H <sub>2</sub>	1	К	29.11	-1.92x10 <sup>-3</sup>	4.00x10 <sup>-6</sup>	-8.7x10 <sup>-10</sup>	-	kJ/kmolK	Zhang <i>et al.</i> , (2012)
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	1	°C	33.46	6.88x10 <sup>-3</sup>	1.06x10 <sup>-5</sup>	-3.6x10 <sup>-9</sup>	-	kJ/kmol°C	Himmelblau, (1998)
MgO	2	K	10.86	1.197x10 <sup>-3</sup>	-2.087x10 <sup>5</sup>	-	-	cal/molK	Perry y Green, (2006)
Na₂O	3	К	104.6	9.909x10 <sup>-10</sup>	-6.022x10 <sup>-10</sup>	1.113x10 <sup>-10</sup>	2.362x10 <sup>-11</sup>	kJ/kmolK	Chase, (1998)
<b>O</b> <sub>2</sub>	1	К	25.48	1.52x10 <sup>-2</sup>	7.60x10 <sup>-6</sup>	-3.6x10 <sup>-9</sup>	-	kJ/kmolK	Zhang <i>et al.</i> , (2012)
SiO <sub>2</sub>	1	К	43.8	-	-	-	-	kJ/kmolK	Smith <i>et al</i> , (2001)

<sup>a</sup> Ecuación 1: Cp= a+bT+cT<sup>2</sup>+dT<sup>3</sup> Ecuación 2: Cp= a+bT+cT<sup>2</sup> Ecuación 3: Cp= a+bT+cT<sup>2</sup>+dT<sup>3</sup>+eT<sup>-2</sup>

La exergía del calor de proceso (Ex<sub>calor</sub>) es el trabajo mínimo necesario para poder llevar los reactivos hasta las condiciones de gasificación. Esta es una entrada de exergía y debido a que el proceso de cambio de condiciones genera entropía, se analiza desde un punto de vista similar a la máquina de Carnot a través de la Ecuación 2.10 (Sciubba y Wall, 2007). Donde el calor requerido para llevar la biomasa hasta las condiciones de operación será medido por calorimetría diferencial de barrido conforme a lo especificado en la sección 2.2.

$$Ex_{calor} = \int_{T_0}^T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q$$
(2.10)

La importancia del análisis exergético reside en poder evaluar de manera cuantitativa el potencial para generar energía útil y ubicar las condiciones de operación donde ésta se maximice. Dicho punto máximo no coincide necesariamente con las condiciones óptimas energéticas (Zhang *et al.*, 2011).

#### 2.7 Huella de carbono

El cálculo de las emisiones equivalentes se realizó conforme al Protocolo para gases de efecto invernadero: estándar de conteo y reporteo para productos 2011 v.3, (Ranganathan *et al.,* 2011). La confiabilidad del análisis realizado se evaluó por medio de un análisis de incertidumbre realizado sobre la información recolectada y el conteo de huella de carbono realizado. Este análisis provee de los parámetros para realizar comparaciones entre las emisiones de distintos productos de manera válida y objetiva. Como lo especifica el PGEI, existen 4 etapas básicas para la construcción de un

inventario de emisiones: a) definición de alcance del inventario, b) análisis de ciclo de vida, c) cálculo de huella de carbono, y d) análisis de incertidumbre, ver Figura 2.4.



**Figura 2.4** Etapas para la construcción de un inventario de emisiones según el PGEI.

El alcance del inventario se reporta en la Tabla 2.5 donde se especifica que se estudió la energía inerte en el biogás producido durante la gasificación. El flujo de referencia es una función del poder calorífico del biogás, es decir de su composición y por lo tanto de la temperatura y la ER en el gasificador. A las emisiones de GEI por unidad de energía que genera un combustible se les conoce como intensidad de carbono (Masters y Ela, 2008).

#### Tabla 2.5

Alcance del inventario de emisiones de la gasificación de biomasa.

Parámetro	Concepto	Definición			
Producto de	Producto por el cual se realiza	Biogás			
Unidad	Base cuantitativa de la	100 MJ térmicos			
Unidad de Análisis	Base cuantitativa para producto de estudio	1 kg de biogás			
Flujo de Referencia	Flujo de producto para satisfacer la unidad funcional	Variable según temperatura y ER del gasificador			
Productos Finales	Productos generados durante la gasificación	Biogás, carbón vegetal, cenizas			

El análisis de ciclo de vida se realizó sobre el biogás. El PGEI exige considerar 5 etapas principales: a) adquisición de materia prima, b) producción, c) distribución y almacenamiento, d) uso y e) fin de vida útil (Figura 2.5) (Ranganathan, 2011). En el caso específico de este proyecto, no existe una distribución ni almacenamiento ya que la planta recicladora de papel que genera el biogás lo consumirá *in situ*. Igualmente las etapas de uso y fin de vida útil deberán tomarse en cuenta como una misma debido a que la combustión del biogás engloba ambas de manera simultánea.



Figura 2.5 Etapas de ciclo de vida de un producto.

El cálculo de huella de carbono de cada entrada de material y de energía se realizó utilizando la Ecuación 2.11.

#### $Emisión \ de \ GEI = Unidad \ Consumida * Factor \ de \ Emisión$ (2.11)

Posteriormente, se realizó un análisis de incertidumbre del cálculo. Se evaluó la calidad de cada factor de emisión utilizado durante el cálculo de la huella de carbono. El criterio de evaluación utilizado fue el expuesto en el PGEI, donde cada factor se califica en base a la semejanza de tecnología, tiempo, geografía, nivel de completo, y precisión con respecto al proceso evaluado (Tablas 2.6 y 2.7). En caso de desconocer alguno de estos parámetros, se le

asigna el mayor grado de incertidumbre. Después de tener calificada la calidad del factor de emisión, se utilizó la Ecuación 2.12 para asignarle un intervalo de confianza de un 95%. En esta ecuación se incluye además un factor de incertidumbre básico, el cual es asignado según el tipo de proceso con respecto a lo que el protocolo de GEI sugiere. Por último, se realizó una propagación del parámetro de incertidumbre utilizando el método de expansión de series de Taylor para establecer un intervalo de confianza del 95% para la huella de carbono del producto final (Ecuación 2.13). El intervalo de confianza es asegurado a través de la aplicación de las Tablas 2.6 y 2.7 en la evaluación de los factores (Weidema y Wesnæs, 1996) y la aplicación de las Ecuaciones 2.12 y 2.13 que incluye un factor de incertidumbre básico ( $U_b$ ) calculado por Lloyd y Ries, (2007) a través de un exhaustivo estudio con datos industriales a nivel mundial.

#### Tabla 2.6

Criterios de evaluación de la calidad de los factores de emisión utilizados para el cálculo de huella de carbono (Ranganathan, 2011).

	PARÁMETRO									
EVALUACION	Tecnología	Tiempo	Geografía	Completo	Precisión					
Muy Bueno	Dato generado utilizando la misma tecnología	Dato con menos de 3 años de antigüedad	Dato de la misma zona	Dato que incluye todas las etapas relevantes del proceso durante un lapso de tiempo adecuado	Desviación estándar es menor de ±5%					
Bueno	Dato generado utilizando tecnología similar	Dato con menos de 6 años de antigüedad	Dato de una zona similar	Dato que incluye 50% de las etapas relevantes del proceso durante un lapso de tiempo adecuado	Desviación estándar es menor de ±20%					
Justo	Dato generado con tecnología distinta Dato con menos de 10 años de antigüedad		Dato de una zona diferente	Dato que incluye menos del 50% de las etapas relevantes del proceso y un lapso de tiempo adecuado	Desviación estándar es menor de ±50%					
Pobre	La tecnología es distinta Dato con más de 10 años de antigüedad		Dato de una zona desconocida	Dato que incluye menos del 50% de las etapas relevantes del proceso y un lapso de tiempo corto	Desviación estándar de >±50%					

#### Tabla 2.7

	Muy Bueno	Bueno	Justo	Pobre
Tecnología	1	1.2	1.5	2
Tiempo	1	1.1	1.2	1.5
Geografía	1	1.02	1.05	1.1
Completo	1	1.05	1.1	1.2
Precisión	1	1.1	1.2	1.5

Factor de incertidumbre asignado según la evaluación sobre cada parámetro (Ranganathan, 2011).

$$\sigma_g^2 = exp^{\sqrt{[\ln(U_1)]^2 + [\ln(U_2)]^2 + [\ln(U_3)]^2 + [\ln(U_4)]^2 + [\ln(U_5)]^2 + [\ln(U_b)]^2}}$$
(2.12)

 $(lnGDE_y)^2 = S_1^2(\ln GDE_1)^2 + S_2^2(\ln GDE_2)^2 + \dots + S_n^2(\ln GDE_n)^2$ (2.13)

# 2.8 Optimización multi-objetivo por el método de enjambre de partículas

La eficiencia exergética del biogás y las emisiones de GEI del biogás son los dos parámetros a optimizar en este trabajo mediante la variación de temperatura y ER con la finalidad de encontrar el punto que maximice la eficiencia del proceso y minimice el impacto ambiental del energético producido.

Mediante el método de enjambre de partículas se generó una optimización multi-objetivo sobre las funciones: eficiencia exergética del biogás y emisiones de GEI (ver Ecuaciones 2.14 y 2.15), en las que se debe recordar que la cantidad ( $m_i$ ) y composición ( $n_i$ ) del biogás son dependientes del *ER* y temperatura de operación (T). Así mismo, la cantidad de agente oxidante (aire) que entra al reactor es dependiente de la *ER*. El espacio de búsqueda fue limitado a un intervalo de temperatura de 500 a 800°C y una ER de 0.1 a 0.3.

$$\eta_{Ex} = \frac{Ex_{biogds}}{Ex_{biomasa} + Ex_{oxidante} + Ex_{calor}} = \frac{\left[\left(\sum m_i \int Cp_i dT - T_{\infty} \int \frac{Cp_i}{T} dT\right) + \left(\sum n_i \left(ex_i^{quim} + RT_{\infty} \ln\left(\frac{n_i}{\sum n_i}\right)\right)\right)\right]}{[Ex_{biomasa}] + \left[n_{aire}^{esteq} m_{bio} ER\left(\int Cp_{aire} dT - T_{\infty} \int \frac{Cp_{aire}}{T} dT\right) + \left(n_{aire}^{esteq} m_{bio} ER\left(ex_{aire}^{quim}\right)\right)\right] + \left[\int 1 - \frac{T_{\infty}}{T} \partial Q_{gasif}\right]}$$
(2.14)

$$GEI = GEI_{biomasa} + GEI_{secado} + GEI_{gasificación} + GEI_{calentar_aire} + GEI_{combustión}$$
(2.15)  
$$= [GEI_{biomasa}] + [GEI_{secado}] + \left[ m_{bio} \left( \int_{T_0}^{T_f} \partial Q_{gasif} dT \right) \right] + \left[ n_{aire}^{esteq} m_{bio} ER \left( \int_{T_0}^{T_f} CP_{aire} dT \right) GEI_{calent} \right] + \left[ \sum m_i GEI_i^{comb} \right]$$

Cada partícula puede considerarse como un explorador del espacio solución el cual se mantiene en comunicación con otras partículas para modificar su dirección de búsqueda. Las ecuaciones principales que rigen a la partícula son las Ecuaciones 2.16 y 2.17 que representan su posición y velocidad en un ciclo determinado. En otras palabras, las Ecuaciones 2.16 y 2.17 rigen la forma en la que va cambiando la temperatura y la ER durante la búsqueda del punto óptimo (Mikki y Ahmed, 2008). Durante la búsqueda hay dos parámetros que se registran: un óptimo individual de cada partícula y un óptimo global de todo el enjambre (el mejor de todos los óptimos individuales). Estos parámetros se actualizarán conforme avancen los ciclos y modificarán el vector velocidad de cada partícula, lo que genera dos tipos de aprendizaje: uno individual y otro colectivo, ver Figura 2.6. La Ecuación 2.17 presenta esta idea, donde el vector velocidad tiene tres componentes: a) la inercia de la partícula, b) la influencia de la memoria (óptimo individual) y c) la influencia del enjambre (óptimo global). La C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> poseen valores entre 0 y 1 los cuales irán disminuyendo de manera lineal conforme pasen los ciclos y representan factores de peso para la inercia, memoria e influencia del enjambre,

respectivamente. La disminución gradual de la velocidad ayuda a que la explotación de la búsqueda se incremente, pues se asume que después de varios ciclos las partículas se encontrarán más cerca del óptimo y por lo tanto es preferente que su velocidad sea menor para facilitar la convergencia (Mohammed et al., 2010). Aun cuando los factores  $C_1$  y  $C_2$  disminuyen de manera lineal, la disminución de  $C_1$  debe ser más rápida debido a que después de algunos ciclos es preferente dar mayor peso al conocimiento colectivo que se ha generado para que las partículas se vayan agrupando y convergiendo. Por último se tienen los rand que son variables aleatorias con diferente semilla. las cuales agregan variabilidad a el vector de velocidad para promover una mejor búsqueda y evitar el estancamiento de las partículas (Mohammed et al., 2010). En el presente proyecto se evaluó el método de enjambre de partículas con dos variantes: a) utilizando las variables aleatorias rand y b) sin utilizar las variables aleatorias. Esto permitirá realizar una comparación entre los sistemas y evaluar el efecto de la aleatoriedad.





