

**MODELO DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN ADIABÁTICA DE CÁSCARA DE
MACADAMIA USANDO MEZCLAS OXÍGENO-VAPOR.**

JENNIFER GOYENECHÉ BELTRAN.

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
INGENIERA MECÁNICA.**

**ESCUELA COLOMBIANA DE CARRERAS INDUSTRIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA INGENIERÍA MECÁNICA
BOGOTÁ, D.C.
2017**

**MODELO DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN ADIABÁTICA DE CÁSCARA DE
MACADAMIA USANDO MEZCLAS OXÍGENO-VAPOR.**

JENNIFER GOYENECHÉ BELTRAN.

JAVIER ALEJANDRO BONILLA PÁEZ
Ingeniero Electromecánico.

ESCUELA COLOMBIANA DE CARRERAS INDUSTRIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA INGENIERÍA MECÁNICA
BOGOTÁ D.C.

2017

CONTENIDO

1. RESUMEN.....	5
2. INTRODUCCIÓN.....	6
3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	7
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	7
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
4. MARCO TEÓRICO.....	8
4.1. MACADAMIA.....	8
4.2. CARACTERIZACION DE LA BIOMASA.....	9
4.3. PIRÓLISIS.....	10
4.4. GASIFICACION ADIABATICA.....	10
4.5. ESTEQUIOMETRÍA EN COMBUSTIÓN DE BIOMASA.....	11
4.6. ENTALPIAS DE FORMACION.....	11
4.7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO.....	12
5. MODELOS CINETICOS.....	12
5.1. MODELO FRIEDMAN.....	14
5.2. MÉTODO FLYNN-WALL-OZAWA (FWO).....	14
5.3. METODO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE.....	15
5.4. METODO STARINK METHOD.....	15
6. RESULTADOS.....	16
6.1. ANÁLISIS ÚLTIMO, PROXIMO Y COMPOSICION BIOQUIMICA.....	16
6.2. DETERMINACION DE FORMULA EMPIRICA.....	17
6.3. ENTALPIA DE FORMACION DEL REACTIVO.....	19
6.4. SIMULACION DE PRODUCTO GASIFICACION.....	19
6.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO TGA. DTG.....	24
7. CONCLUSIONES.....	32
BIBLIOGRAFÍA.....	33

FIGURAS Y TABLAS

Figura 1 Cáscara de Macadamia Fuente propia.	8
Figura 2 Producción mundial de semilla de macadamia. Tomado de [5]	8
Figura 3 fracción molar en base seca para SF=0.0. Fuente propia.....	20
FIGURA 4 Efecto de ER y SF en la temperatura adiabática Figura 3. Efecto de ER en la producción de gases combustibles con SF=0,4 F	21
FIGURA 5 Fracción molar de CO ₂ en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF	21
Figura 6 Fracción molar de CO en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF	22
Figura 7 Fracción molar de H ₂ en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF.	23
Figura 8 Fracción molar de CH ₄ en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF.	23
Figura 9 Fracción molar de CHAR en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF.	24
FIGURA 10 Porcentaje de masa residual vs temperatura. TGA.	25
Figura 11 Masa volatilizada vs temperatura.	26
Figura 12 curva DTG.....	27
Figura 13 Cambio de la masa volatilizada vs la temperatura frente a la temperatura a diferente tasas de calentamiento.....	28
Figura 14 líneas iso-convencionales método FOW	29
Figura 15 líneas iso-convencionales método KAS.	29
Figura 16 líneas iso-convercionales método STARINK.....	30
Figura 17 líneas iso-convercionales método FRIEDMAN	30
Figura 18 Energía de activación en función de los grados de conversión para los métodos FWO,KAS, STARINK, FRIEDMAN	31
Tabla 1 Composición bioquímica macadamia. Tomado de [14].....	16
Tabla 2 Análisis próximo macadamia. Tomado de [14].....	16
Tabla 3 Análisis ultimo y poder calorífico macadamia. Tomado de [14].....	17
Tabla 4 Porcentajes de masa de los elemento. Fuente propia.....	18
Tabla 5 Entalpía de formación de los productos. Tomado de [13]	18
Tabla 6 valores ER y SF. Fuente propia.	19
Tabla 7 Energía de activación acorde al grado de conversión.	31

1. RESUMEN.

En el estudio se estima el potencial de la cáscara de macadamia como fuente de energía alternativa, transformando la cascarilla en combustible gaseoso, para lograrlo se hace uso del análisis último y próximo suministrado por ECN Phyllis "Base de datos de biomasa y propiedades de los residuos", el cual contiene información sobre celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas y la cantidad de elementos químicos dados en porcentajes, esta información se emplean para desarrollar el equilibrio químico y determinar las especies producidas y su comportamiento en durante el proceso de generación de syngas, con el software NASA CEA (chemical equilibrium with applications) se estima la composición de 158 especies de gas se despreciaron las trazas inferiores a 0.005 por ciento, para realizar el estudio se definen previamente la relación de equivalencia ER, relación vapor-combustible SF, temperatura y presión.

En cuanto al análisis termo gravimétrico (TG/DTG) se realiza en el Laboratorio de química de la universidad de los ANDES y se lleva a cabo en atmosferas inerte de nitrógeno, utilizando un rango de temperatura de 30 a 500°C, dentro de este rango se encuentra el proceso de pirólisis el cual es determinante para el proceso de gasificación, se toman valores de rapidez de calentamiento β de 10,20 y 30 K/min se aplicaran los métodos iso-convencionales no isotérmicos de Ozawa, Kissinger, Friedman y Starink con los siguientes grados iso-convencionales $\alpha = [0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8]$ para determinar la energía de activación, a medida que el grado iso-convencional aumenta la energía de activación también lo hace para los cuatro métodos (14,67-657,012) kJ/mol FOW, (8,34-680,03) kJ/mol KAS (8,62-679,93) kJ/mol STARINK y 12,64-1085,71 kJ/mol FRIEDMAN

2. INTRODUCCIÓN.

El cambio climático en los últimos años ha tomado relevancia en el mundo entero, las preocupantes cifras de deforestación y agotamiento de recursos naturales ocasionados por el inadecuado manejo de residuos líquidos, sólidos y emisiones contaminantes, ha despertado interés por parte de investigadores y entidades gubernamentales que buscan mecanismos para mitigar el impacto ambiental generado por la industria y personas naturales. Colombia por su geografía y biodiversidad posee un alto potencial para la generación de energía alternativa destacando principalmente la hídrica, solar y biomasa. Haciendo énfasis en la biomasa el país cuenta con una superficie continental de 114.174.800 hectáreas, de las cuales el 44,77% se estima que se destina a la actividad agropecuaria. [1] Adicionalmente anualmente se produce 71.943.162 [T/año] de masa residual lo que representa 331.638,70 [TJ/año] [2]. Estos datos ratifican que Colombia posee una fuente importante de vegetación para la generación de energía a partir de biomasa.

Dentro de los residuos forestales con potencial para la generación de combustible se identifica la cascarilla de macadamia la cual es cosechada en el municipio de la Mesa Cundinamarca, debido a los escasos estudios realizados sobre la generación de combustibles en procesos termoquímicos para esta, el actual estudio se enfoca en desarrollar la caracterización y concluir su función como biomasa y desperdicios agro-industriales para ser utilizado en la generación de gases combustibles.

La gasificación es un proceso termoquímico mediante el cual se logra cambiar el estado de un combustible de estado sólido a gaseoso pasando por una serie de etapas dadas a ciertas temperaturas. Dichas etapas son: secado, pirólisis, combustión y reducción. Dependiendo del tipo de reactor, de la atmósfera de gasificación y del tipo de biomasa se pueden obtener diversos productos, pasando desde gas de baja energía obtenido a partir de gasificación con aire hasta gas de energía media obtenido a partir de oxígeno e hidrógeno (agua).

El gas de síntesis (Syngas) es una mezcla de gases en la que principalmente están presente Monóxido de Carbono (CO) e Hidrógeno (H₂) considerados como

vectores energéticos, y en menor proporción CO₂, O₂, N₂, CH₄ vapor de agua, alquitrán, y cenizas. [3]

3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.

3.1. OBJETIVO GENERAL.

Analizar el proceso de pirolisis y gasificación adiabática de cáscara de macadamia usando mezclas oxígeno-vapor.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar por medio de los análisis último, próximo y la simulación termoquímica, bajo qué condiciones de humedad y cantidad de oxígeno se produce gases ricos en hidrógeno con bajo contenido de char aprovechables para la obtención de syngas.
- Determinar el pico de masa volatilizada de la Macadamia en función de la temperatura cuando es sometida a diferentes tasas de calentamiento para deducir la zona de pirolisis.
- Calcular la energía de activación a partir de la temperatura y grado de conversión obtenidos en el análisis termogravimétrico, mediante los modelos cinéticos Ozawa, Kissinger, Friedman y Starink.

4. MARCO TEÓRICO.

4.1. MACADAMIA.

El fruto de macadamia es un fruto compuesto por una cubierta verde, una cáscara (Figura 1) y una nuez que está compuesta por un 80% de aceites y un 4% de azúcar [3]: En el año 2014, en el mundo se produjeron 44000 toneladas métricas de nuez de macadamia donde Australia es el mayor productor mundial, seguido por Suráfrica, Kenia y Estados Unidos como se muestra en la Figura 9. Esto significa que se generaron 76521 toneladas de cáscara de macadamia que pueden ser utilizados como recurso energético para generación de biocombustibles de acuerdo con [4].



Figura 1 Cáscara de Macadamia Fuente propia.

