

SIMULADOR DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN LA CONVERSIÓN DE LA BIOMASA FORESTAL DE ASERRÍN DE PINO

SIMULATOR OF THERMODYNAMIC PROPERTIES IN THE CONVERSION OF FOREST BIOMASS OF PINE SAWDUST

Martín Enrique Durán-García^{1,}, Ricardo Alejandro Ruiz-Navas²*

RESUMEN

Los simuladores de procesos químicos representan una herramienta competitiva y funcional que apoya eficazmente el estudio de procesos tan complejos como la conversión termoquímica de la biomasa, específicamente en el modelado y simulación de los mismos. Se diseñan y validan los módulos de programación de un simulador para sistemas en equilibrio líquido-vapor con propiedades termodinámicas en exceso, aplicado en procesos de conversión de biomasa forestal como es el caso del aserrín de pino (*Pinus Arizona*). El diseño involucra el cálculo de la constante de equilibrio por el método fi-gamma con nuevas herramientas de cómputo para la predicción de las propiedades de las fases en equilibrio, y el cálculo del coeficiente de actividad partiendo de los modelos matemáticos de composición local NRTL, UNIQUAC y UNIFAC. Se seleccionó el método de Newton-Raphson para resolver subrutinas de cálculo. En la validación se incorporaron doce (12) nuevos componentes a la librería y sub-módulos de las propiedades de las fases líquido y vapor. La estimación de los puntos de burbuja y rocío para todos los métodos arrojó errores promedios inferiores al 3%, y la composición de la fase de vapor y las propiedades de las fases en equilibrio no superó el 10%.

Palabras clave: Equilibrio líquido vapor, aserrín de pino, *Pinus Arizona*, biomasa, procesos termoquímicos, propiedades en exceso, subproductos de madera.

ABSTRACT

The chemical process simulators represent a competitive and functional tool that effectively supports the study of processes as complex as the thermochemical conversion of biomass, specifically in the modeling and simulation of the same. The programming modules of a simulator for systems in liquid- vapor equilibrium with excess thermodynamic properties, applied in forest biomass conversion processes such as pine saw (*Pinus Arizona*), are designed and validated. The design involves the calculation of the equilibrium constant by the fi-gamma method with new computational tools for the prediction of the properties of the phases in equilibrium and the calculation of the activity coefficient based on the mathematical models of local composition NRTL, UNIQUAC, and UNIFAC. The Newton-Raphson method was chosen to solve computation subroutines. In the validation twelve (12) new components were incorporated into the library and sub-modules of the properties of the liquid and vapor phases. The estimation of the bubble and dew points for all methods yielded mean errors of less than 3%, and the composition of the vapor phase and the properties of the equilibrium phases did not exceed 10%.

Keywords: Liquid vapor balance, pine sawdust, *Pinus Arizona*, biomass, thermochemical processes, properties in excess wood waste.

¹Departamento de Tecnología Industrial, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

²Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

*Corresponding author: martinduran@usb.ve

Received: 10.03.2017 Accepted: 08.04.2020

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los trabajos de modelado y simulación de la conversión termoquímica de la biomasa (vegetal y residual) incluyen diferentes modelos termodinámicos que permiten determinar el comportamiento de propiedades como densidad, entalpía, entropía, temperatura, presión, etc., los cuales han sido desarrollados para la estimación de equilibrios termodinámicos que proporcionan resultados más reales y acertados en este proceso (Lu *et al.* 2007, Gerber y Oevermann 2014, He *et al.* 2014, Olaleye *et al.* 2014, Guo *et al.* 2015, Durán-García 2016).

Específicamente en el modelado y simulación, la resolución de las ecuaciones diferenciales asociadas a los balances de masa, cantidad de movimiento y calor, como el conjunto de ecuaciones asociadas a estimación de propiedades físicas y regímenes de flujo, ha sido realizado computacionalmente a través de programación de métodos numéricos o mediante el uso de simuladores comerciales como ANSYS CFX®, ASPEN PLUS®, COMSOL®, PRO II®, HYSYS®, entre otros, por diferentes investigadores (Nikoo y Mahinpey 2008, Gerber y Oevermann 2014, Liu *et al.* 2014, Shuai *et al.* 2014, Couto *et al.* 2015, Guo *et al.* 2015, Tushar *et al.* 2015, Jin *et al.* 2015, Durán-García y Zeppieri 2017).