**Figura 2.6** Efecto de la influencia del movimiento actual de una partícula, memoria de la partícula y del enjambre sobre la velocidad en un tiempo k+1.

Normalmente se recomienda empezar con un enjambre de 20 partículas con una posición inicial aleatoria dentro del espacio de búsqueda (Poli, 2008). Sin embargo, el número de partículas puede aumentarse o disminuirse. Un aumento de partículas ayuda a realizar una mejor exploración y es propicio con sistemas que comprenden grandes variaciones y múltiples óptimos locales. Sin embargo, esto requiere de mayores recursos computacionales. Una disminución en el tamaño del enjambre requiere de menores recursos computacionales pero puede disminuirá la calidad de la exploración.

En el presente trabajo se utilizó un enjambre de 20 partículas. Estas partículas se encuentran dentro de un espacio solución con fronteras rígidas las cuales restringen que las partículas salgan del espacio de búsqueda especificado con choques inelásticos, es decir no rebotan en las fronteras. Esta restricción se ha implementado debido a que se desconoce la composición del biogás generado fuera del intervalo de búsqueda. La velocidad máxima establecida para las partículas fue de 0.2 veces el rango de temperatura o ER

respectivamente. Esto se realizó para evitar que una partícula lejana al óptimo global se acelere tanto que la posición evaluada termine siendo siempre fuera del espacio de búsqueda. Se llevarán a cabo 100 ciclos (o cambios de posición). El factor de confianza en la memoria individual C<sub>1</sub> será disminuido en -0.0002 unidades/ciclo y la confianza en el enjambre C<sub>2</sub> se disminuirá en -0.0001 unidades/ciclo. Al disminuir más rápido el peso de la confianza individual comparado con la confianza en el enjambre se propone que conforme avanzan los ciclos, el enjambre va aprendiendo de la exploración del espacio de búsqueda y esto ayudará a la localización del punto óptimo en menos ciclos. Sin embargo, es importante que ambos factores de confianza disminuyan para que los cambios en posición sean cada vez menores y sea menos factible que las partículas terminen sobrepasando el punto óptimo.

Para llevar a cabo la optimización multi-objetivo se realizaron 3 corridas de PSO. Las primeras dos correspondieron a la optimización individual de la exergía y la intensidad de carbono respectivamente. La tercera corrida correspondió a la optimización de ambos objetivos de manera simultánea a través de un método de toma de decisión que evalúa cada respuesta para definir un óptimo multi-objetivo. En el presente proyecto se compararon dos métodos de toma de decisión: criterio global y lógica difusa multivalente.

El método de criterio global utiliza como referencia el punto óptimo ideal que es construido a base de la optimización individual de los objetivos (Shorbagy *et al.*, 2011). En este procedimiento se calcula la distancia de cada partícula con respecto al óptimo ideal utilizando la Ecuación 2.18. El PSO será programado para minimizar lo más posible la distancia de las partículas al

óptimo ideal variando la temperatura y el ER. Esta estrategia es similar a las estrategias de disminución del error generado por 2 factores.

$$distancia_i = \sqrt{(Ex_{ideal} - Ex_i)^2 + (GEI_{ideal} - GEI_i)^2}$$
(2.18)

El método de lógica difusa multivalente con enjambre de partículas evaluó el sistema multi-objetivo a través de una función de pertenencia, con un valor de (1,1) en el óptimo ideal y de (0,0) en el Nadir, disminuyendo de manera lineal entre uno y otro (Figura 2.7). A los valores con una pertenencia inferior al Nadir se les asigna un valor de 0. Esto ayuda a la convergencia puesto que las partículas inmediatamente tienden a acercarse al óptimo ideal y por lo tanto al óptimo multi-objetivo (Sayyaadi *et al.*, 2011).





#### 2.9 Disposición de Residuos

Durante la experimentación se generaron 3 tipos de residuos. El primero es el remanente de los residuos de la industria de papel que no se gasificó, el segundo es el gas de síntesis, y el tercero es el carbón con cenizas que se generó durante la gasificación. La Tabla 2.8 muestra el tipo de residuo y el

contenedor donde fue colocado.

#### Tabla 2.8

Lista de residuos generados y el colector donde fueron dispuestos.

Residuo	Tipo de residuo	Contenedor	
Residuo de la industria de papel sobrante	Combinaciones	Colector G	
(en caso de que exista)	orgánicas sólidas		
Gas do síntosis	Mezclas de gases	Capturar	
	orgánicos		
Carbón y conizas	Combinaciones		
	orgánicas sólidas	Colector G	

# **CAPÍTULO 3**

## 3 RESULTADOS

3.1 Caracterización de un residuo de la industria del reciclaje de papel para la evaluación de su potencial en un sistema de gasificación.

En el presente proyecto se experimentó con una biomasa de desecho similar al papel, sin embargo esta biomasa ha pasado por procesos físicos y térmicos que han cambiado su estructura, además de haber sido contaminado con tintas, tierras y aditivos del papel. Por esta razón se requiere realizar distintos análisis de caracterización que definan las propiedades y características de la muestra. La biomasa bajo estudio es un residuo celulósico de la industria del reciclaje de papel de la planta Cartoncillo de Zinc Nacional S.A. de C.V. ubicada en San Nicolás de los Garza, Nuevo León. La biomasa fue secada y posteriormente se le realizaron los siguientes análisis: análisis próximo, último, de poder calorífico, termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Dichos análisis se realizaron para medir las propiedades necesarias

para realizar el análisis exergético y de huella de carbono, así como definir las condiciones de operación del gasificador en la fase experimental en laboratorio. La Figura 3.1 muestra la serie de análisis de caracterización realizados y los objetivos por los que se realizó cada uno de ellos.



Figura 3.1 Batería de análisis de caracterización realizados sobre la biomasa bajo estudio y el objetivo de cada uno de ellos.

La Tabla 3.1 muestra el resultado de los análisis elemental, próximo y de poder calorífico superior comparados con los de biomasas similares publicados en literatura. El contenido de la humedad de la biomasa es de 50.78% peso, por lo que es necesario secarla parcial o totalmente antes de ingresarla al gasificador. De no pasar por un proceso de secado, el agua contenida en la biomasa demandaría 1,146 kJ/kg<sub>biomasa</sub> en el gasificador únicamente para proveer el calor necesario para el cambio de fase del agua, lo cual tendría un impacto negativo sobre la eficiencia exergética del proceso. Además, disminuiría el poder calorífico del biogás producido al aumentar su contenido de agua (Basú, 2010). Es recomendable utilizar calor residual de la planta resicladora de papel para llevar a cabo el secado de la biomasa para evitar el consumo de energéticos. Al utilizar calor residual o procesos con integración de calor (auto-térmicos), la exergía requerida para llevarlos a cabo no es contabilizada para evitar un doble conteo en el componente de la exergía física (entalpía y entropía) de los productos y los reactivos (Zhang et al., 2011). En casos distintos a este proyecto en donde se requiera un suministro externo de energía, esta exergía deberá ser incluida en el balance general. Una vez seca la biomasa, se encontró que cuenta con un 89.9% de volátiles, 7.35% de cenizas y 2.67% de carbón fijo. El alto contenido de volátiles muestra el potencial de conversión a biogás que posee la muestra. Chiang et al., (2011) reportaron valores similares para lodos de papel e igualmente se encontró similaridad en la caracterización del papel moneda gastado reportado por Vaezi et al., (2011) por ser una fibra tipo papel de desecho. El resultado del análisis elemental mostró que la biomasa bajo estudio contiene 40.74% C, 9.64% H, 41.85% O, 0.16% N y 0.26% S. Esta composición elemental es similar a la celulosa, excepto por la presencia de nitrógeno y azufre en la muestra los cuales pudieron haber llegado a través de aditivos al papel o tintas. Un 40% de carbono representa un porcentaje prometedor para la conversión de este material en hidrocarburos con un valor como combustibles. La relación atómica O:C de la muestra se encuentra por debajo del de la celulosa (Lu et al., 1999)

por lo que es una mejor opción para la producción de biocombustibles ya que un alto contenido de oxígeno promueve reacciones secundarias de oxidación durante la descomposición termoquímica, lo cual disminuye el poder calorífico del producto al generar mayor cantidad de compuestos oxigenados (Jones *et al.*, 2006). El bajo contenido de nitrógeno y azufre apuntan a la producción de un biogás que no contenga promotores de lluvia ácida u ozono troposférico después de su combustión. La composición elemental de la muestra ayuda a proponer la siguiente fórmula empírica para la biomasa: -(C<sub>6</sub>H<sub>16.92</sub>O<sub>4.63</sub>)-, la cual está basada en la proporción de la composición elemental de la biomasa y la cantidad de carbonos presentes en la celulosa (-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-) (Chang y Goldsby, 2012). Con la fórmula empírica de la biomasa bajo estudio, se propone la siguiente reacción balanceada de combustión para la determinación de la tasa equivalente de oxígeno de la gasificación de la biomasa (Ecuación 3.1).

$$C_6 H_{16,92} O_{4,63} + 8.415 O_2 \to 6CO_2 + 8.46H_2 O \tag{3.1}$$

El poder calorífico superior de la biomasa es de 16.07 MJ/kg<sub>biomasa seca</sub>. Este valor se asemeja al de la celulosa de 15.60 MJ/kg según Lu *et al.*, (1999). El valor del poder calorífico de las biomasas celulósicas es relativamente bajo comparado con los 52.23 MJ/kg del gas natural (GREET, 2010), por lo que no son un materiales con capacidad de operar por sí mismas como energéticos a través de la combustión directa. Esto refuerza la necesidad de un proceso termoquímico para su transformación en un biocombustible de mayor calidad como lo es el biogás que pueda ser aprovechado con mayor eficiencia por el ser humano. Se llevó a cabo una termogravimetría (TG) en ambiente inerte con nitrógeno y otra en ambiente oxidante (aire) tanto para la biomasa como para celulosa pura con fines comparativos. La Figura 3.2.a) muestra el análisis en nitrógeno y la b) muestra el análisis en aire. En ambas atmósferas se presentan una tendencia similar entre la celulosa y la biomasa estudiada.

### Tabla 3.1

Análisis elemental, próximo y de poder calorífico del residuo de la industria de reciclaje de papel estudiado y otros similares obtenidos de literatura.

Diamaga	Hum. <sup>a</sup>	Volátiles <sup>b</sup>	Cenizas <sup>b</sup>	C fijo <sup>b</sup>	Cp	H	0 <sup>b,c</sup>	N <sup>b</sup>	S <sup>b</sup>	H/C	O/C	N/C	ННV <sup>ь</sup>	Def
Biomasa -	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso	atom.	atom.	atom.	MJ/kg	Ref.
Biomasa bajo estudio	<b>50.78</b> <sup>d</sup>	89.89	7.35	2.67	40.74	9.64	41.85	0.16	0.26	2.84	0.77	0.003	16.07	Presente trabajo
Celulosa	3.12 <sup>d</sup>	96.88	0.00	3.12	43.44	6.8	49.56	0.00	0.20	1.88	0.86	0.000	15.60	Lu <i>et al.,</i> (1999)
Papel moneda	f	82.86	5.47	11.67	42.89	5.97	43.62	1.75	0.30	1.67	0.76	0.035	18.28	Vaezi <i>et</i> <i>al.,</i> (2012)
Lodos de papel	3.79 <sup>e</sup>	81.69	8.18	10.13	59.17	9.73	18.98	0.23	0.23	1.97	0.24	0.003	f	Chiang et al., (2011)
Lodo de papel	59.3 <sup>d</sup>	12.43	45.92	41.65	23.99	5.21	24.34	0.14	0.39	2.61	0.76	0.005	f	Liu <i>et al.,</i> (2010)
Lodo de papel	f	47.70	51.00	1.30	23.00	2.8	21.3	1.70	0.10	1.46	0.69	0.630	7.10	Vamvuka <i>et al.,</i> (2009)
Lodos de papel	9.00 <sup>e</sup>	72.00	17.00	11.00	38.70	5.38	38.7	f	f	1.67	0.75	f	14.29	Yaman <i>et</i> <i>al.,</i> (2000)
Molino de reciclado	f	n.r.	2.80	n.r.	48.40	6.6	41.3	0.50	0.20	1.64	0.64	0.009	20.60	Scott and Smith, (1995)

<sup>a</sup> Base humedad

<sup>b</sup> Base seca

<sup>c</sup> Oxígeno calculado por diferencia

<sup>d</sup> Biomasa con contenido de humedad como fue recibida.

<sup>e</sup> Biomasa con contenido de humedad después de pre-secado <sup>f</sup> No reportado



**Figura 3.2-** Análisis termogravimétricos de la muestra bajo estudio y de celulosa pura. Muestra utilizada de 5.0 mg ± 0.2 en polvo, 100 ml/min de gas acarreador y una rampa de 10°C/min.

- a) Termogravimetría en nitrógeno.
- b) Termogravimetría en aire.

Durante la termogravimetría en nitrógeno, la muestra bajo estudio presenta la primera etapa de descomposición hasta los 130°C de 6% peso debido a un proceso de secado. La segunda etapa de descomposición ocurre desde 200 hasta 370°C con un pendiente máxima a 333°C. Al final de la segunda etapa se ha volatilizado el 62% del peso inicial. La tercera etapa de descomposición toma lugar de 370°C hasta 540°C logrando un pérdida total de masa de 69%. La celulosa pura en atmósfera oxidante presenta las mismas 3 etapas de descomposición, sin embargo se alcanza una descomposición de un 81% peso debido a que este no está contaminado con especies inorgánicas presentes en el residuo de reciclaje de papel.