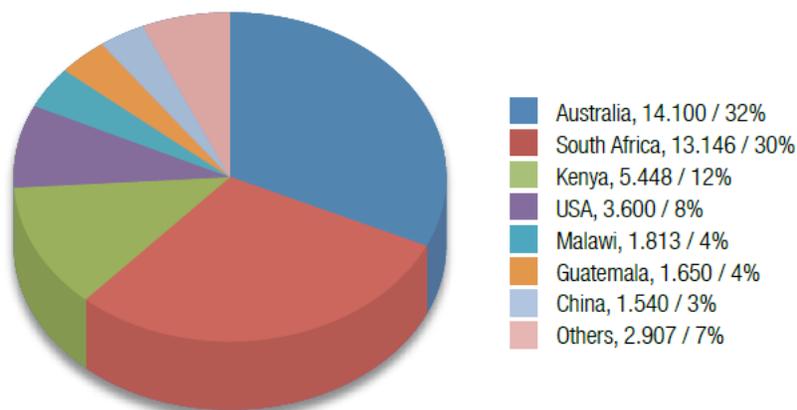


Figura 2 Producción mundial de semilla de macadamia. Tomado de [5]

Estudios previos sobre la utilización de cáscara de macadamia se han realizado alrededor del mundo. En 2015 Dejang in [6], usa cáscara de macadamia para generar Carbón Activado, llevando la biomasa a 500 °C durante una hora usando radiación en la franja de microondas con una potencia de 90 y 360 W. En este paper, la generación del carbón activado es para ser utilizado como filtro purificador de agua.

En 2016 Bae en [7], Usa la cáscara de macadamia para realizar carbón activado para recolectar CO₂ en procesos de post-combustión. El determina que la presión parcial del CO₂ es un factor importante en el porcentaje de recolección del carbón activado y destaca la sostenibilidad de usar adsorbentes solidos como recolectores de CO₂.

En 2016, Xavier en [8], en un reactor tipo “spoutedbed”, se usa como biomasa cáscara de macadamia junto con arena para ser convertido en gases combustibles por medio de un proceso termoquímico de pirólisis.

4.2. CARACTERIZACION DE LA BIOMASA.

La caracterización de la biomasa puede realizarse a varios niveles, en función del objetivo que se pretenda, siendo los más usuales el análisis elemental o último, el análisis de los compuestos orgánicos, el análisis inmediato o próximo y el poder calorífico, estos dos últimos utilizados principalmente en el ámbito de la energía.

ANÁLISIS ÚLTIMO: consiste en evaluar las proporciones de los principales elementos que componen la biomasa que se quiere caracterizar. Normalmente se refiere en base seca, y se emplea para determinar el contenido en carbono, nitrógeno, azufre, hidrogeno y oxígeno, a partir del contenido se pueden obtener formulas empíricas para la determinación de la entalpía de los reactivos. [9]

ANÁLISIS PROXIMO: Es el conjunto de ensayos en que se determinan los porcentajes de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas esta informacion sirve para realizar una caracterizacion rapida de un biocombustible [9] todos estos ensayos se realizan bajo normas UNE o ASTM.

PODER CALORIFICO: Para la caracterización del contenido energético de la biomasa se consideran dos conceptos del poder calorífico el superior o el inferior.

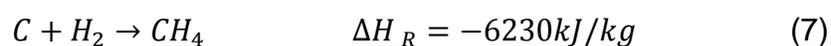
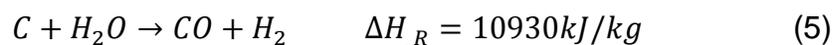
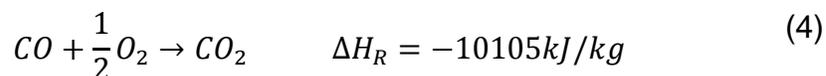
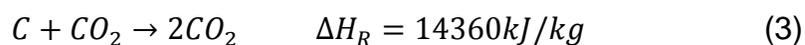
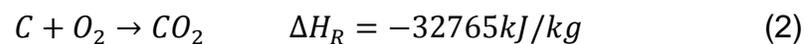
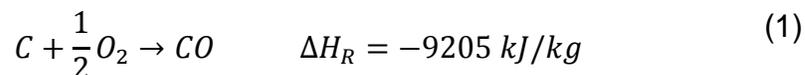
Ambos se pueden empear para biomasa seca o humeda, sin embargo **el poder calorífico superior (PCS)**: Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de 1 Kg de combustible cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y se contabiliza, por consiguiente, el calor desprendido en este cambio de fase. **Poder calorífico inferior (PCI)**: Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de 1 kg de combustible sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua de la combustión, ya que no se produce cambio de fase, y se expulsa como vapor. [10]

4.3. PIRÓLISIS.

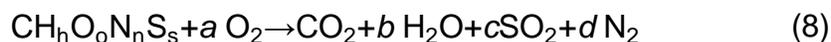
La pirólisis se define como un proceso termoquímico mediante el cual el material orgánico de los subproductos sólidos se descompone por la acción del calor, en una atmósfera deficiente de oxígeno y se transforma en una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, residuos secos de carbón y agua. Los gases combustibles pueden servir para accionar motores diésel, para producir electricidad, o para mover vehículos. El proceso de pirólisis exige un aporte térmico, que puede provenir de la combustión de la alimentación o de los productos de pirogenación.

4.4. GASIFICACION ADIABATICA.

En la gasificación de biomasa suceden varias reacciones; sin embargo, el proceso global se puede modelar con las siguientes reacciones.



Donde entalpías de reacción negativas indican reacciones exotérmicas y entalpías de reacción positivas, reacciones endotérmicas. En la gasificación adiabática, el calor liberado por las reacciones exotérmicas equilibra el calor requerido por las reacciones endotérmicas. En el proceso de gasificación de biomasa se produce una mezcla de gases combustibles cuyas fracciones molares se pueden estimar usando (i) conservación de masa y energía para un número reducido de especies, y (ii) equilibrio químico para un mayor número de especies. La combustión completa de cualquier combustible con aire significa que todos los componentes del combustible (C, H, O, N, S) se oxidan completamente para producir ciertos gases con valor calorífico igual a cero. Gasificación de cualquier biomasa es un proceso en el que los componentes combustibles contenidos en la biomasa son oxidados parcialmente para producir gases combustibles tales como CH₄, CO, H₂ obteniendo la siguiente ecuación.



4.5. ESTEQUIOMETRÍA EN COMBUSTIÓN DE BIOMASA.

La estequiometría es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre reactivos y productos en el transcurso de una reacción química. Estas relaciones se pueden deducir a partir de la teoría atómica [11]. En la combustión de biomasa es un parámetro fundamental en el diseño y operación de un proceso de combustión es el aporte de oxígeno (comburente). Cuando la combustión de un compuesto orgánico es completa, sus componentes (C, H, S) se transforman en especies totalmente oxidadas (CO₂, H₂O, SO₂) cuando existe una deficiencia de oxígeno se reduce la eficiencia energética del proceso y se forman elementos parcialmente oxidados que son contaminantes (CO, compuestos orgánicos volátiles, partículas, alquitranes) [9].

4.6. ENTALPÍAS DE FORMACION.

Una reacción química consiste en la ruptura de algunos de los enlaces de los reactivos y en la formación de nuevos enlaces que darán lugar a los productos. Teniendo en cuenta que la ruptura de enlaces supone un consumo de energía y la formación de enlaces comporta un desprendimiento de energía, la variación de

entalpía en una reacción química se puede determinar [12] multiplicando las entalpías de formación por los coeficientes estequiométricos correspondientes de cada compuesto [13].

$$\Delta H_r = \sum np \cdot \Delta H_{fp} - \sum np \cdot \Delta H_{fr} \quad (9)$$

Donde n equivale al coeficiente estequimétricos de los productos y los reactivos H la entalpía de formación de los productos y reactivos.

4.7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO.

La termogravimetría es una técnica analítica en la que se registra continuamente la variación de masa (pérdida de peso o ganancia) a una tasa térmica constante en función de la temperatura o el tiempo, esta característica permite asociar el análisis a procesos de degradación.

La técnica permite trabajar de tres formas distintas, dependiendo del programa térmico utilizado.

- **Termogravimetría isoterma**, en el cual la masa de la muestra se registra en función del tiempo trabajado a una temperatura constante.
- **Termogravimetría cuasi-isoterma**, en el cual la muestra se calienta hasta masa constante en un programa creciente de temperatura de muy bajo gradiente.
- **Termogravimetría dinámica**, en el cual la muestra se calienta en una atmosfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmicos.

5. MODELOS CINETICOS.

Existen diferentes métodos para estudiar la cinética de los procesos no isotérmicos se distinguen el método de ajuste de modelo y el método isoconversional estos incluyen métodos estadísticos, predicciones de la teoría de actividad compleja para el valor del factor pre-exponencial[14]. La teoría indica que los métodos de ajuste del modelo tienden a producir valores inciertos de los

parámetros cinéticos, [15] por lo tanto son los menos empleado para el estudio, a diferencia del anterior los métodos isoconversionales no tiene ninguna suposición sobre el modelo de reacción y permite que la energía de activación a determinar en función del grado de conversión para un proceso global. Dentro de los métodos más empleados encuentran Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger Akahira-Sunose(KAS), Starink.

CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Durante el proceso de descomposición térmica, el grado de conversión (α) se define a continuación, con esta ecuación se determina la fracción de materia volatilizada durante el proceso de pirólisis donde w_0 , w_t , w_∞ son el peso de la muestra inicial, el peso de la muestra en el tiempo, y el peso final de la muestra respectivamente

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (10)$$

La tasa de conversión es expresada por la Ecuación 11. Donde K es la tasa de descomposición constante y $f(\alpha)$ es el modelo de degradación. Que expresa la dependencia del tipo de conversión en tasa de conversión

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) \quad (11)$$

Usando la formulación de Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

La constante de la velocidad se puede expresar como.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \quad (13)$$

Donde A, E y R son el factor de frecuencia (coeficiente pre exponencial), la energía de activación y la constante de gas universal, respectivamente. En condiciones no isotérmicas, donde la velocidad de calentamiento es conocida, la temperatura de la muestra podría estar relacionada con el tiempo.

$$T_T = T_0 + \beta_t \quad (14)$$

Donde T_0 es la temperatura inicial y β es la tasa de calentamiento usando la ecuación 14 la tasa de conversión puede ser transformada en la derivada de la temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (15)$$

La ecuación 15 y separando las variables α y T , y luego integrando se obtiene. [16]

$$g(\alpha) = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot dT \quad (17)$$

5.1. MODELO FRIEDMAN.

Este método para calcular la energía de activación tiene en cuenta la variación de la fracción de conversión respecto a la temperatura para una tasa de calentamiento constante dada y a una temperatura determinada. [16]

Partiendo de la ecuación 17 se obtiene la siguiente ecuación.