Los simuladores de procesos químicos son software de gran utilidad para el ingeniero de procesos en cualquier área de desempeño, sin embargo su importancia radica en el diseño y evaluación de plantas y equipos de procesos, donde se lleva a cabo la transformación de la materia prima para la obtención y manufactura de productos terminados de alto valor comercial, como lo es la biomasa (biomasa forestal) que se genera de la madera al transformarse en gases combustibles (metano e hidrógeno principalmente) de importante valor energético. Estos paquetes informáticos emplean modelos matemáticos que predicen de la mejor manera posible el comportamiento y las propiedades de las sustancias puras y las mezclas resultantes entre éstas denominados modelos termodinámicos (Walas 1990, Nikoo y Mahinpey 2008, Liu *et al.* 2014, Guo *et al.* 2015, Tushar *et al.* 2015, Durán-García 2016, Durán-García y Zeppieri 2017).

Actualmente se ha desarrollado un simulador de procesos químicos con el fin de brindar a los usuarios un paquete informático bajo la modalidad de software libre, que pueda constituirse como una alternativa al uso de programas comerciales que requieran licencias de funcionamiento para operar tales como PRO II®, HYSYS®, entre algunos. En una primera fase, el simulador presentó un pequeño número de componentes químicos almacenados en la base de datos, correspondiente a una serie homóloga de 8 hidrocarburos livianos, debido a que sólo posee dos modelos termodinámicos que se ajustan únicamente en las fases líquido y vapor respectivamente.

Los modelos corresponden a ecuaciones de estado cúbicas que permiten determinar los coeficientes de fugacidad correspondientes a factores correctores de la idealidad de las fases predichas por la Ley de Raoult para presiones bajas y moderadas. La corrección en la fase de vapor - fase líquida propuesta por las ecuaciones se conoce como estimación fi-fi ($\phi_{iV}-\phi_{iL}$). No obstante, el comportamiento matemático predicho para sistemas que presenten componentes polares o componentes no polares con estructuras moleculares complejas se aleja considerablemente de los datos de equilibrio reales.

En éste sentido, la Ley de Raoult modificada que muestra el coeficiente de actividad como factor corrector de la idealidad de la fase líquida, presenta ajustes con desviaciones menos significativas que el modelo previamente descrito, para un intervalo de presiones en el rango de bajas a moderadas, donde se realizan la mayoría de los procesos industriales en general. Los modelos termodinámicos que permiten determinar dicho coeficiente se denominan modelos de la energía de Gibbs en exceso o funciones en exceso, que predicen el comportamiento molecular de las soluciones que presentan desviaciones considerables de la idealidad (Green y Perry 2008, Cohce *et al.* 2010, González *et al.* 2015).

De tal manera, se quiere diseñar los módulos de programación en un simulador de procesos para sistemas en equilibrio líquido vapor con propiedades termodinámicas en exceso que comprenden: el modelo NTRL (Non Random Two Liquid), y los modelos UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Theory) y UNIFAC (The Universal Functional Activity Coefficient) que permiten calcular el coeficiente de actividad y demás propiedades de la fase líquida tales como entalpía, volumen, entropía, entre otras, para evaluar aspectos relacionado al rendimiento del proceso y la estimación rigurosa de requerimientos energéticos, en un mayor número de componentes que permita extender el estudio de las operaciones unitarias de transferencia de masa y calor en estas sustancias químicas presentes en procesos termoquímicos como gasificación de la biomasa forestal, específicamente los residuos de madera del tipo aserrín de pino - *Pinus Arizona* (Lu *et al.* 2007, Green y Perry 2008, Kilkovsky *et al.* 2014, Sreejith *et al.* 2014, Durán-García y Zeppieri 2017, Delviawan *et al.* 2019, Murayama *et al.* 2019, Figueiró *et al.* 2019, Laskowska y Maminski 2020, Loaiza *et al.* 2020).

Específicamente se diseñan los algoritmos para los modelos matemáticos de sistemas de composición local, se desarrollan los modelos matemáticos de solución de ecuaciones no lineales para los cálculos iterativos de los modelos de composición local, se determinan las propiedades de la fase líquida a partir de los modelos de la energía de Gibbs en exceso empleados, y finalmente se validan los módulos de programación diseñados.