El análisis termogravimétrico en aire presenta tres curvas principales de descomposición. La primera se presenta hasta los 130 °C, ocasionada principalmente por el secado de la biomasa. La biomasa presentó un 8% de humedad. La segunda etapa de descomposción ocurre entre 200 y 370°C con una pérdida de masa de 64% e inmediatamente después se presenta la tercera etapa de descomposición terminando a 730°C. Durante la tercera etapa se alcanza una descomposición de hasta 92%. La celulosa pura alcanzó una descomposición de 98% debido a su ausencia de materiales inorgánicos. La discrepancia principal entre la termogravimetría en aire y nitrógeno se encuentra entre 380 y 730 °C donde ocurre principalmente las reacciones de oxidación del sólido y carbonización (Yang *et al.,* 2007). Esta etapa de oxidación se encuentra ausente en la atmósfera de nitrógeno debido a que en

ella se favorecen las reacciones de craqueo sobre las de oxidación por la ausencia de oxígeno en el medio gaseoso en el que se encuentra. Esto tiene un efecto igualmente sobre el nivel de descomposición alcanzado, donde la combustión volatiliza un mayor porcentaje de la biomasa al lograr convertir una el carbono presente en el carbón en CO<sub>2</sub>. El TG reveló que la descomposición de la biomasa corresponde a la de la celulosa contaminada con materiales inorgánicos que aumentan el contenido de cenizas producidas.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitió medir el flujo de calor durante el calentamiento de la biomasa en una atmósfera oxidante. Esto permitió que el equipo de medición calculara una función a la que llama calorífica a presión constante (Cp), sin embargo el nombramiento de esta propiedad no es del todo precisa. En el DSC se observa el calor sensible de la biomasa con el aumento de la temperatura, sin embargo la curva también incluye el calor de reacción (endotérmicos y exotérmicos) y el calor latente por cambios de fase (incluidos solidificación, licuefacción, evaporación, sublimación, cristalización y cambios de fase cristalina). Los calores de reacción y cambio de fase pueden distinguirse como picos del calor sensible, sin embargo de ser necesario separarlos se realiza una aproximación a través de una función lineal para asumir el calor sensible durante la reacción o cambio de fase. En el caso específico de este proyecto, la función de Cp combinada con el calor latente y de reacción es conveniente debido a que el análisis exergético incluirá estos fenómenos dentro del mismo término, y por lo tanto no deben ser incluidos

nuevamente como parámetros individuales a la hora de realizar el análisis de reacción para evitar un doble conteo.

La Figura 3.3 muestra DSC y el TG de la biomasa bajo estudio en una atmósfera oxidante (aire), la cual genera una combustión de la biomasa, la cual se asemeja a la gasificación en aire que es considerada una oxidación parcial. El estudio muestra que el fenómeno es endotérmico desde temperatura ambiental hasta 710°C, y exotérmico posteriormente. El primer pico endotérmico lo produce la evaporación del agua presente en la muestra al requerir calor debido al cambio de fase. Posteriormente, los dos picos endotérmicos coinciden con las etapas 2 y 3 de descomposición de la biomasa, donde la segunda es altamente endotérmica con un pico a 410°C. Las reacciones exotérmicas a temperaturas superiores a 710°C son principalmente ocasionadas por la calcinación de los sólidos y la oxidación de los compuestos inorgánicos. Esta oxidación con el aire genera que el oxígeno del gas acarreador permanezca en las cenizas en forma de óxidos y se observe en el termograma un leve aumento de la masa entre 710 y 1000°C debido al aumento en peso de las especies inorgánicas presentes en las cenizas al reaccionar con el oxígeno del el aire.

Posterior de la caracterización de la biomasa, se prosiguió con las pruebas experimentales de gasificación.



**Figura 3.3-** Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría de la biomasa bajo estudio. El DSC se realizó con 1mg de muestra en polvo, 100 ml/min de aire y una rampa de calentamiento de 10°C/min.

# 3.2 Gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel bajo distintas temperaturas y tasas equivalentes de oxígeno

La gasificación del residuo de papel se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 500 a 800 °C y tasa equivalente de oxígeno (ER) de 0.1 a 0.3. La Tabla 3.2 muestra el balance de materia general con la producción de gases, líquidos y cenizas, además de la composición molar del biogás generado. La mayor producción de biogás se alcanzó a 800°C y 0.3 de ER, sin embargo este fue un biogás rico en CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> bajando el poder calorífico del producto gaseoso. Esto se debió a que se debió inyectar mayor aire al reactor para

alcanzar un ER de 0.3, aumentando tanto el flujo de entrada de nitrógeno al sistema como el de oxígeno. Al haber mayor cantidad de oxígeno se favorecieron las reacciones de oxidación completas sobre las de craqueo y oxidación incompleta debido a que las primeras son más rápidas desde un punto de vista cinético. La alta volatilización de la biomasa se debió principalmente a la alta temperatura tal como se había mostrado en la termogravimetría de la muestra (Figura 3.2). En el experimento a 804°C y un ER de 0.1 se produjo menor cantidad de biogás que con un ER de 0.3 pero el producto fue de mayor calidad. A estas condiciones se encontró la mayor producción de H<sub>2</sub> (10.7% másico). La alta temperatura favoreció la producción de hidrógeno y la baja cantidad de aire disminuyó la cantidad de nitrógeno en el biogás, además de evitar que el hidrógeno reaccione con el oxígeno produciendo vapor de agua. Igualmente se produjeron bajo estas condiciones un 5.6% de metano y 13.6% de monóxido de carbono, por lo que se puede decir que el 30% del biogás son gases con un valor como combustibles. Estas condiciones de operación son de interés debido a que el hidrógeno es la especie producida con mayor aportación exergética química (236 kJ/mol [Szargut, 2007]). Aun así el 42% del biogás sigue siendo nitrógeno debido al uso de aire como agente oxidante. Esto puede ser reducido en caso que el sistema opere exclusivamente con oxígeno puro, sin embargo en caso de que se desee escalar este proceso a escala industrial se generaría un aumento de costos, mayor complejidad de operación y aumento en el riesgo de la seguridad del individual. En caso de escalamiento, se sugiere considerar la capacidad

tanto de los equipos disponibles y del personal para decidir si utilizar aire u

oxígeno puro.

#### Tabla 3.2

Rendimientos de la gasificación de residuo de papel y composición del biogás producido.

ER	Temp.	Gas	Líquidos	Sólido	H <sub>2</sub>	CH₄	CO2	СО	N <sub>2</sub>	
(fracc.)	(°C)		Fracción má	sica		Fracción molar				
0.10	509	0.60	0.15	0.25	0.000	0.002	0.121	0.021	0.856	
0.20	500	0.71	0.11	0.18	0.000	0.001	0.095	0.050	0.855	
0.30	507	0.76	0.09	0.15	0.000	0.001	0.040	0.018	0.941	
0.15	576	0.78	0.10	0.12	0.009	0.032	0.222	0.044	0.693	
0.25	579	0.74	0.11	0.15	0.000	0.011	0.188	0.048	0.753	
0.10	652	0.76	0.10	0.14	0.039	0.016	0.360	0.092	0.493	
0.20	649	0.81	0.09	0.11	0.015	0.019	0.344	0.077	0.545	
0.30	658	0.83	0.06	0.11	0.010	0.051	0.306	0.044	0.589	
0.15	726	0.83	0.07	0.10	0.042	0.072	0.395	0.241	0.250	
0.25	726	0.87	0.06	0.07	0.021	0.051	0.346	0.181	0.401	
0.10	804	0.87	0.04	0.10	0.107	0.056	0.289	0.128	0.421	
0.20	804	0.90	0.04	0.07	0.060	0.021	0.263	0.139	0.517	
0.30	800	0.91	0.03	0.07	0.034	0.004	0.248	0.090	0.624	

La Figura 3.4 representa la conversión de la biomasa sólida a biogás en líneas que representan isotermas. Conforme la temperatura aumenta, la curva de las isotermas disminuyen su tasa de cambio respecto al ER. De manera similar cuando la ER aumenta, las isotermas se van acercando entre ellas. Esto implica que si uno de las variables independientes (temperatura o ER) se mantiene alto (dentro del rango de experimentación), disminuye la sensibilidad de conversión a biogás respecto la otra variable independiente. Esta sensibilidad es exclusivamente sobre la volatilización de la biomasa, y no precisamente sobre la composición del biogás. Una alta temperatura durante la descomposición termoquímica asegura que la biomasa sea volatilizada, ya sea por combustión en caso de haber suficiente oxígeno o por crakeo térmico en caso de que este no sea suficiente, volatilizando el residuo de la industria de reciclaje de papel y generando un producto gaseoso con posible potencial como combustible. En el caso en el que se tenga una ER alta, se favorece la reacción de combustión de la biomasa promoviendo su conversión a dióxido de carbono y la conversión del hidrógeno en agua.

La Figura 3.5 muestra las isotermas de composición de hidrógeno en el biogás. El hidrógeno es el componente más valioso como energético en el biogás e igualmente valioso económicamente. Además, se ha mostrado que es el principal contribuyente de exergía en la gasificación de biomasa (Ptasinski *et al.,* 2007, Hosseinni *et al.,* 2012, Zhang *et al.,* 2012). Durante la experimentación no se produjo hidrógeno a una temperaturas inferior a 575°C. A 800°C se tiene la mayor producción de hidrógeno e igualmente la mayor sensibilidad con respecto a la variación en ER, sugiriendo una conversión del hidrógeno a agua conforme ingresa mayor cantidad de oxígeno al reactor. La misma tendencia y comportamiento de la producción de hidrógeno ha sido publicada por Reed y Das, (1988) para la gasificación de madera.



**Figura 3.4-** Isotermas de conversión del residuo de papel a biogás a distintas tasas equivalentes de oxígeno (ER).



Figura 3.5- lsotermas de composición del biogás a hidrógeno bajo distintas tasas equivalentes de oxígeno (ER).

Durante la experimentación, se detectó la presencia de etano y etileno. Estas especies se encontraron a una ER  $\leq 0.15$  y temperatura  $\geq 725^{\circ}$ C. El etano y etileno suelen ser producidos como parte del producto gaseoso de una pirólisis rápida de celulosa (Sorensen *et al.* 2008; Basú, 2009) (además de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), por lo que se puede inferir que a un ER de 0.15 e inferior se comienzan a traslapar los procesos de gasificación y de pirólisis para la biomasa estudiada. A este fenómeno se le llama pirólisis indirecta por gasificación y está reportada para temperaturas entre 700 y 800°C donde el vapor del aceite generado por la biomasa se craquea en fase gaseosa produciendo entre 1% y 5% de hidrocarburos (Reed y Das, 1988).

Havenga y Rohwer, (1992) confirman que el etano y etileno son identificables con columnas cromatográficas tipo Carbon Plot. En el presente proyecto se logró realizar el análisis cualitativo de estas especies con una columna similar (tipo CARBON PLOT), sin embargo el análisis cuantitativo se encuentra fuera de los alcances de este proyecto debido a que no se cuenta con estándares a distintas concentraciones de estos componentes, necesarios para desarrollar una curva de calibración.

El producto sólido de la gasificación fue analizado con un análisis elemental y una fluorescencia de rayos X con un equipo marca RIGAKU modelo SUPERMINI. El análisis elemental mostró que el 3.1% peso del sólido fue carbono, 0.5% hidrógeno, 0.3% nitrógeno y 2.9% azufre (Tabla 3.3). Esto implica que el 99.5%peso del carbono presente en la biomasa en su forma

original reaccionó y se convirtió en un producto gaseoso o líguido. Igualmente se encontró que el 77% peso del azufre cuantificado en el análisis elemental de la biomasa permaneció en las cenizas, por lo que se produjo un biogás con un bajo contenido de promotores de la lluvia ácida. El 93.3% peso del producto sólido son compuestos inorgánicos los cuales fueron cuantificados por fluorescencia de rayos X. La Figura 3.6 muestra la composición de los inorgánicos presentes en las cenizas de la gasificación. El 70% peso lo conforman los óxidos de silicio, calcio y aluminio. Incluyendo los óxidos de fierro, sodio, magnesio, azufre y cromo se llega a conformar el 98% peso de la muestra. La Tabla 3.4 muestra el posible origen de cada uno de estos óxidos. En general, se encontraron en la investigación bibliográfica 3 orígenes principales: contenido natural de la planta o biomasa, adquiridos durante el proceso de producción de papel y las tintas que contenía el papel antes de ser reciclado. Además se comparó la composición de las cenizas contra la composición exigida por el estándar ASTM C618-89a para utilizar un material calcinado como aditivo del cemento Portland. En esta norma se exige un contenido superior al 50% de la suma de los óxidos de aluminio, silicio y fierro. El sólido producido cuenta con un 53.7% de estos componentes, por lo que cumple con este requeirmiento. Además, se exige un contenido máximo de un 5% peso de óxido de azufre y la muestra analizada contó con un 3.4% por lo que también cumple con este requerimiento. El análisis del sólido demostró que tiene potencial como un producto con valor en el área de la producción cementera, evitando la necesidad de su disposición o confinamiento y

aumentando el potencial económico del proceso de gasificación del residuo de la industria de reciclaje del papel. Al generar solamente productos con valor, se anula la generación de residuos y aumenta la sustentabilidad del proceso.