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (18)$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación se obtiene la ecuación 19 que hace referencia al método FRIEDMAN.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

Graficando $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$ con $1/T$ se determina la pendiente la cual equivale a $-E/R$ y con esta se determina la energía de activación.

5.2. MODELO FLYNN-WALL-OZAWA (FWO).

El método FWO [26] es un método para hallar la energía de activación basando en pruebas TGA con velocidades de calentamiento constantes. Así, relacionando el logaritmo natural de la fracción de descomposición y el recíproco de la temperatura absoluto se obtiene una función lineal donde su *pendiente* es proporcional a la energía de activación. [16]

En este método, la ecuación (18) se integró y se hace la aproximación de Doyle [32] se aplicó a la temperatura integral. La ecuación resultante es:

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (20)$$

A partir de las velocidades de calentamiento, se trazaron y se ajustaron a una línea recta. La pendiente, (-1.052 (Ea / R)). [16]

5.3. MODELO KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE.

El método KAS es un método diferencial basado en la ecuación de Arrhenius. Este método deduce que para una conversión dada, el logaritmo de la velocidad de calentamiento sobre el cuadrado de la temperatura absoluta se puede relacionar linealmente con el recíproco de la temperatura absoluta. La pendiente es entonces proporcional a la energía de activación [17]

$$\ln\left[\frac{\beta}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right] - \frac{E}{RT} \quad (21)$$

Se puede tratar como una línea recta comparando $\ln[(\beta/T^2)]$ con $1/T$ donde la pendiente es $-E/R$ y así conocer la energía de activación.

5.4. MODELO STARINK METHOD

Al analizar la ecuación 20 y ecuación 21 se obtiene la siguiente ecuación. [15]

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^S}\right) = C_S - \frac{BE}{RT} \quad (22)$$

Para cuando S y B tomas diferentes valores ecuacion14. Puede representar diferentes ecuaciones Mediante el uso de aproximaciones de la temperatura integral, Starink calcula y se obtuvo S=1.92 y B=1.0008 entonces la ecuación 14 es rescrita por.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = C_S - 1.0008 \frac{E}{RT} \quad (23)$$

Se puede tratar como una línea recta comparando $\ln[(\beta/T^2)]$ con $1/T$ donde la pendiente es $-1.0008 E/R$ y así conocer la energía de activación.

6. RESULTADOS.

6.1. ANÁLISIS ÚLTIMO, PROXIMO Y COMPOSICION BIOQUIMICA.

Partiendo de la información obtenida del análisis último, próximo y la composición bioquímica de la cáscara de nuez de macadamia suministrado por ECN PHYLLIS base de datos de biomasa y residuos de *Energyresearch Centre of the Netherlands* desarrolla la caracterización química.

El análisis de composición bioquímica se realiza el análisis con macadamia en base seca (DRY)

Tabla 1 Composición bioquímica macadamia. Tomado de [14]

COMPOSICION BIOQUIMICA		
Celulosa	wt%	26.90
Hemicelulosa	wt%	17.80
Lignina	wt%	40.10
Lignina acido insoluble (AIL)	wt%	40.10

A diferencia del anterior análisis en el próximo la macadamia que se emplea contiene humedad (DAF).

Tabla 2 Análisis próximo macadamia. Tomado de [14]

ANÁLISIS PROXIMO.		
Contenido de humedad	wt%	0
Contenido de cenizas	wt%	0,41
HHV Poder calórico	MJ/kg	26,75

En el análisis último se obtienen el porcentaje de cada elemento tanto en base húmeda DAF como seca DRY para efecto de los cálculos se emplea la información sin porcentaje de humedad (DRY).

Para el poder calorífico superior también se tiene en cuenta el dato calculado con biomasa seca (DRY), cabe recordad que el HHV hace referencia a la cantidad de calor total desprendido en la combustión teniendo en cuenta la energía empleada para que el vapor de agua cambie de fase.

Tabla 3 Análisis ultimo y poder calorífico macadamia. Tomado de [14]

ANÁLISIS ULTIMO MACADAMIA		
ELEMENTO	% DRY	% DAF
Carbón	58,3	58,54
Hidrogeno	8,12	8,15
Nitrógeno	0,36	0,36
Sulfuro	0,04	0,04
Oxígeno	32,77	32,9
PODER CALORIFICO – CONTENIDO CENIZAS		
HHVMilne	26,64	26,75
Shcontent	0,41	

6.2. DETERMINACION DE FORMULA EMPIRICA.

Para determinar el aire estequiometrico y la formula empírica de los productos y reactivos que se emplean en el proceso de gasificación, es necesario determinar la cantidad de moles, la masa molar de la biomasa, normalizar la formula y determinar por tablas la entalpía de formación de los productos.

CANTIDA DE MOLES: la división entre el porcentaje de elemento contenido en la biomasa y la masa molar de cada uno.

NORMALIZAR LA FORMULA: la división entre la cantidad de moles de cada elemento dividido en la cantidad de moles del carbón.

MASA MOLAR DE LA BIOMASA: La multiplicación entre a masa molar y el valor normalizado de la formula, este hace referencia al cantidad de moles contenidos en la biomasa en este caso la macadamia.

Tabla 4 Porcentajes de masa de los elemento. Fuente propia.

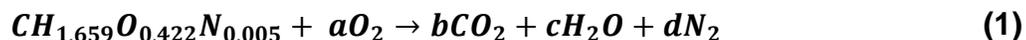
ELEMENTO	MASA MOLAR g/mol	MOLES mol/g	NORMALIZAR FORMULA	MASA MOLAR g/mol
Carbón	12,011	4,874	1,000	12,011
Hidrogeno	1,008	8,086	1,659	1,672
Nitrógeno	14,007	0,026	0,005	0,074
Sulfuro	32,066	0,001	0,000	0,008
Oxígeno	15,999	2,056	0,422	6,750

Tabla 5 Entalpía de formación de los productos. Tomado de [13]

ENTALPÍA DE FORMACION KJ/MOL	
CO ₂	-393,776
H ₂ O	-241,988
N ₂	0
SO ₂	-297,095

FORMULA EMPIRICA.

A partir de las ecuaciones generales de reacciones químicas en el proceso de combustión completa, se obtienen la (Ecuación 1) en la cual se describe la formula empirica a emplear



Al despejar cada uno de los coeficientes estequimetricos de la formula se obtiene lo siguiente (Ecuacion2-5).

$$a = \frac{2b + c - 0.422}{2} = 1.238 \quad (2)$$

$$b = c = 1 \quad (3)$$

$$c = \frac{1.659}{2} = 0.829 \quad (4)$$

$$d = \frac{0.005}{2} = 0.0026 \quad (5)$$

6.3. ENTALPÍA DE FORMACION DEL REACTIVO.

Esta entalpía se emplea en el software NASA CEA en el cual se generan el comportamiento de los productos acorde a la cantidad de aire en la mezcla.

$$HHV = \sum n_R \Delta H_{fR} - \sum n_P \Delta H_{fP} \quad (6)$$

Al despejar de la (Ecuación 6) la entalpía de formación del reactivo da como resultado $H_{FR} = -45.724 \text{ KJ/MOL}$

6.4. SIMULACION DE PRODUCTO GASIFICACION.

Con el fin de predecir los productos que se obtienen en el proceso de gasificación, se realiza una simulación en software Chemical Equilibrium With Applications donde las variables principales que se manejaron durante la simulación fueron la razón de equivalencia (ER) y la relación de vapor combustible (SF) que son los parámetros que rigen la cantidad de oxígeno y de vapor respectivamente por unidad de mol de combustible suministrada al proceso de gasificación para la generación del syngas compuesto por $\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ y CH_4 . En la tabla 6 se muestran los valores EF y SF tomados.

Tabla 6 valores ER y SF. Fuente propia.

ER	1	2	3	4	5	6
SF	0	0.2	0.4	0.6	0.8	

En la FIGURA 3 se plasma la fracción molar de cada uno de los productos del proceso de gasificación en base seca. Los resultados muestran que aumentando el valor de la ER se tiende a producir un gas rico en CO y H_2 en la gráfica se puede evidenciar que la producción de H_2 tiene un incremento entre ER 1 y 5 y una aparente disminución para valores de $\text{ER} > 5$ originada por la disminución de

oxígeno y temperatura lo que infiere que la relación endotérmica $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ sea menos competitiva al generar menor porcentaje de H_2 y CO , pese que para el CO se da la disminución para valores de $ER > 2$ su fracción molar es la más alta entre $ER=2$ y $ER=5$. A diferencia del CO y H_2 al aumentar el ER las cantidades de CO_2 disminuyen el CO_2 es el compuesto que predomina en la producción de syngas en $ER=1$ sin embargo su fracción molar disminuye significativamente entre $ER 1$ y 3 para $ER > 3$ no hay producción de CO_2 .

La producción de CH_4 no se ve afectada por el ER en todos los caso equivale a cero pero en elchar se observa un leve ascenso en $ER 5$ debido a la poca cantidad de oxígeno en el ambiente y a la deficiente reacción de gasificación que se presenta.