Por lo tanto, se incorporan al simulador de procesos el módulo de cálculo de la constante de equilibrio bajo la modalidad $\text{Ø}_i\text{-}\gamma_i$, los módulos para los modelos termodinámicos de composición local: NTRL, UNIFAC y UNIQUAC, y el diseño del módulo que permite el cálculo de propiedades termodinámicas de la fase líquida. En cuanto al cálculo de la constante de equilibrio se toma como estado de referencia a los compuestos constituyentes de la mezcla en estado líquido a las condiciones de la composición de la misma y se estudian los sistemas que presenten miscibilidad total en la fase líquida.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se desarrolló en cuatro fases tomando en cuenta los aspectos metodológicos del caso (Hurtado 2010): diseño de los algoritmos para los modelos matemáticos de sistemas de composición local, desarrollo de los modelos matemáticos de solución de ecuaciones no lineales en los cálculos iterativos de los modelos de composición local, determinación de las propiedades de la fase líquida a partir de los modelos de la energía de Gibbs en exceso empleados, y la validación de los módulos de programación diseñados, las cuales se describen a continuación:

Diseño de los algoritmos para los modelos matemáticos de sistemas de composición local

Se realizó una revisión bibliográfica entre 1984 y 2014 en inglés y español, referente al procedimiento de cálculo de la constante de equilibrio por el método $\text{Ø}_i\text{-}\gamma_i$ y las expresiones algebraicas para el cálculo del coeficiente de actividad asociado a los modelos NTRL, UNIFAC y UNIQUAC, de manera que se elaboren los algoritmos en cada caso (Walas 1990, Kilkovsky *et al.* 2014). En el diseño se utilizaron algoritmos estructurados de manera modular, los cuales permitieron diseñar cada uno por separado en función del modelo termodinámico a emplear.

Otra de las particularidades de la utilización de éste tipo de algoritmo radica en la posibilidad que existan algunos dependientes entre sí, y otros que requieran operaciones matemáticas especiales que pueden establecerse como algoritmos individuales. Esto permite que al momento de diseñarlos, su estructura sea más simple y fácil de transcribir al lenguaje de programación respectivo, y puedan ser llamados por cualquier módulo principal sin tener que volver a ser reescritos.

Desarrollo de los modelos matemáticos para los cálculos iterativos de los modelos de composición local

En ésta fase se procede a seleccionar métodos aproximados de solución de ecuaciones no lineales que permitan resolver numéricamente los problemas de cálculo implícitos en cualquier algoritmo diseñado (punto de burbuja, punto de rocío o flash), de manera que el sistema informático empleado sea capaz de solucionar oportunamente cualquier operación matemática compleja que implique cálculos de ensayo y error. Por lo tanto, fue requerido seleccionar los métodos matemáticos de solución de ecuaciones no lineales más empleados, entre los cuales se pueden mencionar: Newton-Raphson, Gauss-Newton, Runge-Kutta, entre otros.

Determinación de las propiedades de la fase líquida a partir de los modelos de la energía de Gibbs en exceso

Haciendo uso de las relaciones termodinámicas fundamentales y su extensión a las propiedades en exceso, se determina de acuerdo a las expresiones algebraicas de la energía de Gibbs en exceso para cada sistema y sus respectivas condiciones, las propiedades termodinámicas fundamentales de manera rigurosa, como los son la entalpía, la entropía y la densidad para los sistemas reales asociados a mezclas que contienen principalmente la biomasa forestal, esto es, aserrín de pino (*Pinus arizonica Engelm*) que se degrada termoquímicamente (Cohce *et al.* 2010, González *et al.* 2015, Lu *et al.* 2007, Kilkovsky *et al.* 2014, Sreejith *et al.* 2014, Lira-Zúñiga *et al.* 2016, Ramos-Carmona *et al.* 2017, Kumar *et al.* 2018, De Freitas *et al.* 2019, Figueiró *et al.* 2019). Por lo que fue requerida la deducción de expresiones matemáticas de mayor complejidad así como los algoritmos respectivos

asociados a cada propiedad que se desee determinar.

Validación de los módulos de programación diseñados

Posterior al diseño de los algoritmos y de las herramientas de cálculo a emplear en cada caso, se procedió a escribir los algoritmos bajo el lenguaje de programación GAMBAS, el cual permitió añadir los módulos diseñados a la base de datos del simulador. Además se requiere añadir nuevos componentes a la base de datos del simulador y añadir información importante a los componentes ya existentes de manera que el simulador posea la información requerida para la ejecución de los cálculos.