#### Tabla 3.3

Análisis elemental del producto sólido de la gasificación de un residuo de la industria del papel.



**Figura 3.6-** Concentración de los analitos inorgánicos presentes en el producto sólido de la gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel. Composición obtenida por fluorescencia de rayos X.

## Tabla 3.4

Concentración de los analitos inorgánicos en las cenizas de gasificación con un posible origen y la evaluación del cumplimiento del estándar ASTM C618-89a para su uso en la producción de cemento Portland.

Formula	Nombre	% peso	Posible origen	Standard para cemento Portland <sup>a</sup>	Cumple con la norma?	Referencia
SiO <sub>2</sub>	Oxido de silicio	26.8	Planta, producción del papel	min 50% (Suma de Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sí	Dahlquist, (2013); Thayer, (1993)
CaO	Oxido de calcio	24.6	Planta, producción del papel	b.	b.	Thayer, (1993)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxido de aluminio	18.6	Tinta violeta, planta, proceso de producción del papel	min 50% (Suma de Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sí	Müller <i>et</i> <i>al.,</i> (2002); Thayer, (1993)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxido de fierro	8.36	Tinta roja, negra y amarilla; planta	min 50% (Suma de Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sí	Mayer y Dittmer, (1998); Müller et al.,(2002); Thayer, (1993)
Na <sub>2</sub> O	Oxido de sodio	5.79	Planta	b.	b.	Dahlquist, (2013); Thayer, (1993)
MgO	Oxido de magnesio	5.41	Planta, producción del papel	b.	b.	Thayer, (1993)
SO <sub>3</sub>	Oxido de azufre	3.43	Planta	5% Max.	Sí	Thayer, (1993)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxido de cromo	2.36	Tinta verde y amarilla, planta	b.	b.	Dahlquist, (2013); Mayer y Dittmer, (1998); Müller et al.,(2002)
TiO <sub>2</sub>	Oxido de titanio	1.27	Tinta blanca, producción del papel	b.	b.	с.
NiO	Oxido de níquel	1.11	Planta	b.	b.	Mayer y Dittmer, (1998); Thayer, (1993)
K <sub>2</sub> O	Oxido de potasio	0.62	Planta	b.	b.	Thayer, (1993)
$P_2O_5$	Oxido de fósforo	0.42	Planta	b.	b.	Thayer, (1993)
ZnO	Oxido de zinc	0.34	Tinta blanca y planta	b.	b.	Dahlquist, (2013); Mayer y Dittmer, (1998)
MnO	Oxido de manga- neso	0.27	Tinta violeta y planta	b.	b.	Dahlquist, (2013), Müller <i>et</i> <i>al.,</i> (2002)
-----	----------------------------	------	---	----	----	--
CI	Cloro	0.22	Planta, proceso de producción del papel	b.	b.	Dahlquist, (2013), Thayer, (1993)
BaO	Oxido de bario	0.14	С.	b.	b.	с.
CuO	Oxido de cobre	0.1	Tinta verde y azul	b.	b.	Müller <i>et</i> al.,(2002)

<sup>a.</sup> ASTM C618-89a, Especificación estándar para cenizas o material calcinado para uso como aditivo mineral en cemento Portland.

<sup>b.</sup> No especificado en la norma ASTM C618-89a.

<sup>c.</sup> Posible origen no disponible.

# 3.3 Evaluación del método de enjambre de partículas y desarrollo de código de software para su aplicación

Se construyó un código en Visual Basic for Applications que se ejecuta sobre una hoja de cálculo de Excel. Este programa permite modificar la función objetivo, área de búsqueda, velocidad máxima de las partículas, variables aleatorias (r<sub>1</sub> y r<sub>2</sub>) y factores de confianza (c<sub>1</sub> y c<sub>2</sub>) en el sistema. El programa desarrollado fue evaluado con dos funciones de prueba por separado. La primera fue una parábola en tres dimensiones y la segunda función de prueba es un sistema con 3 óptimos locales y 1 óptimo global.

Durante la evaluación de la parábola en tres dimensiones con un óptimo conocido en la coordenada (0,0) (Figura 3.7.A) se colocaron 20 partículas en un punto inicial aleatorio (Figura 3.7.B), las cuales realizaron su exploración del espacio de búsqueda sin influencia de las variables aleatorias, es decir  $r_1=r_2=1$  para todos los ciclos. Esto se realizó con la intensión de observar primero el

comportamiento de las partículas en un ambiente sencillo. La Figura 3.7 muestra el avance de la exploración a los 0, 3, 5 y 30 ciclos. Durante los primeros ciclos se promueve la exploración del espacio respuesta para que el enjambre comience a aprender del entorno en el que se encuentra y posteriormente se disminuye gradualmente la velocidad de las partículas para favorecer la explotación y facilitar la convergencia (Shorbagy et al., 2011). El sistema tardó 100 ciclos en converger en la coordenada (2x10<sup>-7</sup>, -8x10<sup>-8</sup>) lo que implica un error de <0.001%. Esto demuestra que el software de enjambre de partículas desarrollado es capaz de optimizar un sistema donde existe un solo punto óptimo de manera heurística. Sin embargo, la Figura 3.7.E muestra que se han quedado zonas en el espacio respuesta por donde las partículas nunca se desplazaron y por lo tanto el enjambre desconose los valores en dichas zonas, generando el riesgo de haber convergido en un óptimo local y no el óptimo global (Mikki y Kishk, 2008). Para evaluar el comportamiento de este método sobre sistemas con múltiples óptimos locales y un óptimo global se generó una segunda función objetivo de prueba, la cual será expuesta a continuación.



**Figura 3.7-** Optimización por el método de enjambre de partículas de una parábola en 3 dimensiones con un óptimo real en (0,0). El enjambre consta de 20 partículas sin uso de variables aleatorias.

- A) Función objetivo en 3 dimensiones.
- B) Enjambre en posición inicial (ciclo 0).
- C) Enjambre de partículas en el ciclo 3.
- D) Enjambre de partículas en el ciclo 5.
- E) Enjambre de partículas en el ciclo 30.

Se realizó la minimización de un polinomio de sexto orden para ambas variables independients que cuenta con 3 óptimos locales y un óptimo global en el espacio de búsqueda de -5≥x,y≥5 (Ecuación 3.1). Este polinomio evaluó el comportamiento del enjambre en presencia de varios óptimos locales.

 $z = f(x,y) = -0.0026x^{6} - 0.0979x^{5} + 0.2006x^{4} + 3.8715x^{3} + 0.3674x^{2} - 28.67x - 0.0017y^{6} - 0.0503y^{5} + 0.234y^{4} + 2.0771y^{3} - 1.9762y^{2} - 12.934y + 58.255$ (3.1)

La Figura 3.8.A muestra la función objetivo con un óptimo conocido en la coordenada (1.539, 1.664). Se decidió evaluar el enjambre de partículas de dos maneras: sin variables aleatorias y con variables aleatorias. En las Figuras 3.8.B y C, se puede observar que ambos enjambre convergen cerca del óptimo. Sin embargo, la calidad de la exploración realizada por el enjambre de partículas con variables aleatorias es superior debido a que se recorrió una mayor parte del espacio de búsqueda asegurando que el enjambre haya pasado por todos los óptimos locales pero convergiendo sólo en el óptimo global. En las Figuras 3.9.A y C se puede observar que las variables aleatorias afectan los valores de confianza, por lo que varió en cada ciclo el peso que tiene el conocimiento del enjambre y el de la memoria de cada partícula, aumentando el camino recorrido para que la partícula llegue al óptimo y permitiéndole explorar en mayor medida el espacio de búsqueda. En las Figuras 3.9 B y D se muestra que aun cuando el uso de las variables aleatorias aumenta la calidad de la exploración, la calidad de la explotación disminuye y el tiempo de convergencia aumenta. El sistema sin aleatoriedad convergió en 89 ciclos y tuvo un error de 0.004%, mientras que el sistema con aleatoriedad

convergió en 100 ciclos con un error de 0.313%. Aun cuando la error aumentó utilizando aleatoriedad en el enjambre, este puede ser considerado como bajo y aceptable para muchos usos ingenieriles y de producción industrial.



Figura 3.8- Optimización por el método de enjambre de partículas de una función con 3 óptimos locales y un óptimo global en (1.539,1.664). El enjambre consta de 20 partículas.

- A) Función objetivo en 3 dimensiones.
- B) Enjambre sin uso de variables aleatorias. Ciclo 100.
- C) Enjambre con uso de variables aleatorias. Ciclo 100.





 A) Factores de confianza para un enjambre de partículas sin variables aleatorias.

B) Valor de la función objetivo para cada partícula en cada ciclo sin utilizar variables aleatorias.

C) Factores de confianza para un enjambre de partículas con variables aleatorias.

D) Valor de la función objetivo para cada partícula en cada ciclo utilizando variables aleatorias.

#### 3.4 Optimización de la exergía de la gasificación de un residuo de la

#### industria del papel.

Se realizó un análisis exergético de la gasificación del residuo de la industria del reciclaje de papel con el objetivo de localizar las condiciones de

operación (Temperatura y ER) que optimicen la eficiencia exergética del biogás por medio del método de enjambre de partículas. Los intervalos de experimentación fue una temperatura de 500 a 800°C y ER de de 0.1 a 0.3. El análisis exergético permitió cuantificar la energía aprovechable en el proceso.

En la Tabla 3.5 se observa el resultado del análisis exergético. La mayor eficiencia exergética del proceso (43.8%) e igualmente la mayor eficiencia exergética del biogás (36.5%) se obtuvo a una temperatura de 800°C y un ER de 0.2. Estas condiciones de operación son igualmente las mismas donde se encontraron la producción de hidrógeno lo que contribuyó al aumento de la exergía en el biogás. Las mayores pérdidas exergéticas (82.1%) se encontraron a 800°C y un ER de 0.3 debido a que la alta cantidad de oxígeno generó mayormente dióxido de carbono y logró oxidar el hidrógeno en agua. La Figura 3.5 mostró a una alta temperatura (800°C), la producción de  $H_2$  presente una alta sensibilidad con respecto a la ER. Esto generó un biogás con un bajo contenido de componentes con un valor como combustible y aumentó la humedad del mismo, por lo que su exergía disminuyó. La oxidación igualmente afectó negativamente en la exergía de todos los experimentos donde se utilizó un ER alto (0.3), generando pérdidas superiores al 70% de la exergía a todas las temperaturas probadas.

## Tabla 3.5

Resultados del análisis exergético de la gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel a distintas temperaturas y tasas equivalentes de oxígeno (ER).

ER (fracc.)	Temp. (°C)	Eficiencia del proceso (%)	Eficiencia del biogás (%)	Eficiencia de las cenizas (%)	Eficiencia del carbón (%)	Eficiencia del líquido (%)	Eficiencia perdida (%)	Ex Biomasa (kJ)	Ex Calor proceso (kJ)	Ex Aire (kJ)	Ex Biogás (kJ)	Ex Ceniza (kJ)	Ex Carbón (kJ)	Ex Líquido (kJ)	Ex Perdida (kJ)
0.10	500	32.54	5.11	0.03	0.06	27.34	67.46	31.93	7.89	0.27	2.05	0.01	0.02	10.96	27.04
0.20	500	32.27	9.12	0.03	0.06	23.06	67.73	31.93	7.89	0.53	3.68	0.01	0.02	9.30	27.33
0.30	500	29.88	9.78	0.03	0.05	20.01	70.12	31.93	7.89	0.81	3.97	0.01	0.02	8.13	28.49
0.15	575	38.49	19.82	0.03	0.03	18.61	61.51	31.93	8.95	0.85	8.27	0.01	0.01	7.76	25.67
0.25	575	34.87	13.19	0.04	0.03	21.61	65.13	31.93	8.95	0.52	5.46	0.01	0.01	8.95	26.97
0.10	650	31.05	10.77	0.04	0.02	20.22	68.95	31.93	9.57	0.41	4.51	0.02	0.01	8.47	28.89
0.20	650	36.84	20.35	0.04	0.02	16.43	63.16	31.93	9.53	0.82	8.60	0.02	0.01	6.95	26.70
0.30	650	29.03	15.80	0.04	0.01	13.18	70.97	31.93	9.57	1.27	6.76	0.02	0.00	5.63	30.35
0.15	725	36.07	22.52	0.04	0.01	13.50	63.93	31.93	9.61	0.75	9.52	0.02	0.00	5.71	27.04
0.25	725	34.49	23.78	0.04	0.01	10.66	65.51	31.93	9.61	1.25	10.17	0.02	0.00	4.56	28.03
0.10	800	37.65	26.72	0.04	0.01	10.87	62.35	31.93	9.23	0.58	11.15	0.02	0.00	4.54	26.02
0.20	800	43.76	36.51	0.04	0.00	7.20	56.24	31.93	9.23	1.19	15.46	0.02	0.00	3.05	23.81
0.30	800	17.89	12.86	0.04	0.00	4.99	82.11	31.93	9.23	1.76	5.52	0.02	0.00	2.14	35.24

La exergía de las cenizas y el carbón producido fue despreciable, teniendo una eficiencia inferior al 0.1%. El motivo de su baja eficiencia exergética fue la baja producción de los mismos, ya que la biomasa se convirtió en su mayoría en biogás y en líquidos. Además, las cenizas y el carbón tienen un bajo poder calorífico por lo que no puede ser recuperada la exergía durante su combustión. Por último, los óxidos de las especies inorgánicas presentes en las cenizas son estables en la atmósfera a condiciones ambientales, por lo que su exergía química es pobre.