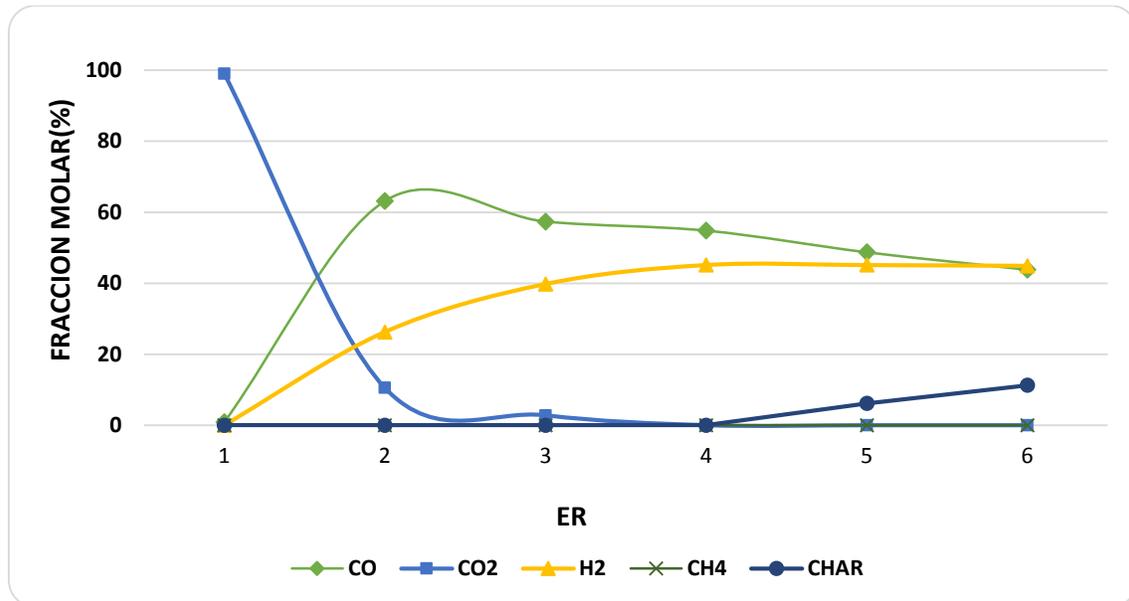


Figura 3 fracción molar en base seca para $SF=0.0$. Fuente propia.

La FIGURA 4 representa el comportamiento de la temperatura de equilibrio adiabática con la variación del ER y SF . Se observa una disminución de temperatura entre $ER=1$ Y $ER=6$ debido a la disminución de aire en proceso de gasificación se reducen las reacciones las reacciones $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ y $C + O_2 \rightarrow CO_2$ exotérmicas [20] la cuales producen CO , CO_2 y el incremento de calor en la mezcla. Entre $ER 5$ y $ER 6$ se genera el proceso de pirólisis.

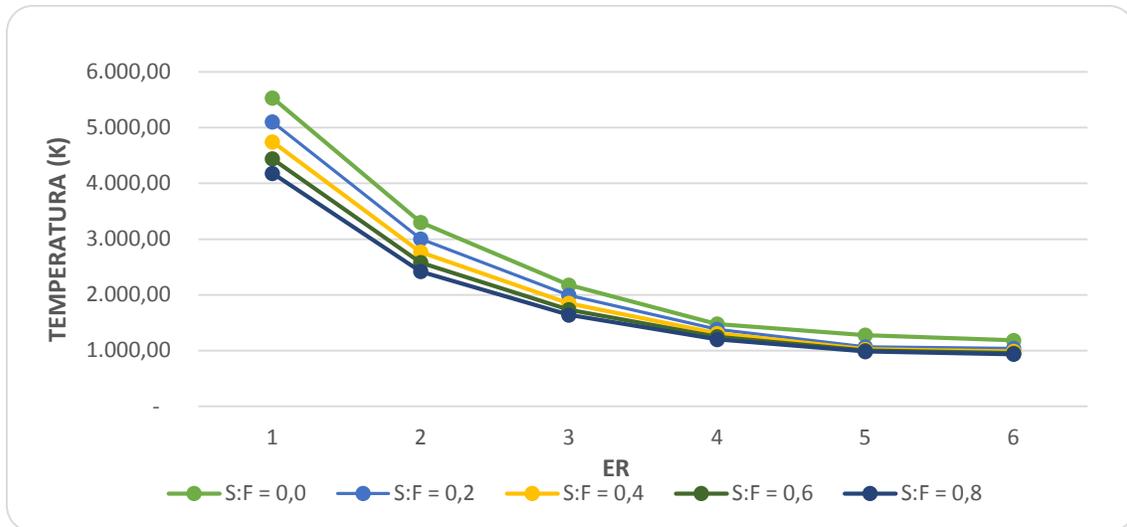


FIGURA 4 Efecto de ER y SF en la temperatura adiabática Figura 3. Efecto de ER en la producción de gases combustibles con SF=0,4 F

La figura 5 corresponde al comportamiento del CO₂ para distintos valores de SF, a partir de ella se puede determinar que para todos los SF tiene una caída en la fracción molar de ER=1 hasta ER=3 y para valores ER>3 se presenta un incremento lineal similar la característica que lo diferencia es que a mayor SF la cantidad de producción de CO₂ se incrementa. Esto ocurre porque la reacción $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$ se hace más competitiva a temperaturas donde en ER>3.

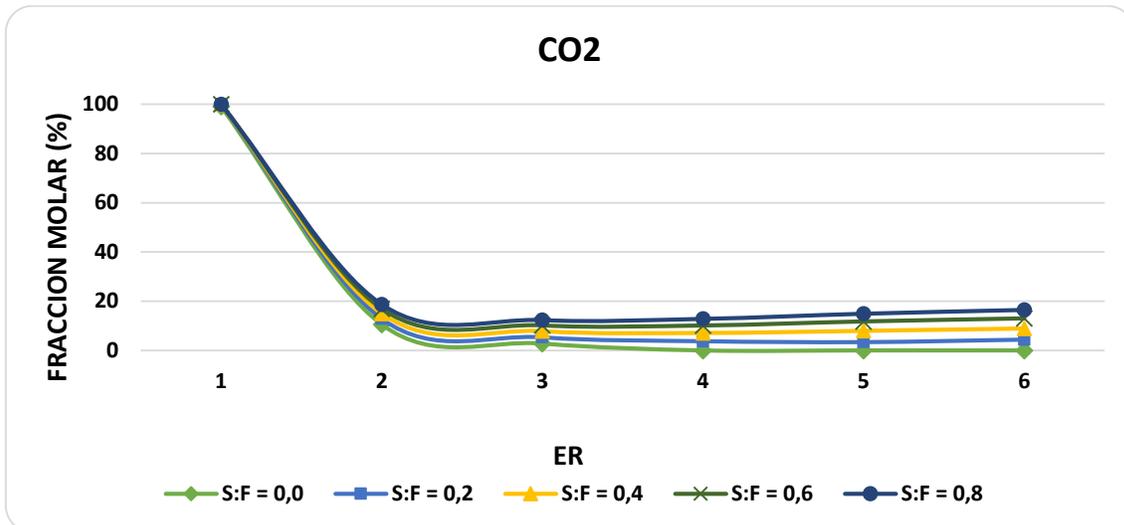


FIGURA 5 Fracción molar de CO₂ en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF

En la figura 6 se observa el comportamiento de CO a distintas relaciones de SF y ER. Se determina que para valores de $SF \geq 2$ se genera una disminución en la fracción molar del compuesto, esto obedece a la adición de vapor de agua a una temperatura del 100°C lo cual disminuye la temperatura de gasificación y aumenta la concentración de H_2O en el proceso, adicionalmente para todos los valores SF y $ER > 2$ se genera una disminución. Para $SF=2$ se generan el pico de concentración debido a las reacciones endotérmicas $\text{C}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO}$ y $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

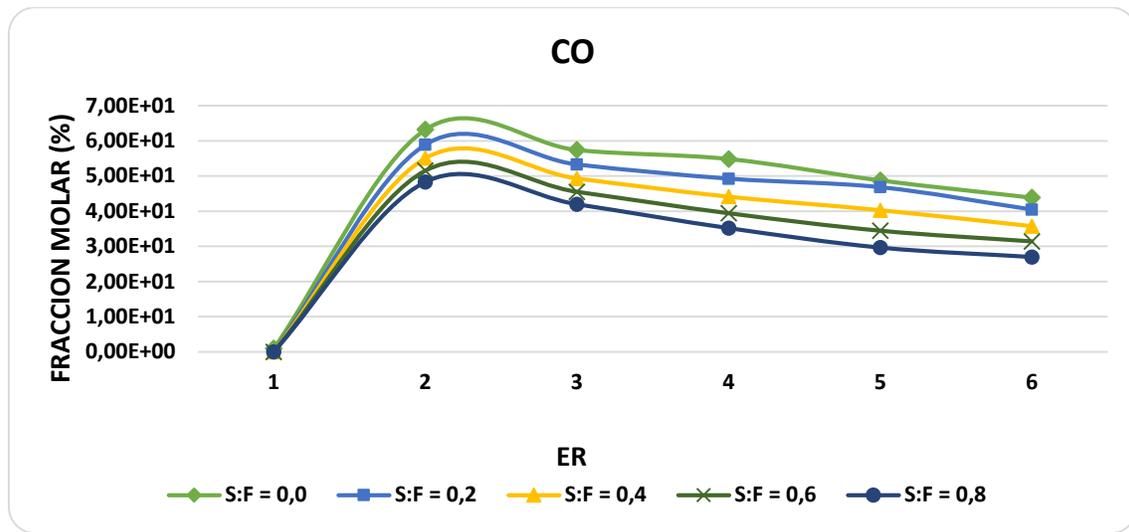


Figura 6 Fracción molar de CO en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF

En la figura 7 se observa el comportamiento del hidrogeno en función de ER y SF. Al incrementar el valor de ER y SF aumenta el valor de la concentración de H_2 . El punto más alto se genera en $ER=5$ y un $SF=0.8$ con una concentración de $54,3\%$ en el syngas en base seca. Si se mantiene constante el valor de SF y se aumenta el valor de ER se incrementa fracción molar de H_2 en mayor proporción comparado a la producción que se da aumentando el SF y manteniendo constante la relación de ER con valor mayor para valores de $ER > 4$, debido a que al haber una relación mayor de vapor/aire la cantidad de átomos de H disponibles para reaccionar aumenta $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ generando una mayor producción de H_2 y CO_2

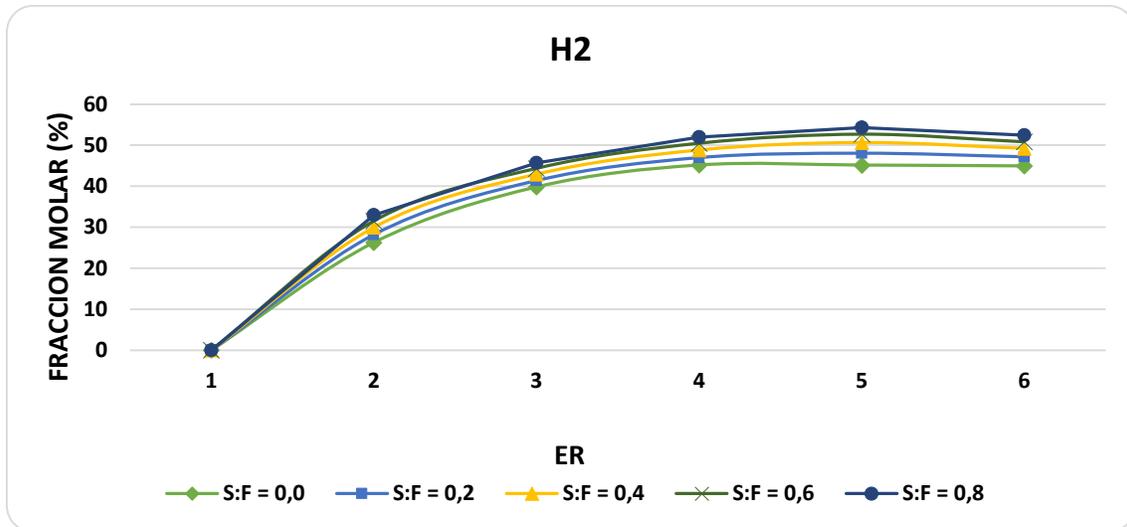


Figura 7 Fracción molar de H₂ en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF.

En la figura se observa que la concentración de metano se da para valores de $ER \geq 5$ esto ocurre por la baja concentración de oxígeno en el proceso, disminuyendo la temperatura del proceso de gasificación dando paso al proceso de pirólisis. Para valores $ER < 5$ el metano es transformado por la reacción de reformado de vapor en CO y H₂ empleando la ecuación $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$.

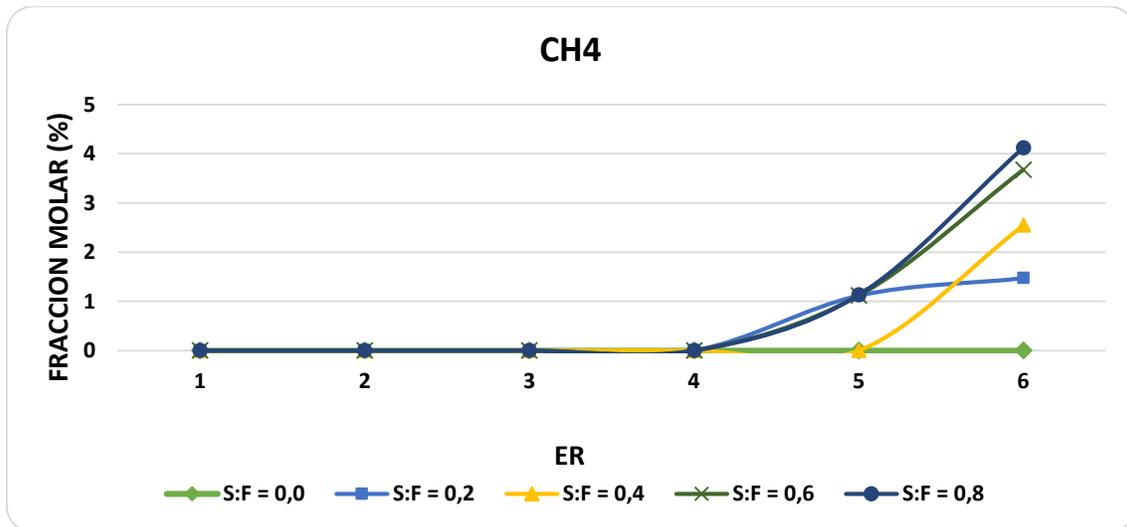


Figura 8 Fracción molar de CH₄ en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF.

En la figura 9 se observa el comportamiento de la producción de char en el proceso de gasificación. El char se produce al generarse la relación incompleta del carbono contenido en la biomasa mediante las siguientes reacciones $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ y $C + O_2 \rightarrow CO_2$ al no transformarse la cantidad total de C en las anteriores se genera un residuo sólido y carbonoso para $ER > 4$ se da un ambiente rico en vapor ocasionando que el carbono reaccione para generar metano $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ y este a su vez para generar CO.

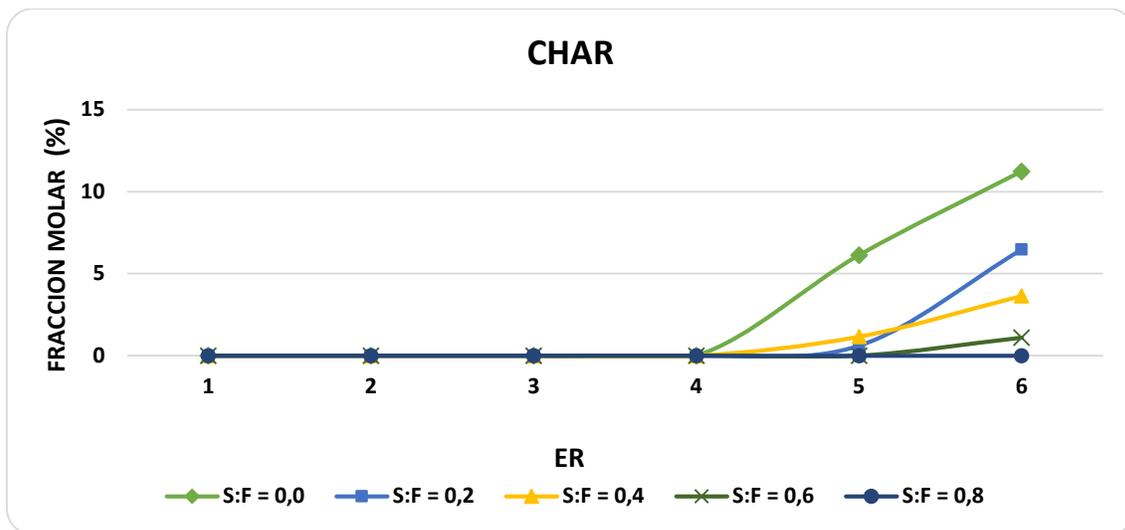


Figura 9 Fracción molar de CHAR en el syngas de salida en base seca para distintos valores de ER y SF.

6.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO TGA. DTG

Las curvas TGA se pueden analizar los componentes volatilizados humedad, celulosa, hemicelulosa y lignina [15] [16] [17] [18]. Acorde a la temperatura se pueden determinar las principales zonas teóricas de descomposición ZONA 1 $>100^{\circ}C$ volatilización de la húmeda, ZONA 2 $(100-250)^{\circ}C$ inicio de descomposición de los extraíbles que son otros compuestos orgánicos e inorgánicos que no formar parte de la pared celular pero representan entre un 2 y 15 % de la biomasa [15], ZONA 3 $(250-400)^{\circ}C$ predomina la descomposición de hemicelulosa, ZONA 4 principalmente descomponían de celulosa y lignina ZONA 5 principalmente descomposición de lignina. [16] A pesar de considerar unas zonas

específicas donde se presenta la mayor descomposición de los compuestos en el proceso de pirólisis de una biomasa de origen vegetal corresponde a una conversión termoquímica simultánea de celulosa, hemicelulosa y lignina. [17]

A continuación se presentan los resultados del análisis TAG y DTG de la macadamia para ese se emplearon 3 tasas de calentamiento $\beta=10$, $\beta=20$ y $\beta=30$ °C/min, entre temperaturas de 30 a 500°C.

En la FIGURA 10 se observa el porcentaje de masa residual no volatilizada de la macadamia bajo las condiciones de temperatura y velocidades de calentamiento mencionadas con anterioridad, con esta curva se puede interpretar el origen de pérdida de peso para este caso es atribuido a reacciones químicas y por su geometría a la descomposición térmica con formación de productos de reacción volátiles.