Posteriormente, se procede a realizar la evaluación de equipos tales como tambores separadores (flash), estimación de puntos de burbuja y rocío, operaciones de transferencia de calor que impliquen cambio de fase de manera que se estimen las propiedades de la fase líquida de estos sistemas reales (principalmente agua con residuos forestales de aserrín de pino), y comparar la data obtenida con la arrojada por los simuladores de procesos comerciales empleados (PRO II® y HYSYS®).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados obtenidos con el simulador de procesos posterior a la implantación de los módulos diseñados. Se abarcan los algoritmos y los módulos explicados de manera detalladamente rigurosa. Es importante destacar que desde un principio, debido a la naturaleza del sistema informático desarrollado, se empleó el lenguaje de programación GAMBAS en su versión 3.19, tal como se elaboró el simulador en etapas previas de diseño, bajo la modalidad secuencial modular.

En primera instancia, partiendo de la data experimental (Brassard y Bratley 1997, Scenna 1999, Smith *et al.* 2007, Izquierdo *et al.* 2008), se llevó a cabo una selección de los sistemas binarios en estudio de acuerdo a los ajustes de parámetros de interacción energéticos en relación a los modelos NRTL y UNIQUAC. Se incorporaron a la base de datos 12 nuevos componentes. Posterior a ello, se observan los resultados arrojados por el simulador, y su comparación con los simuladores comerciales citados previamente (PRO II y HYSYS) y los valores experimentales, lo cual valida los resultados obtenidos en el software libre.

Algoritmos diseñados e incorporados al simulador de procesos

A continuación se presenta el diseño de los algoritmos de cálculo incorporados en el simulador en software libre, así como los argumentos relacionados a las condiciones de operación del proceso termoquímico a simular y los criterios del porqué se han incorporado, con el propósito de generar el mejor aporte posible a través del simulador:

Sub-módulo de la presión de vapor y calor latente de vaporización

En relación a los módulos y sub-módulos diseñados e implantados en el simulador, cabe destacar que se adicionó una nueva correlación para la estimación de la presión de vapor, cuya ecuación tiene similitud con la ecuación de Wagner la cual es reconocida por su alta precisión, a su vez porque el rango de aplicación es mayor para los sistemas estudiados.

Éste es un aspecto que entra en contraste con la relativa simplicidad que presentan otras correlaciones como la ecuación de Antoine, la cual es posible encontrar explícita tanto en T como en P, pero los rangos de aplicación se encuentran notoriamente restringidos; por lo cual para efectos de su aplicación en la simulación de procesos químicos no resulta ser la más adecuada.

Se presentan en la Figura 1 y Figura 2 los sub-modelos correspondientes a la presión de vapor y calor latente de vaporización:

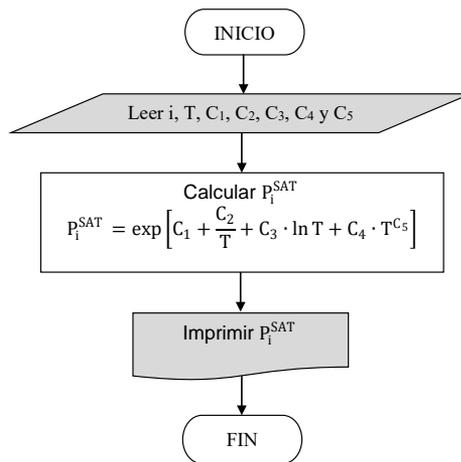


Figura 1: Diagrama de flujo sub-módulo de presión de vapor.

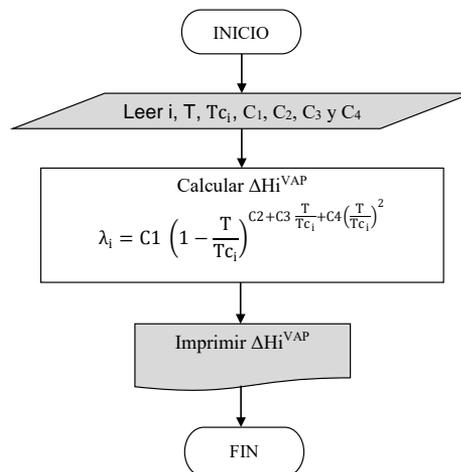


Figura 2: Diagrama de flujo sub-módulo de calor latente de vaporización.