La Tabla 3.6 muestra la máxima eficiencia exergética del proceso de gasificación de distintas biomasas reportadas en la literatura. El promedio de la eficiencia exergética reportada es de 52%, con un mínimo de 24% reportado para aserrín (Hosseini *et al.*, 2012) y un máximo de 65% reportado para combustibles derivados de desecho y para virutas de madera (Rao *et al.*, 2004). La posible razón de que a Hosseini *et al.* hayan tenido una eficiencia baja comparado contra la demás literatura son las condiciones de operación de alta temperatura y baja tasa de oxígeno que favorecen mayormente una reacción de pirólisis rápida, generando una mayor cantidad de cantidad de productos líquidos y gases ricos en hidrocarburos ligeros pero pobre en hidrógeno diatómico. Rao *et al.* publicaron las eficiencias exergéticas más altas (65%) al gasificar aserrín y combustibles derivados de residuos a 1000°C y una ER de 0.35. Los investigadores reportaron una concentración de hidrógeno y de monóxido de carbono superiores al 16% y 20% molar, respectivamente por lo

que la exergía química del biogás se vio favorecida. La eficiencia de proceso del presente proyecto fue de 44% por lo que se encuentra ligeramente por debajo del promedio reportado por literatura. Sin embargo, el residuo del reciclaje de papel es un material con bajo costo para la industria papelera y con gran abundancia, por lo que se puede proponer como una solución específica para este sector industrial.

#### Tabla 3.6

Máxima eficiencia exergética de la gasificación de distintas biomasas reportadas en literatura.

Material carbonoso	Agente Oxidante	Presión (bar)	Temp. (°C)	<b>ER</b> (Fraccion)	Eficiencia Ex. del proceso (%)	Referencia
Residuo de papel	Aire	1	800	0.20	44	Presente trabajo
Aserrín	Oxígeno	1	1100	0.20	50	Zhang <i>et al.</i> (2012)
Aserrín	Aire	5	900	0.11	24	Hosseini <i>et al.</i> (2012)
Virutas de madera	Aire	1	450	0.38	50	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Aserrín de pino	Aire	1	565	0.37	47	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Carcarilla de arroz	Aire	1	740	0.35	39	Zhang <i>et al.</i> (2011)
Madera	Aire	7	610	а	58	Vitasari <i>et al.</i> (2011)
Desecho sólido municipal	Aire	7	610	а	46	Vitasari <i>et al.</i> (2011)
Lodo orgánico	Aire	7	610	а	57	Vitasari <i>et al.</i> (2011)
Combustible derivado de residuos	Aire	1	1000	0.35	65	Rao <i>et al.</i> (2004)
Virutas de madera	Aire	1	1000	0.36	65	Rao <i>et al.</i> (2004)
Paja carbonizada de soja	Aire	1	1000	0.35	58	Rao <i>et al.</i> (2004)

Aun cuando en la literatura se acostumbra a reportar la exergía del proceso, el objetivo de este proyecto es optimizar la eficiencia exergética del biogás. Esta eficiencia exergética del biogás no toma en cuenta la exergía presente en los productos sólidos y líquidos. La Figura 3.10.A muestra la eficiencia exergética del biogás a través de distintas isotermas y tasas equivalentes de oxígeno. La mayor eficiencia exergética del biogás fue de 36.5% y se localizó a 800°C y 0.2 de ER. Esta eficiencia está influenciada por dos factores: la cantidad de biogás producido y su composición, que a su vez, son influenciados por la temperatura de operación y la ER. En todas las isotermas se muestra que en general se obtuvo una mejor eficiencia a una ER de 0.2, es decir no muy bajo para favorecer la pirólisis, ni tan alto para favorecer la combustión. Se puede observar que a una ER de 0.2, la eficiencia exergética aumenta cuando la temperatura se incremente hasta llegar al límite operacional (800°C) con el que cuenta el reactor utilizando en la presente investigación, sin embargo la Figura 3.10 muestra la posibilidad de la existencia de mejores valores en la eficiencia exergética a temperaturas superiores a 800°C. Se recomienda realizar posterior experimentación a temperaturas superiores a 800°C las cuales por limitantes operacionales del equipo disponible no se lograron alcanzar. Debido a que Rao et al., (2004) encontraron la máxima eficiencia exergética para la gasificación de biomasa a 1000°C (sin tomar en cuenta las emisiones de GEI), sería de interés el llevar a cabo la gasificación de la biomasa bajo estudio a esas mismas condiciones. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que debido a que se tendrá un reactor a mayor temperatura,

las emisiones de GEI se incrementarán al requerir mayor cantidad de energía para la operación. La Figura 3.10.B muestra la interpolación en 3 dimensiones de los resultados experimentales y puede ser considerada como una de las funciones objetivo de la eficiencia exergética para la optimización.





A) lsotermas a distintas tasas equivalentes de oxígeno.

B) Interpolación en 3 dimensiones de la eficiencia exergética del biogás.

La Figura 3.11 muestra la optimización de la eficiencia exergética del biogás utilizando el método de enjambre de partículas con variables aleatorias. Esto se realizó a primera instancia utilizando solamente una función objetivo: la eficiencia exergética. El sistema convergió a los 34 ciclos. El punto de convergencia fue una eficiencia exergética de 37.2% a 800°C y un ER de 0.182. Este punto óptimo propone operar con un poco menos de aire comparado con el punto máximo encontrado en la experimentación (ER: 0.20). Este ajuste lo propone el enjambre basado en la variación de los gradientes de la eficiencia exegética para las variables independientes (ER y Temperatura). Estos

gradientes afectan la velocidad de las partículas en las dos dimensiones exploradas y por lo tanto su posición final. La Figura 3.11.A muestra la trayectoria de las 20 partículas en las que se puede apreciar como el gradiente de la temperatura influencia inmediatamente a toda la población indicándoles que aumenten su temperatura. Una vez alcanzada la temperatura máxima del área de búsqueda (800°C) chocan con la frontera rígida pero se continua optimizado la ER. La Figura 3.11.B muestra la variación de los factores de confianza los cuales se ven afectados por las variables aleatorias y por un factor de disminución conforme avanzan los ciclos. En la Figura 3.11.C se aprecia el valor de la función objetivo para cada una de las partículas. Conforme avanzan los ciclos, los cambios son menos drásticos y se alcanza la convergencia en el ciclo número 34, lo que demuestra que el método es eficaz para optimizar este tipo de sistemas exergéticos requiriendo pocos recursos computacionales.



**Figura 3.11-** Optimización de la eficiencia exergética del biogás de la gasificación de un residuo de la industria del reciclaje de papel por el método de enjambre de partículas con variables aleatorias. Se emplearon 20 partículas, un área de búsqueda de 500°C≤T≤800°C ;  $0.1 \le ER \le 0.3$ . Las fronteras del espacio de búsqueda son fijas.

- A) Trayectoria de las 20 partículas durante la optimización.
- B) Valor de los factores de confianza a través de los 100 ciclos.
- C) Valor de la función de respuesta para cada una de las partículas.

# 3.5 Optimización de las emisiones de GEI de la gasificación de un residuo de la industria del papel.

Se realizó un análisis de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) para la producción de biogás por medio de la gasificación de un residuo de la industria de reciclaje de papel. El análisis se realizó de tipo Cuna-a-tumba, el cual toma en cuenta las emisiones directas e indirectas durante la adquisición de los materiales, producción del biogás, uso del energético y fin de vida útil (WRI, 2011). El ciclo de vida completo se muestra en la Figura 3.12. En la primera fase de adquisición y acondicionamiento de la materia prima se tomó en cuenta el retirar del ambiente una biomasa que de otra manera emitiría GEI al ser enviado al relleno sanitario. Las principales emisiones de este tipo de biomasa se presentan cuando esta se descompone y se emite metano (NCASI, 2005). La fase de retirar biomasa del ambiente que potencialmente podría generar emisiones de GEI se considera un resumidero de carbono (carbon sink), por lo que su factor de emisión es negativo, representando el CO<sub>2en</sub> que se evitó emitir. El segundo proceso que se lleva a cabo es el secado de la biomasa, el cual requiere de un energético para poder calentar la materia prima y lograr evaporar el agua. Durante la producción del biogás existen dos procesos principales que requieren de un suministro de energía. El primero es el de la gasificación de la biomasa que implica elevar la temperatura de la biomasa hasta condiciones de operación y su descomposición termoquímica que puede ser afectado por reacciones endotérmicas o exotérmicas. La energía

requerida para llevar a cabo la gasificación fue medido en la calorimetría diferencial de barrido durante la caracterización. Además de la gasificación de la biomasa, se debe considerar la energía necesaria para calentar el aire que ingresa al reactor. La etapa de distribución y almacenamiento del biogás fue despreciable que ya que la producción del biogás se realiza en la planta de reciclaje donde se consume el energético de inmediato, por lo que no se requiere de almacenamiento. Las etapas de uso y final de vida útil se unen en la combustión del biogás el cual emitirá GEI. El unir estas dos etapas finales para la combustión de hidrocarburos ha sido igualmente reportado por Bustos *et al.,* (2014).



**Figura 3.12-** Ciclo de vida tipo Cuna a tumba de la producción de biogás por medio de la gasificación de un residuo de la industria de reciclaje de papel.

La Tabla 3.7 muestra las emisiones de GEI de la gasificación de la biomasa bajo estudio a distintas temperaturas y ER. El proceso de gasificación genera menores emisiones de GEI cuando el proceso se encuentra a baja temperatura y a una ER igualmente baja. Es decir, las condiciones con menor emisiones son a 500°C y un ER de 0.1, donde se producen 0.14 kg CO<sub>2eq</sub>, por cada kilogramo de biomasa procesado. Este comportamiento se debe a que se requiere menor energía para llegar a 500°C e igualmente se requiere calentar menos aire. Las mayores emisiones de GEI fueron de 0.72 kg CO<sub>2eq</sub>, por cada kilogramo de biomasa procesado y se presentaron a 725 °C y una ER de 0.25. Además de haber afectado la alta temperatura del proceso y la cantidad de aire inyectada al gasificador, influyó la composición del biogás en el que el principal combustible generado a estas condiciones es monóxido de carbono, mientras que el hidrógeno fue generado en una baja medida debido a su oxidación a agua por la alta ER.

Desde el punto de vista de las emisiones producidas por cada kilogramo de biomasa, se observó que las emisiones de GEI son reducidas al operar a bajas temperaturas y bajas ER. Sin embargo, al realizar el análisis considerando las emisiones para suministrar 100 MJ térmicos, se determinó que las menores emisiones (0.54 kg CO<sub>2eq</sub>.) se generan a 800°C y una ER de 0.1. La diferencia entre ambos análisis es que al extender el alcance a la satisfacción de una necesidad energética, el poder calorífico del biogás y su composición toman una gran impacto sobre sus emisiones por unidad

energética, es decir la intensidad de carbono del energético (Masters y Ela, 2008). El incluir un factor como el poder calorífico en el análisis, genera un resultado con una tendencia similar a la eficiencia exergética del biogás debido a que ambos son afectados por la composición del biogás producido. El biogás producido a 800°C y 0.1 ER emite un 90.5% menos emisiones que utilizar gas natural (IPCC, 2006), por lo que le proceso de gasificación debe ser considerado como una posible medida de mitigación del efecto de cambio climático aplicable a la industria papelera.

La Figura 3.13 presenta las emisiones de GEI por cada kilogramo de biomasa gasificado en el presente proyecto. Esta superficie representa la segunda función objetivo a optimizar (minimizar) en este estudio.



**Figura 3.13-** Emisiones de GEI por kilogramo de biomasa gasificada a distintas temperaturas y ER.

#### Tabla 3.7

Emisiones de gases de efecto invernadero de la gasificación de biomasa a distintas temperaturas y tasas equivalentes de oxígeno.