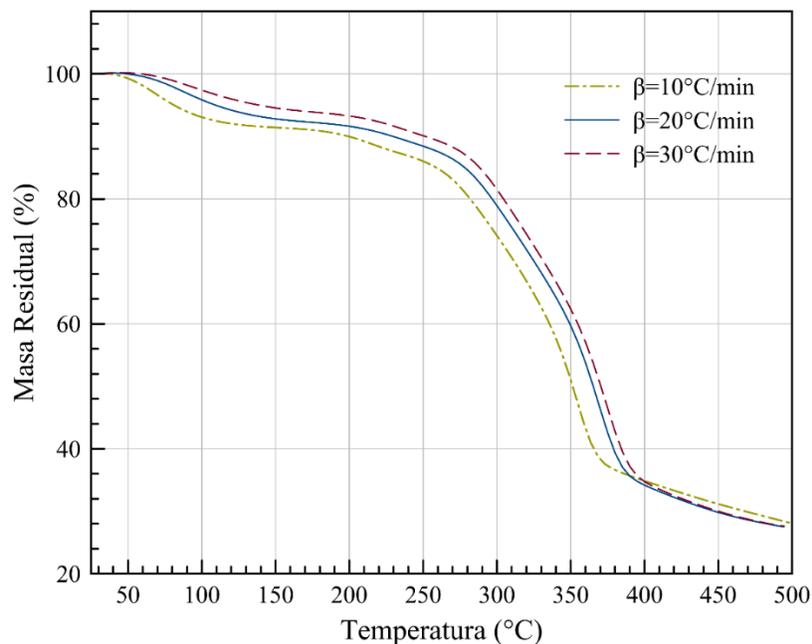


FIGURA 10 Porcentaje de masa residual vs temperatura. TGA.

En la FIGURA 11 se presenta los grados de conversión α (fracción de materia volatilizada) en función de tres tasas de calentamiento. En donde m_i y m_f es la masa no volatilizada para temperaturas de 30°C y 500 °C para cada una de las tasas.

Para una cada una de las tasas de calentamiento ($\beta = 10, \beta = 20$ y $\beta = 30$) °C/min se determina el porcentaje de materia volatilizado. Para la zona 1 donde ocurre la volatilización del vapor los valores corresponden 9.8% 5.7% 3.02% respectivamente. Para la zona 2 de (100 – 200) °C es común que la volatilización de extraíbles sumada a pocas cantidades de celulosa y hemicelulosa su porcentaje es mínimo. Para la zona 3 con temperaturas entre (200 °C – 400 °C) corresponde a un 76.5% 79.2% 80,84% en se encuentra la mayor cantidad de masa volatilizada dada por la celulosa y hemicelulosa, para temperaturas de 400°C y 500°C corresponde un 9% 7% 7%. Una menor pérdida de masa y básicamente se descompone la lignina.

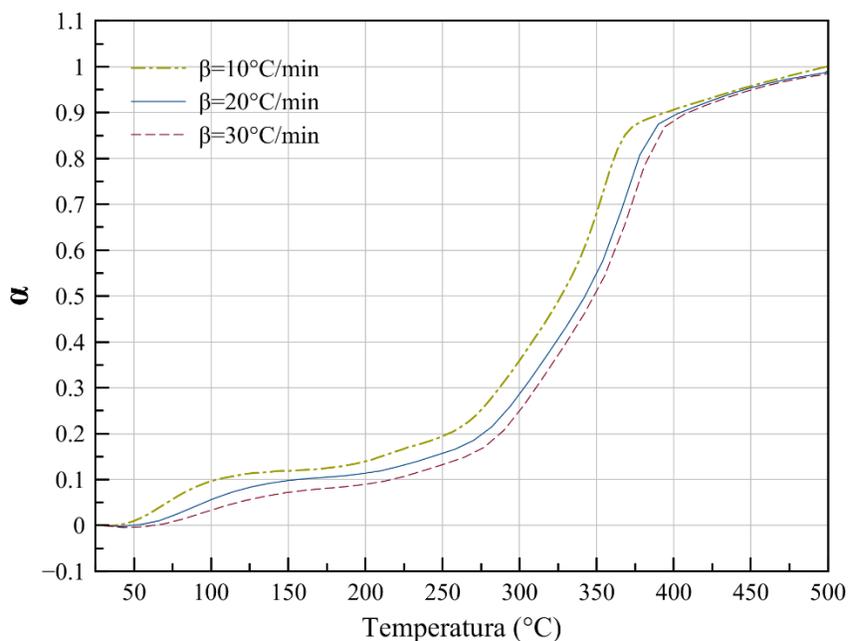


Figura 11 Masa volatilizada vs temperatura.

En la FIGURA 12 se observa la curva DTG la cual mide la derivada del porcentaje de la masa respecto al tiempo. Aunque la curva DTG no contiene información diferente a la curva TGA en esta se amplifica los ruidos de la muestra y se aprecia claramente los picos de volatilización.

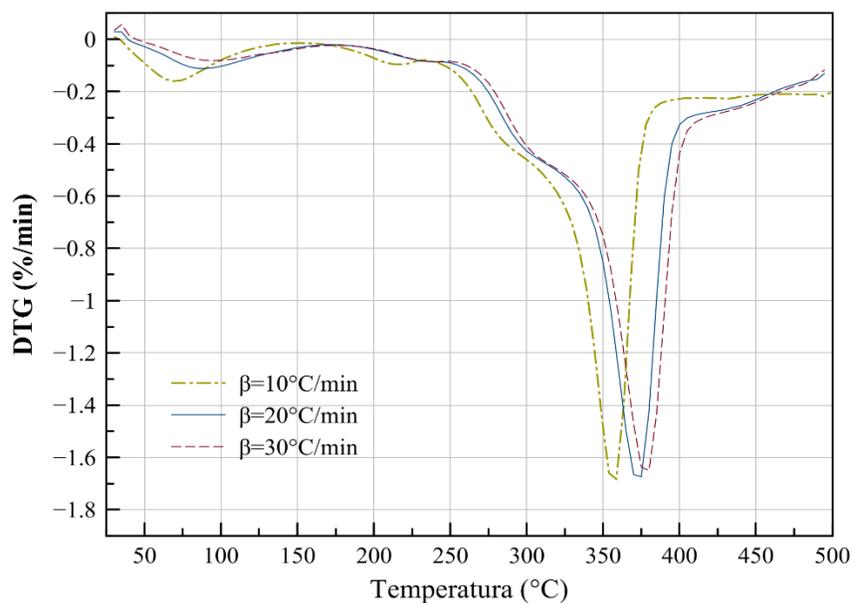


Figura 12 curva DTG.

En la FIGURA 13 representa la derivada de la masa respecto al tiempo igual que la figura 12 en esta grafica se evidencia los picos de volatilización más claramente. En esta se evidencia 4 picos el primero entre temperaturas de (30 a 100)°C volatilización del agua, el segundo pico en el rango de (100-250)°C volatilización de elementos extraíbles, tercer pico de (250-325)°C volatilización de celulosa, el pico más alto se da por la volatilización de la hemicelulosa en rangos de temperaturas de (325-400)°C se atribuye el proceso de pirólisis en la volatilización de celulosa y hemicelulosa.

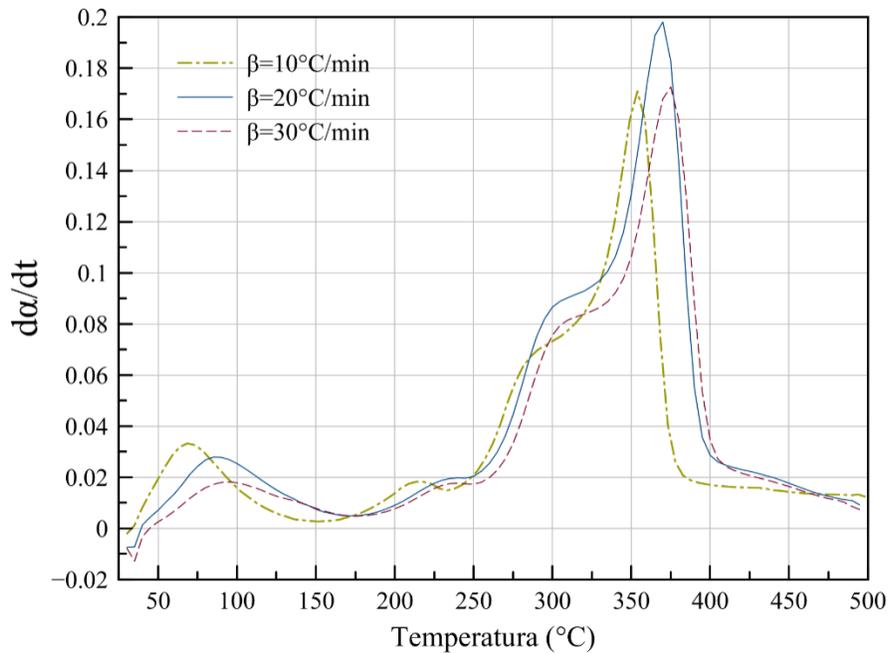


Figura 13 Cambio de la masa volatilizada vs la temperatura frente a la temperatura a diferente tasas de calentamiento.

ANÁLISIS CINÉTICO.