					Emisiones de CO <sub>2eq</sub>											
Condicio opera	Condiciones de Biomasa operación gasificada Producción de biogás		HV	Retirar S biomasa		Sec	Secado Proceso gasifica		so de ación	o de Calentar ación Aire		Combustión	Intensidad de Carbono	Emisiones para 100 MJ	Emisiones de la gasificaicón CO <sub>2eg</sub> /kg <sub>biomasa</sub>	
ER (fracc.)	Temp (°C)	kg	kg	MJ/kg biogas	kg seco	CO <sub>2eq</sub>	kJ	kg CO₂	kJ	kg CO₂	kJ	kg CO₂	kg CO <sub>2</sub>	kg/MJ	100 MJ	kgCO <sub>2</sub>
0.10	509	1.00	0.60	0.25	1.00	-0.40	4450	0.25	4359	0.24	233	0.01	0.07	0.55	54.65	0.14
0.20	500	1.00	0.72	0.45	1.00	-0.40	4450	0.25	4359	0.24	467	0.03	0.11	0.43	43.19	0.19
0.30	507	1.00	0.77	0.22	1.00	-0.40	4450	0.25	4359	0.24	707	0.04	0.05	0.68	68.26	0.15
0.15	579	1.00	0.78	13.88	1.00	-0.40	4450	0.25	4917	0.28	420	0.02	0.27	0.03	2.78	0.39
0.25	576	1.00	0.74	1.23	1.00	-0.40	4450	0.25	4917	0.28	684	0.04	0.20	0.26	25.84	0.32
0.10	652	1.00	0.76	37.56	1.00	-0.40	4450	0.25	5237	0.29	307	0.02	0.25	0.01	0.98	0.37
0.20	649	1.00	0.81	20.89	1.00	-0.40	4450	0.25	5215	0.29	618	0.03	0.32	0.02	2.22	0.46
0.30	658	1.00	0.84	17.77	1.00	-0.40	4450	0.25	5237	0.29	943	0.05	0.40	0.03	3.21	0.57
0.15	726	1.00	0.83	46.07	1.00	-0.40	4450	0.25	5258	0.29	531	0.03	0.56	0.02	1.53	0.70
0.25	726	1.00	0.87	31.09	1.00	-0.40	4450	0.25	5258	0.29	877	0.05	0.55	0.02	2.31	0.72
0.10	804	1.00	0.87	69.88	1.00	-0.40	4450	0.25	5061	0.28	387	0.02	0.24	0.01	0.54	0.38
0.20	804	1.00	0.90	55.32	1.00	-0.40	4450	0.25	5061	0.28	791	0.04	0.26	0.01	0.75	0.42
0.30	800	1.00	0.91	39.56	1.00	-0.40	4450	0.25	5061	0.28	1173	0.07	0.21	0.01	1.00	0.40

En la Figura 3.14 se puede observar las emisiones de GEI de los procesos que toman lugar a través de la vida útil del biogás. En este gráfico se representó el promedio de los experimentos realizados a distintas condiciones de operación. El uso de biomasa de desecho genera una reducción en emisiones de GEI al ser utilizado como un resumidero de carbono. El secado, la descomposición de la biomasa y la combustión generan emisiones en proporciones similares. El calentamiento del aire utilizando en el gasificador tuvo el menor efecto sobre el sistema. Debido a que el secado representa el 31% de las emisiones positivas de carbono, se debe considerar la aplicación de métodos de secado con bajas emisiones de carbono. Algunas propuestas de secado pueden ser el uso de secadores solares o el uso de calor residual que estén presentes en la planta recicladora de papel.





113

La Tabla 3.8 muestra la evaluación de los factores de emisión empleados durante el presente proyecto con la intensión de calcular un intervalo de confianza para las emisiones reportadas. Los factores que cuentan con una incertidumbre más alta son el uso de la biomasa y el utilizar gas natural como fuente de energía para el proceso térmico. La combustión del biogás fue un factor de emisión calculado con los datos experimentales de su composición a través de una suposición de una combustión completa. El haber obtenido todos los datos a través de mediciones experimental disminuyó su incertidumbre considerablemente ya que los factores de evaluación (Tecnología, proceso, región, tiempo) fueron los adecuados para la gasificación de la biomasa bajo estudio. La incertidumbre total del factor de emisión fue de 18.11% por lo que implica que a 500°C y una ER de 0.1 se emiten 0.14  $\pm$  0.03 kg de CO<sub>2eq</sub> por kilogramo de biomasa gasificados con una certidumbre del 95%. Donde se asegura un 95% de certidumbre a través de la aplicación de la metodología propuesta por Weidema y Wesnæs, (1996) y el uso de los factores de propagación de incertidumbre publicados por Lloyd y Ries, (2007) (ver Sección 2.7)

## Tabla 3.8

Evaluación de los factores de emisión empleados y análisis de propagación de incertidumbre.

Caucanto		Factor de		Incortidumbro						
Causante		emisión	Tecnología	Tiempo	Geografía	Completo	Precisión	Básico		
Residuo biomásico	Valor <sup>b</sup>	0.4 kg CO <sub>2eq./</sub> kg	Lodo de papel	2006	Brazil	Completo	Desconocida	Energía Térmica		
	Evaluación	a.	Muy bueno	Justo	Bueno	Muy Bueno	Pobre	a.	- 1.56 -	
	Factor de incertidumbre	a.	1.00	1.2	1.02	1.00	1.50	1.05		
Gas Natural	Valor <sup>b</sup>	.056 kg CO <sub>2eq./</sub> MJ	Producción en México 2006		México	Completo	4%	Tratamiento de desechos		
	Evaluación	a.	Muy bueno	Justo	Muy Bueno	Muy Bueno	Muy bueno	a.	1.21	
	Factor de incertidumbre	a.	1.00	1.20	1.00	1.00	1.00	1.05	-	
Combustión del biogás	Valor <sup>c</sup>	0.075 kg CO <sub>2eq.</sub> /kg biomasa	Gasificación	2015	México	Completo	>1%	Energía Térmica		
	Evaluación	valuación <sup>a.</sup>		Muy bueno	Muy Bueno	Muy Bueno	Muy bueno	a.	1.05	
	Factor de incertidumbre	a.	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.05	-	
								Incertidumbre total	18.11%	

<sup>a.</sup> No Aplica.
<sup>b.</sup> Referencia del factor de emisión: IPCC, (2006).
<sup>c.</sup> Referencia del factor de emisión: Presente trabajo.

El método de enjambre de partículas con variables aleatorias logró optimizar las emisiones de GEI por kilogramos de biomasa procesado convergiendo a los 12 ciclos. Como lo mostró la experimentación, el punto donde existe el mínimo de emisiones son 500°C y una ER de 0.1. La Figura 3.15 muestra la optimización por este método donde se pude apreciar la rápida convergencia y una exploración a través de una gran parte del espacio del búsqueda. El punto donde se genera el mínimo de las emisiones de GEI fue a una temperatura baja (500°C) mientras que la mayor eficiencia exergética del biogás fue a una temperatura alta de (800°C). De manera similar, la exergía es óptima en un ER medio (0.18) y la emisiones a un ER bajo (0.1). Por esta razón se puede decir que ambos objetivos se encuentran en conflicto, por lo que es necesario aplicar métodos multi-objetivo para encontrar una solución global al sistema sin comprometer la parte ambiental ni la eficiencia del proceso.





A) Trayectoria de las 20 partículas en el área de búsqueda.

B) Factores de confianza a través de los ciclos.

C) Valor de la respuesta de cada partícula a lo largo de los ciclos.

# 3.6 Optimización multi-objetivo de la gasificación de biomasa por el método de enjambre de partículas (PSO).

Se llevó a cabo la optimización multi-objetivo utilizando el método de enjambre de partículas. En una optimización multi-objetivo se considera como solución vectorial el localizar la frontera de Pareto (Caramia y Dell'Olmo, 2008), sin embargo para fines prácticos de operación en este proyecto se localizó un óptimo global perteneciente a la frontera de Pareto. La selección del valor óptimo se llevó a cabo con fines comparativos por dos métodos distintos: método de criterio global y lógica difusa.

En una optimización donde sólo existe una función objetivo, se delimita un espacio de búsqueda conocido (normalmente rectangular), delimitado por el rango de las variables independientes. Sin embargo, en un problema multiobjetivo se genera un universo producto de las respuestas de las funciones objetivo en el que se desplazan las partículas, por lo que la geometría del espacio de búsqueda es desconocido. La Figura 3.16 muestra las emisiones de GEI con respecto a la eficiencia exergética del biogás con el fin de conocer el área de búsqueda en el que se desplazarán las partículas. Igualmente se identifican los óptimos particulares los cuales pueden ser localizados, donde para la eficiencia exergética del biogás representa el punto con máximo valor posible en el eje de las abscisas (**35.92**, 0.424), mientras que el punto óptimo de la las emisiones de GEI se localiza como el punto con el valor mínimo en el eje de las ordenadas (6.21,**0.106**). Con ambos óptimos particulares, se puede

construir un óptimo ideal en la coordenada (35.92, 0.106), que representa los mejores valores posibles para ambas funciones objetivas. Este óptimo ideal no posee una representación física y no existe ninguna combinación de ER y temperatura que dé como resultado una eficiencia exergética del biogás de 35.92% y GEI de 0.106 dentro del área de búsqueda, sin embargo este objetivo ideal fue utilizado como punto de referencia para localizar el óptimo global que reconcilie las funciones objetivo en conflicto. En el caso de método de criterio global, el óptimo ideal es el punto de referencia para evaluar cada posible respuesta. La respuesta más cercana al óptimo ideal es considerado el óptimo global (Mohammed *et al.*, 2011).

Igualmente, se construyó el Nadir con los complementos de los óptimos particulares y se ubicó en la coordenada (6.21,0.424). El Nadir fue utilizado en el PSO con lógica difusa, ya que este genera la coordenada requerido para delimitar el área donde la función de pertenencia tendrá un valor mayor a 0 (Saayyadi, *et al.*,2011).

Se llevó a cabo la optimización por PSO con criterio global (Ver Figura 3.17). Las Figuras 3.17.A y B muestran el desplazamiento las partículas. Algunas partículas optaron al principio por intentar temperaturas bajas para disminuir las emisiones de GEI del proceso, sin embargo eventualmente la confianza en el enjambre tuvo mayor peso y se desplazaron a temperaturas altas para conciliar ambas funciones objetivo. El área donde el ER era superior a 0.2 fue desalojada de manera inmediata por las partículas, ya que un alto

valor en ER genera una disminución en la exergía por la oxidación de las especies combustibles, al igual que genera la necesidad de calentar más aire y las emisiones de GEI del proceso se incrementan. La Figura 3.17.C muestra lo alejada que se encuentra cada partícula del óptimo ideal. En este específico sistema, el óptimo ideal es inalcanzable, y por esta razón la distancia nunca llega a ser 0 sino que se genera una asíntota en el punto más cercano. La convergencia del sistema se logró en 44 ciclos. La Figura 3.14.D muestra el peso de los factores de confianza con respecto al avance de los ciclos. Las condiciones óptimas propuestas por este método son una temperatura de 800°C, ER: 0.151 para obtener una eficiencia exergética del biogás de 33.48% y unas emisiones de GEI de 0.415 kgCO<sub>2eq</sub>/kg<sub>biomasa</sub>.



**Figura 3.16-** Área de búsqueda para la optimización multi-objetivo de la gasificación de biomasa.





A) Trayectoria de las 20 partículas en el área de búsqueda.

B) Cambio de ER y temperatura de cada partícula.

C) Valor de la función de pertenencia de cada partícula a lo largo de los ciclos.

D) Valor de los factores de confianza a lo largo de los ciclos.

La Figura 3.18 presenta el enjambre de partículas resolviendo el problema multi-objetivo aplicando lógica difusa. En Figura 3.18.A se muestra la trayectoria de las partículas intentando aumentar su valor de pertenencia al acercarse al óptimo ideal. Se observa que la mayoría de las partículas tendió a

desplazarse inmediatamente a la frontera de Pareto del sistema. Los valoes de esta frontera pueden ser utilizados por otros métodos de optimización multiobjetivo para construir un vector respuesta (Mohammed et al., 2011). La Figura 3.18.B se observa el cambio en temperatura y ER dentro de los límites previamente delimitados. La exploración de las partículas no abarcó todo el espacio de búsqueda debido a que el método de lógica difusa inmediatamente declara con un valor de pertenencia de 0 a todas las combinaciones de ER y temperatura que obtengas resultados peores al Nadir, por lo que se puede interpretar como una previa evaluación del sistema para reducir el área de búsqueda y acelerar la convergencia. La Figura 3.18.C muestra el valor de pertenencia de cada partícula a lo largo de los ciclos. El sistema converge a los 31 ciclos, es decir un 42% más rápido que el método de criterio global. Por último, la Figura 3.18.D muestra el valor de los factores de confianza en el enjambre y confianza individual. El PSO con lógica difusa propone como solución global operar el gasificador a una ER de 0.177 y temperatura de 800°C para obtener una eficiencia exergética de 35.86% y emitir 0.423 kg de CO<sub>2eq</sub>./kg<sub>biomasa</sub>.

Los métodos de PSO con criterio global y lógica difusa convergieron en distintos puntos. Esto se debe a la naturaleza de cada uno de los métodos y lo ambiguo que aun el mundo científico ha definido como óptimo global. El óptimo global forzosamente pertenece a la frontera de Pareto, aunque en muchos casos, el vector completo de la frontera de Pareto puede considerarse ya como

una solución al problema multi-objetivo desde el punto de vista matemático (Sawaragi *et al.*, 1985) pero con poca aplicación desde los puntos de vista operativos e ingenieriles debido a que contiene un gran número de posibles combinaciones de las variables independientes (En nuestro caso muchas posibles condiciones de operación).