Para determinar la descomposición cinética que ocurre en el proceso de pirólisis estudiado en el análisis termo gravimétrico se emplean cuatro métodos isoconvecionales se usaron grados de conversión (α) entre 0.2 a 0.8, al desarrollar cada una de las ecuaciones propuestas por cada método se obtienen líneas isoconvecioneales Figura 14-17, se determina que con el incremento de α la pendiente cambia y los valores de $1/T$ se hacen más pequeños para todos los métodos. A partir de estas pendientes se determina la energía de activación para cada método ver Figura 18 y Anexos de análisis cinético acorde la figura se puede determinar que las cuatro curvas tiene una tendencia similar al incrementar el grado de conversión la energía aumenta sin embargo los métodos FOW, KAS y STARINK están ajustados entre ellos al no tener una diferencia significativa en el valor de energía de activación a diferencia del método de FRIEDMAN en el cual los valores dieron en un rango superior para todos los α este fenómeno ocurre porque los métodos de FOW, KAS y STARINK incluyen una aproximación o

supuestos en la formulación a diferencia del método de FRIEDMAN cuyos cálculos son más precisos y demostraría el comportamiento real de la activación de energía en el proceso de pirólisis. [16]

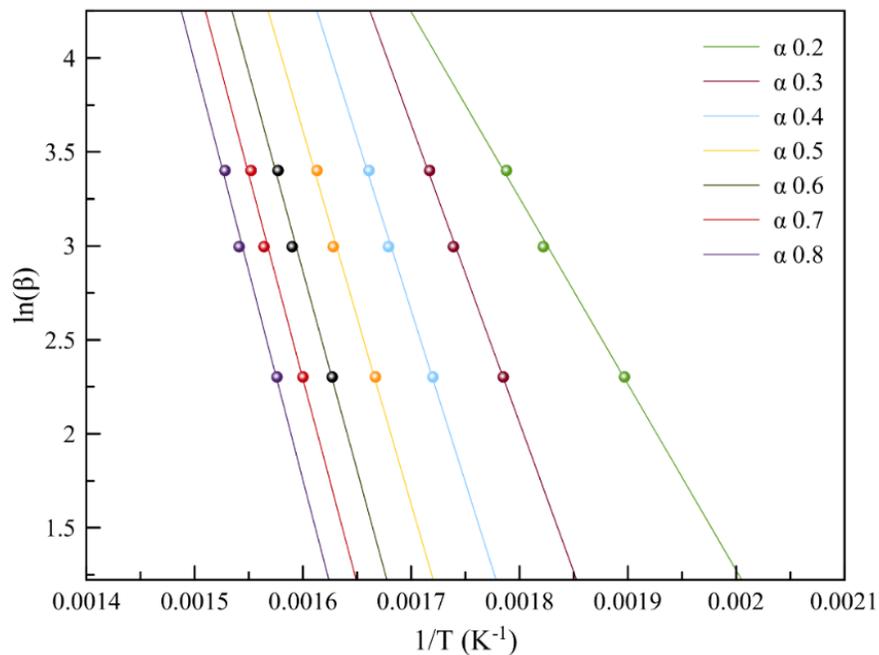


Figura 14 líneas iso-convencionales método FOW

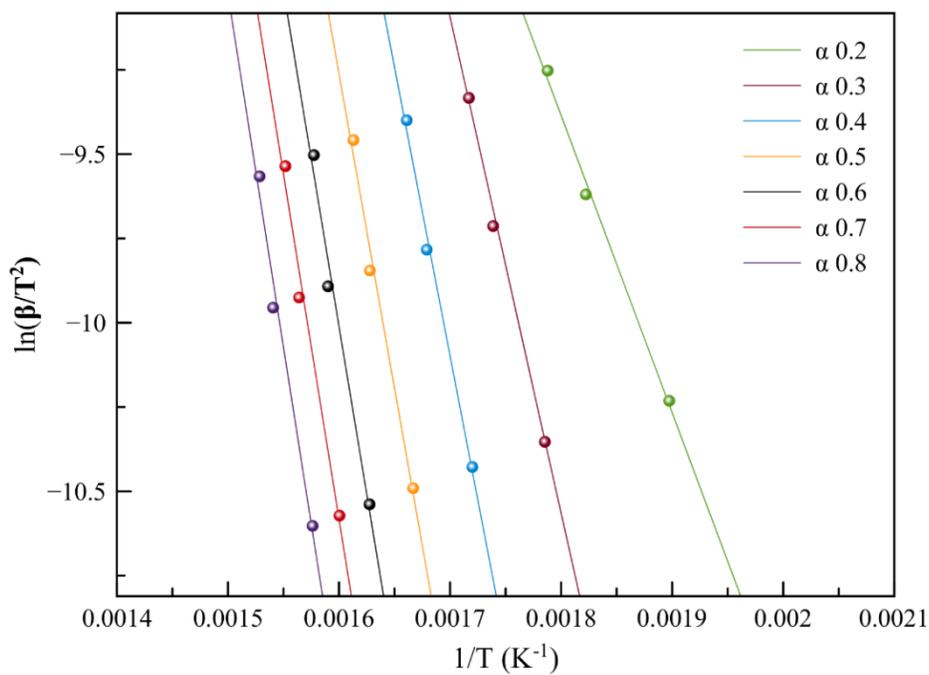


Figura 15 líneas iso-convencionales método KAS.

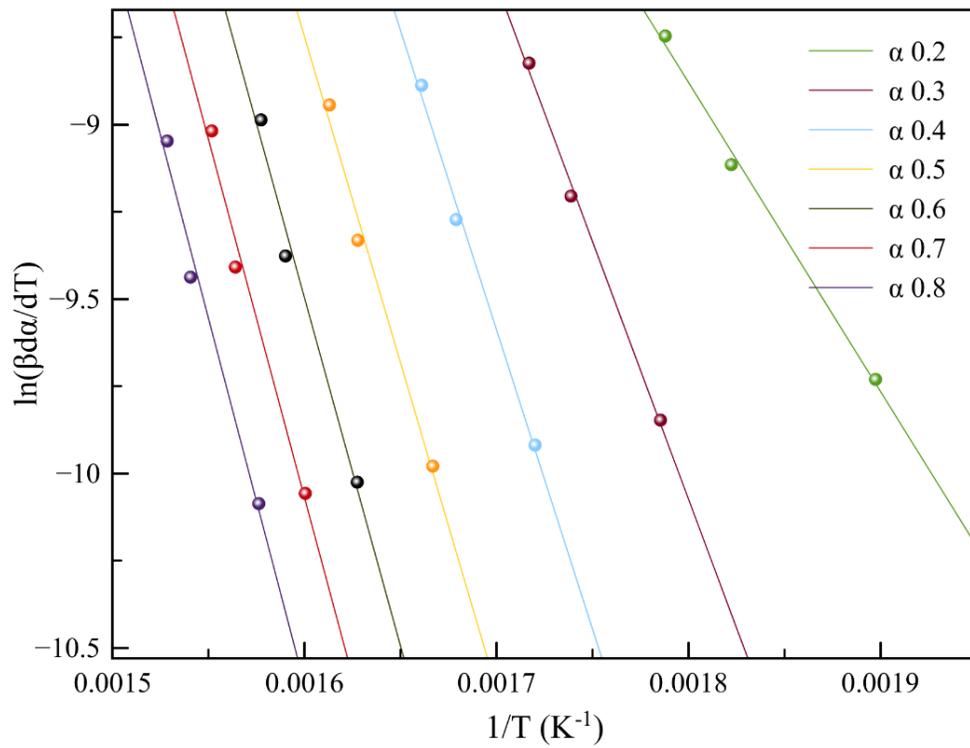


Figura 16 líneas iso-convercionales método STARINK

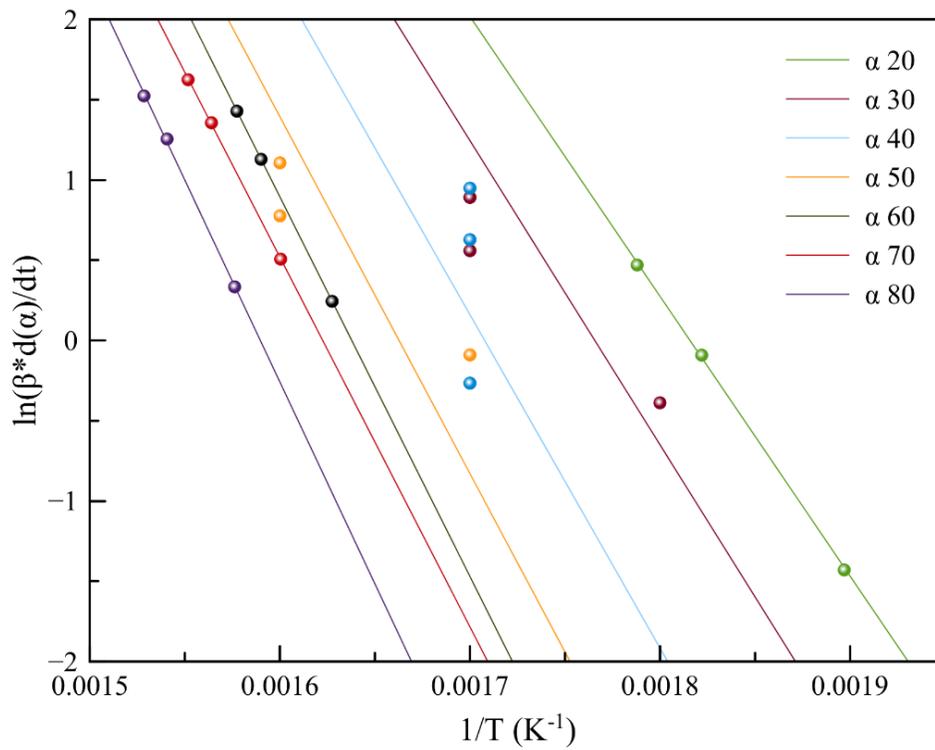


Figura 17 líneas iso-convercionales método FRIEDMAN

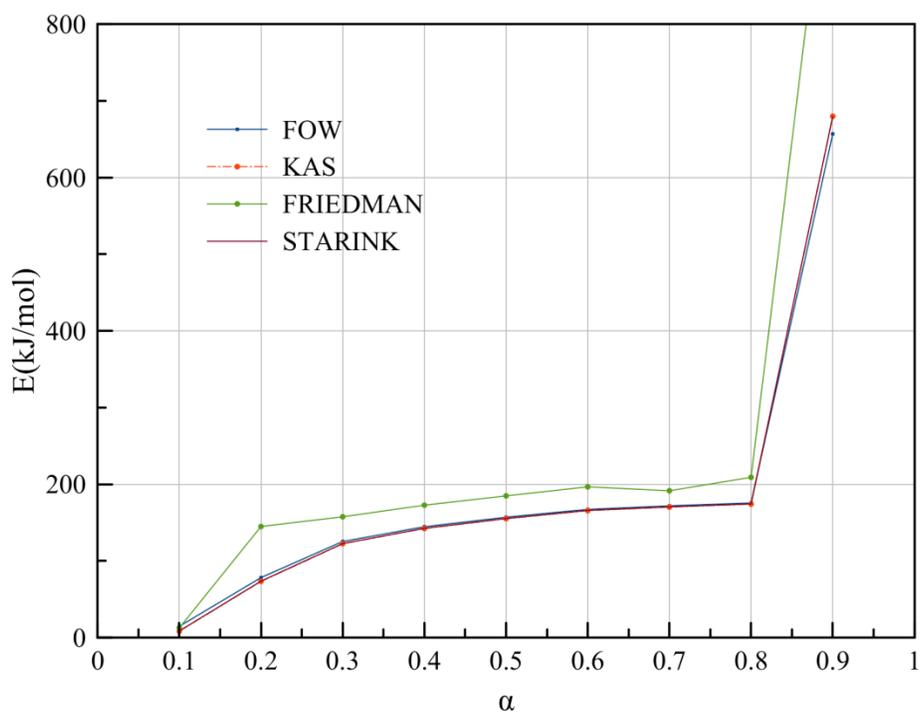


Figura 18 Energía de activación en función de los grados de conversión para los métodos FWO, KAS, STARINK, FRIEDMAN

Tabla 7 Energía de activación acorde al grado de conversión.

α	FOW		KAS		FRIEDMAN		STARINK	
	R^2	E (KJ/MOL)	R^2	E (KJ/MOL)	R^2	E (KJ/MOL)	R^2	E (KJ/MOL)
0.1	0,980	14,679	0,920	8,348	0,765	12,647	0,925	8,625
0.2	0,996	78,240	0,995	73,295	1,000	144,882	0,995	73,597
0.3	0,997	125,347	0,996	122,377	0,996	157,515	0,996	122,659
0.4	0,995	144,560	0,994	142,249	0,998	172,668	0,994	142,528
0.5	0,989	156,995	0,988	155,027	1,000	184,803	0,988	155,308
0.6	0,984	167,232	0,982	165,559	1,000	196,608	0,982	165,841
0.7	0,984	171,822	0,982	170,214	1,000	191,474	0,982	170,499
0.8	0,984	175,611	0,982	174,039	0,999	209,044	0,982	174,327
0.9	0,781	657,012	0,775	680,031	0,659	1085,711	0,776	679,933

7. CONCLUSIONES.

- Para generar gases ricos en hidrogeno se requiere que el proceso de gasificación se realice en un ambiente abundante en aire vapor, lo que infiere el aumento en la cantidad de moles de hidrogeno en el syngas de salida para cualquier valor de ER. Para el estudio el punto con mayor incremento de H₂ con un porcentaje de 54,30 corresponde a ER=5 SF=0.8 para el mismo ER se presenta un incremento de 9,13 entre SF=0,0 y SF=0,8 lo que confirma que la fracción molar de H₂ aumenta al agregar vapor al proceso.
- Al incrementar los valores de SF la fracción molar del char disminuye haciendo el syngas eficiente para el valor máximo de ER=6 con un SF=0,0 se obtiene el valor más alto de generación char 11.13 % a medida del incremento de vapor en la mezcla este disminuye hasta llegar a 0 para un SF=0.8 esta reducción repercute en la producción de CH₄ aumentando para un ER=6 de 0% SF=0,0 a un 4% SF=0,8.
- El proceso de pirólisis se genera principalmente en la zona de 200 °C – 400 °C debido a que en este rango la masa volatilizada alcanza el pico más alto con valores entre 76% al 80%, el pico más alto de descomposición 80% se lleva a cabo con un temperatura de 350°C un $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se atribuye a volatilización de celulosa y hemicelulosa.
- La energía de activación para los cuatro métodos isoconvensionales no isotérmicos aumenta acorde al grado de conversión, debido a que hay liberación de compuestos que reaccionan para incrementar la energía. Los métodos de FOW, KAS Y STARINK generan valores cercanos de energía de activación esto se da principalmente por que emplean un factor de corrección en las formulas estadísticas a diferencia de los valores obtenido en el modelo de FRIEDMAN el cual desarrolla la ecuación de forma analítica con el fin de generar un valor acertado. Para el grado de conversión $\alpha=0,2$ se obtiene FOW 78,24 kJ/mol KAS 73,295 kJ/mol STARINK 73,597 kJ/mol FRIEDMAN 144,882 kJ/mol al aumentar el grado de conversión se obtiene $\alpha=0,4$ FOW 175,61 kJ/mol KAS 174,03kJ/mol STARINK 174,32kJ/mol y FRIEDMAN 209,04 kJ/mol.

Bibliografía

- [1] MINISTERIO DE AGRICULTURA, «Anuario Estadístico del Sector Agropecuario, Bogotá,» pp. 17-21, 2006.
- [2] J. O. H. Z. M. C. a. M. O. E. Escalante-Hernandez, Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia., Bogotá: UPME, IDEAM, COLCIENCIAS, UNIVERSIDAD SANTANDER,, 2010.
- [3] crfg, «www.crfg.org,» [En línea]. [Último acceso: Julio 2016].
- [4] R. P. F. A. R. L. A. C. M. F. C. C. Edwaldo dos Santos Penoni, «Análise de frutos e nozes de cultivares de nogueira-macadâmia,» *Ciência Rural*, vol. 41, nº 12, pp. 2080-2083, 2011.
- [5] I. N. & D. Fruit, «www.nutfruit.org,» 2014. [En línea]. Available: https://www.nutfruit.org/wp-content/uploads/2015/11/global-statistical-review-2014-2015_101779.pdf. [Último acceso: 28 Junio 2016].
- [6] O. S. S. C. Nuchjira Dejang, «A Preparation of Activated Carbon from Macadamia Shell by Microwave Irradiation Activation,» *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 727-732, 2015.
- [7] S. S. Junk-Seok Bae, «Macadamia nut shell-derived carbon composites for post combustion CO₂ capture,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 19, pp. 174-182, 2013.
- [8] B. P. L. T. S. L. M. A. B. Thiago P. Xavier, «Fluid dynamic analysis for pyrolysis of macadamia shell in a conical spouted bed,» *Powder Technology*, vol. 299, pp. 210-216, 2016.
- [9] F. G. M. P. D. R. G. G. S. M. A. A. B. R. J. M. S. H. M. B. P. J. Á. V. M. L. M. R. A. J. A. JESÚS FERNÁNDEZ GONZÁLEZ, Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética, Ediciones Paraninfo, 2015.
- [10] Redproteger.com.ar, «Poder Calorífico.,» [En línea]. Available: http://www.redproteger.com.ar/poder_calorifico.htm. [Último acceso: 18 jun 2017].
- [11] Docente.ucol.mx, «LA ESTEQUIOMETRIA,» 2017, 2017 06 20. [En línea]. Available: http://docente.ucol.mx/silvia_sandoval/public_html/estequi.htm.
- [12] Lidiaconlaquimica., «Entalpía de formación,» wordpress, 20 06 2017. [En línea]. Available: <https://lidiaconlaquimica.wordpress.com/tag/entalpia-de->

formacion.

- [13] Quimitube.com, « Cálculo de la entalpía de reacción con entalpías de formación.,» Quimitube, 20 06 2017. [En línea]. Available: <http://www.quimitube.com/videos/termodinamica-teoria-11-calculo-de-la-entalpia-de-reaccion-a-partir-de-las-entalpias-de-formacion>.
- [14] D. b. martinez, «Impacto del pre-tratamiento de la biomasa,» 2013. [En línea]. Available: <http://eprints.uanl.mx/3266/1/1080240833.pdf>. [Último acceso: 25 06 2017].
- [15] T. H. H. C. Xinsong Yuan, «Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis,» Elsevier Ltd, 2016.
- [16] S. S. Mahmoud Sharara, «Thermogravimetric Analysis of Swine,» Scientific Research Publishing , 2014.
- [17] M. M. A. G. Javier Bonilla, «MODELAMIENTO DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN ADIABÁTICA DE RESIDUOS DE ASERRADERO USANDO MEZCLAS DE OXÍGENO-VAPOR,» bogota, 2017.
- [18] E. r. c. o. netherlands, «ECN,» 2001. [En línea]. Available: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/2073>. [Último acceso: 21 06 2017].
- [19] K. D. R. A. K. M. R. W. C. L. J. a. R. L. H. V. Pasangulapati, Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass, vol. 114, Bioresour. Technol, p. 663–66.
- [20] A. G. a. K. C. K. K. Raveendran, «Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components,» 8 ed., vol. 75, 1996, p. . 987–998 .
- [21] K. G. K. E. F. I. C. M. M. P. A. P. a. A. A. L. S. D. Stefanidis, «“A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,» J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 105, pp. 143».
- [22] J. M. T. A. a. M. P. L. L. Burhenne, “The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, vol. 101, 2013, p. 177–184.
- [23] C. Gracia, «Biocombustibles: ¿energía o alimento?,» pp. 77-103.
- [24] E. P.-M. M. a. G.-O. G. Manals-Cutiño, «ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL DE DIFERENTES BIOMASAS VEGETALES,» Scielo.sld.cu., [En línea]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852. [Último

acceso: 24 06 2017].

- [25] X. G. K. W. a. Z. L. S. Wang, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, vol. 91, 2011, p. 183–189.
- [26] A. V. Bridgwater, Fast pyrolysis of biomass: a handbook. Newbury:, CPL Press, 7, 1999..
- [27] K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilar, “Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components,” *Fuel*, vol. 75, no. 8, pp. 987–998, 1996.
- [28] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, “A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 143–150, 2014.
- [29] V. Pasangulapati, K. D. Ramachandriya, A. Kumar, M. R. Wilkins, C. L. Jones, and R. L. Huhnke, “Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 114, pp. 663–669, 2012.
- [30] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, and M. P. Laborie, “The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 177–184, 2013.
- [31] S. Wang, X. Guo, K. Wang, and Z. Luo, “Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 183–189, 2011.
- [32] S. Sharma and P. N. Sheth, “Air-steam biomass gasification: Experiments, modeling and simulation,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 110, pp. 307–318, 2016