En los dos métodos utilizados para localizar el óptimo ideal de este trabajo, se encontraron puntos pertenecientes a la frontera de Pareto por lo que matemáticamente, ambas soluciones son válidas y correctas. Sin embargo, el entendimiento de la discrepancia entre ambos resultados puede arrojar luz en la decisión final de cuales condiciones utilizar en la operación del gasificador. El método de lógica difusa utiliza una previa evaluación del espacio de búsqueda apoyándose en el óptimo ideal, óptimos individuales y el Nadir. Estos 4 puntos generan un rectángulo, tal como se observó en la Figura 3.16, sin embargo el método de lógica difusa considera esta área como un cuadrado de la misma altura y anchura. Es decir, el alto del rectángulo es considerado que tiene una distancia con valor a 1, al igual que su ancho. Esta deformación en el espacio de búsqueda genera alteraciones en la geometría del espacio en el que se mueven las partículas y por lo tanto el punto óptimo es afectado por esta deformación. El método de criterio global explora y utiliza todo el espacio de búsqueda, lo cual hace su convergencia más lenta pero no existe una alteración en la geometría del espacio en el que se mueven las partículas. Por esta razón, se ha considerado para el presente proyecto que el resultado del PSO con

criterio global es el óptimo global de la gasificación de la biomasa bajo estudio (T: 800°C, ER: 0.151). Igualmente, no debe descartarse la posibilidad de utilizar otros factores externos (forma de operación, costos, practicidad, limitantes físicas, niveles de seguridad) para seleccionar un punto óptimo perteneciente a la frontera de Pareto como óptimo global del sistema.



**Figura 3.18-** Gráficos de optimización multi-objetivo exergética y de huella de carbono de la gasificación de biomasa utilizando el método de enjambre de partículas con variables aleatorias y lógica difusa.

- A) Trayectoria de las 20 partículas en el área de búsqueda.
- B) Cambio de ER y temperatura de cada partícula.
- C) Valor de la función de pertenencia de cada partícula a lo largo de los ciclos.
- D) Valor de los factores de confianza a lo largo de los ciclos.

El óptimo global encontrado (T: 800°C, ER: 0.151) generaron una eficiencia exergética del biogás de 33.48% y unas emisiones de GEI de 0.415 kgCO<sub>2eq</sub>/kg<sub>biomasa</sub>. El óptimo global propone operar a condiciones tales que la exergía del biogás se encuentre a 2.42 puntos porcentuales debajo de la máxima eficiencia exergética posible. Esto con la intención de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, las cuales generarán 0.28 kgCO<sub>2eq</sub>/kg<sub>biomasa</sub> más del mínimo físicamente alcanzable. Las emisiones de GEI localizadas como óptimo global representan una disminución en un 42% comparado con las condiciones de operación (dentro del área de búsqueda) que generan las emisiones de GEI comparado con el gas natural (IPCC, 2006), por lo que se asegura un avance en la sustentabilidad del proceso sin comprometer la eficiencia del proceso.

## **CAPÍTULO 4**

### **4 CONCLUSIONES**

Durante el desarrollo del presente proyecto se llegó una serie de conclusiones y descubrimientos los cuales fueron brindando los cimientos para alcanzar los objetivos de investigación y comprobar la hipótesis general. Las principales conclusiones a las que se llegó en este proyecto de investigación fueron:

• El análisis elemental de la biomasa bajo estudio reveló una composición tal (40.7% C, 9.6% H, 43.7% O,0.2% N y 0.3% S) que permitió proponer la siguiente fórmula empírica:  $-(C_6H_{16.92}O_{4.63})$ -n, la cual brinda un punto de partida para el estudio de esta biomasa en reacciones de descomposición termoquímica.

• El análisis próximo determinó que la biomasa contiene un 51% peso de humedad, lo cual genera la necesidad de realizar un secado antes de la gasificación utilizando fuentes de energía bajas en emisiones de GEI debido a tres razones principales: a) el vapor de agua afecta las reacciones de descomposición termoquímica en el biogás; b) la humedad disminuye el poder calorífico del biogás; c) el secado genera el 31% de las emisiones de GEI a lo largo de la vida útil del biogás.

• Las temperatura de operación del gasificador (>400°C) se terminó en base al la degradación termoquímica de la biomasa en donde se encontró que la mayor pérdida de masa ocurre entre 200 y 350°C en ambiente inerte y entre 280 y 350°C en ambiente oxidante. Una temperatura de operación >400°C aseguró un alto porcentaje de conversión sólido a biogás (>70%<sub>peso</sub>).

• Una alta temperatura (800°C) en el gasificador favoreció la producción de hidrógeno y la baja cantidad de aire (ER:01) disminuyó la cantidad de nitrógeno en el biogás, además de evitar que el hidrógeno reaccione con el oxígeno produciendo vapor de agua. A dichas condiciones, el proceso de gasificación es capaz de producir un biogás con hasta 10.7%<sub>peso</sub> de hidrógeno.

A temperaturas superiores a 725°C y ER inferiores a 0.15 se detectó la presencia de etano y etileno, los cuales fueron productos de una pirólisis rápida.
 Por lo que se puede concluir que a dichas condiciones de operación, los fenómenos de gasificación y pirólisis comienzan a traslaparse generando hidrocarburos gaseosos con alto poder calorífico.

• El análisis de fluorescencia de rayos X realizado sobre las cenizas, determinó que los principales compuestos que la componen son SiO2, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que cumple con los requisito de la norma ASTM C618-89a para ser utilizadas como parte del contenido mineral del cemento Portland. Esto

elimina la necesidad del confinamiento y disposición del sólido, aumentando la sustentabilidad del proceso y el beneficio económico.

• Más del 80% del azufre presente en la biomasa permanece en el carbón después de la gasificación, lo que da lugar a la generación de un biogás con solo trazas de azufre, el cual evitará la producirá especies químicas promotoras de lluvia ácida después de su combustión.

• La alta temperatura y la baja concentración de oxígeno favorecieron la producción de compuestos con alto valor energético aumentando la exergía química del biogás y como resultado se incrementó la eficiencia exergética; localizando la máxima eficiencia exergética (37%) a 800° con un ER de 0.18.

• El inventario de emisiones de GEI del proceso de gasificación de un residuo de la industria de reciclaje de papel determinó que las menores emisiones de GEI (0.14 kg CO<sub>2eq</sub>/kg<sub>biomasa</sub>) fueron a 500°C y un ER de 0.1, debido a que el proceso requiere un suministro menor de energía al operar a una baja temperatura y con menor cantidad de aire entrante al reactor, por lo que las emisiones indirectas de GEI debidas al consumo de energéticos disminuyen.

• Los principales procesos emisores de GEI durante el ciclo de vida útil del biogás fueron: el secado de la biomasa, la gasificación y la combustión del biogás; los primeros dos procesos debido al consumo de energéticos, y el tercero debido a emisiones directas producto de la combustión de un hidrocarburo.

• El uso de variables aleatorias aumenta la calidad de la exploración del método de enjambre de partículas evitando que converja en un óptimo local, pero incrementa el tiempo de convergencia del sistema en ~40%. Debido a que la convergencia utilizando variables aleatorias sucede antes de 100 ciclos, es preferible utilizarlas.

• El PSO con criterio global tardó un 42% más de ciclos en converger que el PSO de lógica difusa debido a la previa evaluación del área de búsqueda, la cual acelera la convergencia del enjambre.

• Se identificó una diferencia entre los puntos óptimo globales propuestos por el PSO con criterio global y lógica difusa debido a que el método de lógica difusa utilizó una previa evaluación del espacio de búsqueda apoyándose en el óptimo ideal, óptimos individuales y el Nadir. Esta evaluación previa generó una deformación en el espacio de búsqueda produciendo alteraciones en la geometría del espacio en el que se mueven las partículas y por lo tanto la localización del punto óptimo es afectado por esta deformación. El método de criterio global exploró y utilizó todo el espacio de búsqueda, lo cual hizo su convergencia más lenta pero evitó una alteración en la geometría del espacio esta razón, se consideró para el presente proyecto preferible el uso del PSO multi-objetivo con criterio global sobre el de lógica difusa.

• El óptimo global de la optimización se obtiene a una temperatura de 800°C y ER de 0.15 con una eficiencia exergética del biogás de 33% y emisiones de GEI de 0.42 kg CO<sub>2eg</sub>/kg<sub>biomasa</sub>, por lo que se puede considerar
como un método eficiente para la producción de un combustible gaseoso con bajas emisiones de GEI.

• El método de enjambre de partículas generó errores en la respuesta de entre <0.01% y 0.35% en las funciones evaluadas debido a su naturaleza heurística. El bajo error reportado, convierte a PSO en un método con alto potencial en la ingeniería y la ciencia.

## • La última conclusión de este trabajo es que la hipótesis:

" La optimización multi-objetivo por enjambre de partículas permite encontrar las condiciones óptimas de operación de la gasificación de biomasa donde se maximice la eficiencia exergética del biogás y se minimicen las emisiones carbono."

## es verdadera.

## **CAPÍTULO 5**

## 5. REFERENCIAS

1. Abata, D. The concept of exergy. International journal of exergy, 1-11 (2011).

2. Ahmadi P., Dincer I. Thermodynamic and exergoenvironmental analyses and multiobjective optimization of a gas turbine power plant. Applied Thermal Engineering, 31, 2529-2540 (2011).

3. Ahmed I., Gupta A.K. Characteristics of cardboard and paper gasification with CO2. Applied Energy, 86: 2626-2634 (2009).

4. Alfonso D., Perpiñá C., Pérez-Navarro A., Peñalvo E., Vargas C., Cárdenas R.. Methodology for optimization of distributed biomass resources evaluation, management and final energy use. Biomass and Bioenergy, 33(8):1070–9 (2009).

5. ASTM C618-08. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. ASTM International, USA: (2008).

6. ASTM D3172-13. Standard practice for proximate analysis of coal and coke. ASTM International, USA: (2013).

7. ASTM D4809-13. Test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter, ASTM International, USA: (2013).

8. ASTM D5373-14e1. Standard test methods for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in analysis samples of coal and carbon, ASTM Internationa, USA: (2014).

9. ASTM D7426-08. Standard test method for assignment of the DSC procedure for determining Tg of a polymer or elastomeric compound. ASTM International, USA: (2013).

10. ASTM D75-03. Standard practice for dampling aggregares. ASTM International, USA: (2003).

11. ASTM E1131-03. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. ASTM Internationa, USA: (2003).

12. Azadi P., Brownbridge G., Mosbach S., Smallbone A., Bhave A., Inderwildi O., Kraft M. The carbon footprint and non-renewable energy demand of algae-derived biodiesel. Applied Energy, 113, 1632-1644 (2014)

13. Aznar M.P., Sancho J.A., Toledo J.M. Catalytic air gasification of plastic waste (polypropylene) in fluidized bed. Part I: Use of in-gasifier bed additives. Industrial Engineering of Chemical Resources, 47, 1005-1010 (2008).

14. Basu, P. Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory. 1 Ed., Elsevier, Oxford: (2010).

15. Bilgen S., Kaygusuz K., Sari A., Second law analysis of various types of coal and woody biomass in Turkey, Energy Sour. 26, 1083–1094 (2004).

16. BP. BP Statistical review of World Energy June 2013. <a href="http://www.bp.com/statisticalreview">http://www.bp.com/statisticalreview</a>> (2013). Accesado: 9-Oct-2013.

17. Brown D., Gassner M., Fuchino T., Maréchal F. Thermo-economic analysis for the optimal conceptial design of biomass gasification energy conversion system. Applied Thermal Engineering, 29, 2137-2152 (2009).

18. BSI. PAS 2050:2011. BSI, Ed. 1, Inglaterra, p. 2-45 (2011).

19. Bustos-Martínez D., Morales S., Miranda R., Rodríguez M., Carrillo E., Cázares T. Estudio de la huella de carbono de la pirólisis de biomasa. Pearson, 1 Ed., p.117-122, México: (2014).

20. Caramia M., Dell'Olmo P. Multi-objective management in freight logistics. 1 Ed., Springer, 11-36, USA: (2008).

21. Chang R., Goldsby K.A. Chemistry. 11 Ed., McGraw-Hill, USA: (2012).

22. Chase, M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Journal of physical and chemical reference data, 9, 1-1951 (1998).

23. Chiang K.Y., Lu C.H., Chien K.L. Enhanced energy efficiency in gasification of paperreject sludge by a mineral catalyst. International journal of hydrogen energy, 36: 14186-14194 (2011).

24. Cordiner S., De Simone G., Mulone V. Experimental-numerical design of a biomass bubbling fluidized bed gasifier for paper sludge energy recovery. Applied energy, 91, 532-542 (2012).

25. Craig, K.R.; Mann M.K.;Cost and Performance Analysis of biomass- Based Integrated Gasification combined- cycle(BigCC) Power; NREL/TP-430-21657, (1996).

26. Cramia M., Dell'Olmo P. Multi-Objective management in freight logistics. 1 Ed., Springer, p. 11-15, USA: (2008).

27. Dahlquist E. Biomass as Energy Source: Resources, Systems and Applications. 1 Ed., CRC Press, USA: (2013).

28. Demirbas, A. Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor. Energy Conversion and Management, 43, 877–884 (2002).

29. Dincer I., Rosen M. Exergy. Energy, environment and sustainable development. 1 Ed., Elsevier, 1-64, USA: (2007).

30. DOF, 2012. Ley General de Cambio Climático. Cámara de diputados del honorable congreso de la unión, Diario oficial de la nación, 06-06-2012, (2012).

31. Drift A, Doorn J, Vermeulen JW. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification, Biomass and Bioenergy, 20: 45-56 (2001).

32. Ekbom T., Lindblom M., Berglin N., Ahlvik P. Thecnical and commercial feasibility study of black liquor gasification with Methanol/DME production as motor fuels for automotive uses; European commision, Altener program Suecia: (2001).

33. Frederick JWM, lisa K, Lundy JR, O'Connor WK, Reis K, Scott AT, Sinquefield SA, Sricharoenchaikul V, van Vooren CA. Energy and materials recovery from recycled paper sludge. TAPPI Journal, 79: 123-131 (1996).

34. GREET. The greenhouse gases, regulate emissions, and energy use in transportation model. Argonne National Laboratory, (2010) <a href="http://greet.es.anl.gov">http://greet.es.anl.gov</a>> Acceso: 20-Marzo-2015

35. Guascor de México. Tecnología de gasificación basada en un reactor de lecho fluido de presión compensada, de pequeñas dimensiones y elevado rendimiento <a href="http://www.guas-mex.com/gasificacion.html">http://www.guas-mex.com/gasificacion.html</a> (2012). Acceso: 1-Sept-2014

36. Hassan R., Cohanim B., de Weck O., Venter G. A comparison of particle swarm optimization and the genetic algorithm. American institute of aeronautics and astronautics, 1-13 (2004).

37. Havenga W.J., Rohwer E.R. Rapid analisis of coke oven gas by capllary gas chromatography. Journal of high resolution chromatography,15: 381-386 (1992).

38. Higman, C., van der Burgt, M.. Gasification, 2 Ed., Gulf Professional Publishing, Elsevier, 3-12, (2008).

39. Himmelblau D.M. Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química. 6 Ed., Prentice Hall, p. 662, México: (1998).

40. Hosseini M., Dincer I., Rosen M.A. Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy. International journal of hydrogen energy, 37, 16446-16452 (2012).

41. IEA, Energy Technology Perspectives 2010, 1 Ed., International Energy Agency Publications, Francia: (2010).

42. INE. Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones. SEMARNAT, Ed. 1, p. 75-278, México: (2005).

43. IPCC. Guidelines for greenhouse gas inventories. Volume 2: Energy. Intergovernmental panel on climate change. 1 Ed., p.2.16, USA, (2006).

44. Irfan M., Usaman M., Kusakabe K. Coal gasification in CO2 atmosphere and its kinetics since 1948: Abrief review. Energy, 36, 12-40 (2011).

45. ISO. ISO 14031:1999 Environmental management-Environmental Performance Evaluation. International organization for standardization, Ed. 1, p. 1-40, Ginebra: (1999).

46. ISO. ISO 14044: 2006 Environmental management-Life cycle assessment. Interantional organization for standardization, Ed. 1, p. 1-46, Ginebra: (2006).

47. ISO. ISO 14064-1: 2006 - Greenhouse gases. Interantional organization for standardization, Ed. 1, p. 1-20, Ginebra: (2006).

48. Johnson E., Charcoal versus LPG grilling: A carbon-footprint comparison. Environmental Impact Assessment Review, 29: 370-378 (2009).

49. Jones, J.M., Nawaz, M., Darvell, L.I., Ross, A.B., Pourkashanian, M., Williams, A.. Towards biomass classification for energy applications. Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, vol. 1. 331–339, USA: (2006).

50. Kalinci Y., Hepbasli A., Dincer I., Efficiency assessment of an integrated gasifier/boiler system for hydrogen production with different biomass types. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 4991-5000 (2010).

51. Kennedy J., Eberhart R. Particle swarm optimization. Proceedings of IEEE international conference on neural networks IV. 1942-1948 (1995).

52. Kersten S.R.A., Prins W., Van der Drift B., Van Swaaj W.P.M. Principles of a novel multistage circulating fluidized bed reactor for biomass gasification. Chemical Engineering Science, 58, 725 – 731 (2003).

53. Kirubakaran V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M., Subramanian P. A review on gasification of biomass. Renewable and sustainable energy reviews, 13, 179-186 (2009).

54. Klass, D.L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. 1 Ed., Academic Press, 233–277 USA: (1998).

55. Knoef, H.A.M. Handbook Biomass Gasification. 1 Ed., BTG Publisher, 239–241, Holanda: (2005).

56. Levenspiel O. Fundamentos de termodinámica. 1 Ed., Prentice Hall, Mexico: (1997).

57. Liu K., Ma X.Q., Xiao H.M. Experimental and kinetic modeling of oxygen-enriched air combustion of paper sludge. Waste Management, 30: 1206-1211 (2010).

58. Lloyd S.M., Ries R. Characterizing, propagating, and analyzing uncertainty in Life-Cycle Assessment: a survey of quantitative approches. Journal of Industrial Ecology, 11: 161-179 (2007).

59. Lu R., Purushothama S., Yang X., Hyatt J., Pan W., Riley J.T., Lloyd W.G. TG/FTIR/MS study of organic compoundsevolved during the cp-firing of coal and refuse-derived fuels. Fuel Processing Technology, 89: 35-50 (1999).

60. Maa P.S., Bailie R.C. Influence of particle size and environmental conditions on high temperature pyrolysis of cellulose material. Combustion Science Technology, 7: 257-69 (1973).

61. Man Y., Yang S., Xiang D., Li X., Qian Y. Envronmental impact and techno-economic analysis of the coal gasification process with/without CO2 capture. Journal of Cleaner Production, 1-8 (2014).

62. Masters G.M., Ela W.P. Introducción a la ingenieria medioambiental. 3 Ed. Pearson Prentice Hall, Madrid: (2008).

63. Mayer D.T., Dittmer C. Printing inks and related subjects. Universitz of pirnting and media, Alemania: (1998). <a href="http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/p\_gercom.htm">http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/p\_gercom.htm</a> Acceso: 20-Marzo-2015

64. Miettinen, K. Interactive bubdle-based method for nondifferentiable multiobjective optimization., Mathematical programming, Ed.1, 231-246, USA: (1995).

65. Mikki S.M., Ahmed A.K. Particle Swarm Optimization. A Physics-Based Approach. Morgan & Claypool publishers, USA: (2008).

66. Mohamed AR, Alauddin ZABZ, Lahijani P, Mohammadi M. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review, Renewable and sustainable energy reviews, 14: 2852-2862 (2010).

67. Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro A. Waste management from pulp and paper production in the European Union. Waste Management, 29, 293-308 (2009).

68. Müller H, Müller W., Wehner M., Liewald H. Artist Colors. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1 Ed., Wiley-VCH, Alemania: (2002).

69. Naqvi M., Yan J., Dahlquist E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review. Bioresources technology, 101, 8001-8015 (2010).

70. Navárez I., Orío A., Aznar M.P., Corella J. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas. Industrial engineering and chemical research, 35: 2110-2120 (1996).

71. NCASI. Calclation tools for estimating greenhouse gas emissions from pulp and paper mills. National council for air and stream improvement,1.1 Ed., p.39-41, (2005).

72. Perry H.R., Green D.W. Manual del ingeniero químico. 7 Ed., McGraw Hill, México: (2006).

73. Poli R. Analysis of the publications on the applications of particle swarm optimization. Journal of artificial evolution and applications, 1-10 (2008).

74. Ptasinski K.J., Prins M.J., Pierik A. Exergetic evaluation of biomass gasification. Energy, 32, 568-574 (2007).

75. Pyromex AG. Waste to Energy. Energy information and data. Reporte comercial, (2012).

76. Quaak P., Harrie K., Stassen H. Energy from biomass. A review of combustion and gasification technologies. World Bank Technical Paper No.422, WRP422, 26-39 (1999).

77. Querol E., Gonzalez-Regueral B., Perez-Benedito J.L. Practical approach to exergy and thermoeconomic analysis. 1 Ed., Springer, 9-13, USA: (2013).

78. Ranganathan J., Moorcroft D., Koch J., Bhatia P. Protocolo de gases de efecto invernadero: Estándar de conteo y reporteo para productos 2011. 1 Ed., World business council for sustainable development, 1-138, Ginebra: (2011).

79. Rao M.S., Singh S.P., Sodha M.S., Dubey A.K., Shyam M. Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues. Biomass and Bioenergy, 27: 155-171 (2004).

80. Reche P., Jurado F., Ruiz N., García S., Gómez M. Particle swarm optimization for biomass-fuelled systems with technical constraints. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 21(8):1389–96 (2008).

81. Reed T.B., Das A. Handbook of biomass downdraft gasifies engine system. The biomass energy foundation press, 1 Ed., p. 24-26, USA: (1988).

82. Rezaiyan J., Cheremisinoff N.P. Gasification Technologies. 1 Ed., CRC Press, USA: (2005).

83. Roddy D.J. A syngas network for reducing industrial carbon footprint and energy use. Applied thermal engineering. 53, 299-304 (2013).

84. Sakwa M. Genetic algorithms and fuzzy multiobjective optimization, 1 Ed., Kluwer academic publisher, p. 53-81, USA: (2001).

85. Sawaragi Y., Nakayama H., Tanino T. Theory of multiobjective optimization. Mathematic in science and engineering, 1 Ed., Academic press, p.6-91, USA: (1985).

86. Sayyaadi H., Babaie M., Farmani M.R. Implementing of the multi-objective particle swarm optimizer and fuzzy decision-maker in exergetic, exergoeconomic and environmental optimization of a benchmark cogeneration system. Energy, 36, 4777-4789, (2011).

87. Sciubba E., Wall G. A brief commented history if exergy from the beginnings to 2004. International Journal of Thermodynamics. 10, 1-26 (2007).

88. Scott G.M., Smith A. Sludge characteristics and disposal alternatives for recycled fibre plants. TAPPI Press, Atlanta: (1995).

89. SEMARNAT. Programa GEI México. (2010). <http://www.geimexico.org> Acceso: 22-Feb-2014.

90. Shenheng X., Rahmat-Samii Y. Boundary conditions in particle swarm optimization revisited. IEEE Transasctions Antennas Porpagation, 55, 760-765, (2007).

91. Shorbagy M., Mousa A.A., Fathi W. Hybrid particle swarm algorithm for multiobjective optimization. 1. Ed., Lambert academic publishing, 1-67, Alemania: (2011).

92. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 6 Ed. McGrawHill, México: (2001).

93. Sorensen B., Breeze P., Suppes G.J., Bassam N.E., Silveira S., Yang S., Rosa A.V., Gupta H., Roy S., Doble M., Broussley M., Maegaard P., Barbir F., Pistoia G., Kalogirou S., Storvich T. Renewable energy focus e-Mega Handbook. Academic Press, 1 Ed., p. 253-256, Nueva York: (2008).

94. Szargut J., Egzergia. Poradnik obliczania I stosowania, Widawnictwo Politechniki Shlaskej, Gliwice: (2007).

95. Taba L.E., Irfan M.F., Daud W.A.M.W., Harun M. The effect of temperature on various parameters in coal, biomass an CO-gasification: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (8): 5584-5596 (2012).

96. Thayer A.M. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse, Chemical Engineering, 28-41, (1993).

97. Tola V., Pettinau A. Power generation plants with carbon capture and storage: A technoeconomic comparison between coal combustion and gasification technologies. Applied Energy, 113, 1461-1474 (2014).

98. Trelea I.O. Particle swarm optimization algorithm: convergence analysis and parameter selection. Information processing letters, 80, 317-325 (2003).

99. Vaezi M., Passandideh-Fard M., Moghiman M., Charmchi M. On a methodologyfor selecting biomass materials for gasification purposes. Fuel processing technology, 98, 71-81 (2012).

100. Vamvuka D., Salpigidou N., Kastanaki E., Sfakiotakis S. Possiblility of uring paper sludge in co-firing applications. Fuels, 88: 637-643 (2009).

101. Van Krevelen D.W. Coal: typology-physics-chemestry-constitution. 1 Ed., Elsevier, Amsterdam: (1993).

102. Vera D., Carabias J., Jurado F., Ruiz-Reyes N. A honey bee foraging approach for optimal location of a biomass power plant. Applied Energy. 87(7):2119–27 (2010).

103. Vickers A.K. PLOT column selection. 1 Ed., Agilent Technologies, p. 49, USA: (2000).

104. Vitasari C.R., Jurascik M., Ptasinki K.J. Exergy analysis of biomass-to-synthetic natural gas process via indirect gasification of various biomass feedstock. Energy, 36: 3525-3837 (2011).

105. Wang L, Weller CL, Jones DD, Hanna MA. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. Biomass and bioenergy, 32: 573-581 (2008).

106. Weidema B.P., Wesnæs M. Data quality management for life cycle inventories - an example of using data quality indicators. Journal of Cleaner Production, 4: 167-174 (1996).

107. WRI. Product life cycle accounting and reporting standard. World resources institute, 1 Ed., p. 33-45, USA: (2011).

108. Yaman S., Sahan M., Haykiri-Acma H., Sesen K., Kucukbayrak S. Production of fuel briquettes form olive refuse and paper mill waste. Fuel Processing Technology, 68: 23-31 (2000).

109. Yan J., Naqvi M., Dahlquist E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review. Bioresource Technology, 101: 8001-8015 (2010).

110. Yang H., Yan R., Chen H., Ho Lee D., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 83: 1781-1788, (2007).

111. Zhang Y., Kajitani S., Ashizawa M., Oki Y. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. Fuel, 89, 302-309 (2010).

112. Zhang Y., Li B., Li B., Li H., Liu H. Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers. Thermochimica Acta, 519, 65-71 (2011).

113. Zhang Y., Li B., Li H., Zhang B. Exergy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial oxidation. Thermochimica Acta, 538: 21-28 (2012).