Sub-módulo de la entalpía de la fase de vapor

En la Figura 3, se presenta el sub-módulo que permite determinar la entalpía de la fase de vapor en los sistemas estudiados en el proceso de conversión termoquímica de la biomasa forestal (aserrín de pino, *Pinus Arizona*):

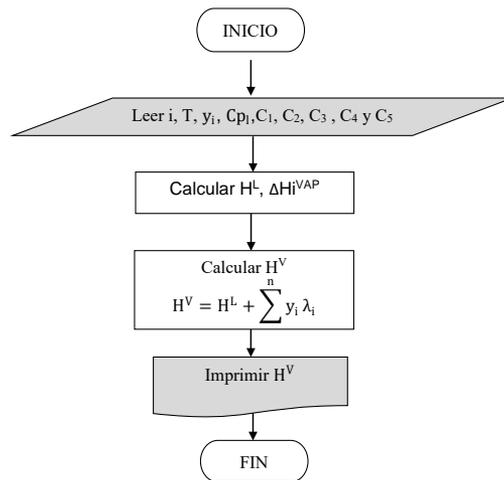


Figura 3: Diagrama de flujo sub-módulo de entalpía fase de vapor (saturación).

Respecto a los estados de referencia empleados en la estimación de las propiedades de la fase líquida para el cálculo de entalpías puntuales, se seleccionó la temperatura del punto triple del agua (0,01°C o 273,16K), y para todas las especies como líquido saturado a esas condiciones de temperatura.

Por tal razón el cálculo de las entalpías en los líquidos saturados, considerando que todos los componentes adicionados pueden ser considerados como líquidos incompresibles, solo viene dado por la evaluación de la integral del término de capacidad calorífica entre la temperatura de referencia y la del sistema.

Sub-módulo del coeficiente de actividad por el método NRTL

En la Figura 4, se presenta el sub-módulo que permite determinar el coeficiente de actividad por el método NRTL en los sistemas estudiados de conversión termoquímica de la biomasa forestal (aserrín de pino, *Pinus Arizona*):

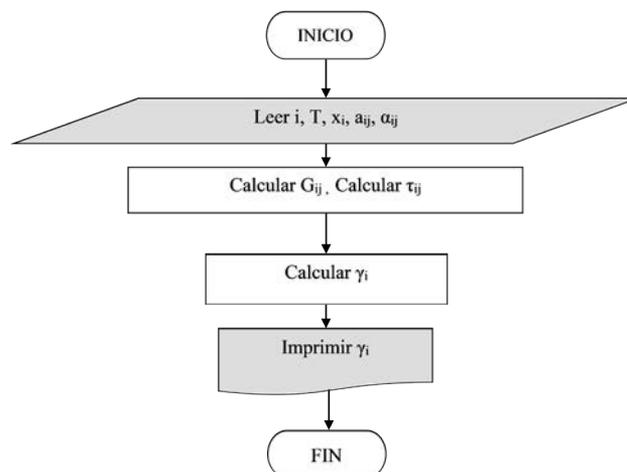


Figura 4: Diagrama de flujo Sub-módulo de Coeficiente de actividad NRTL.

Sub-módulo del coeficiente de actividad por el método UNIQUAC

En la Figura 5, se presenta el sub-módulo para la determinar el coeficiente de actividad por el método UNIQUAC en los sistemas estudiados del proceso de conversión termoquímica de la biomasa forestal (aserrín de pino, *Pinus Arizonica*):

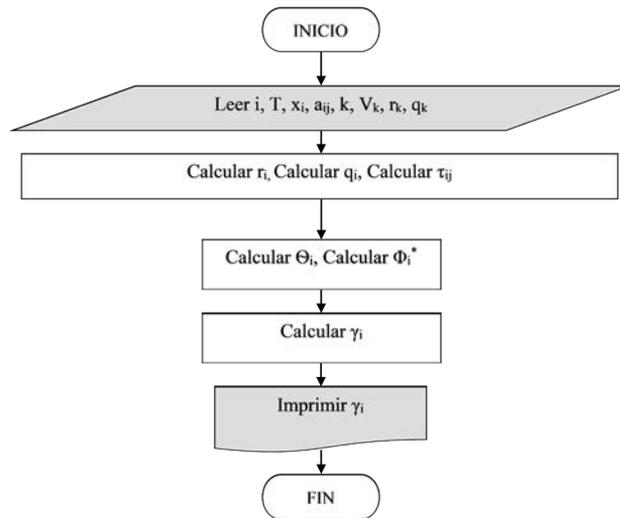


Figura 5: Diagrama de flujo Sub-módulo de Coeficiente de actividad UNIQUAC.

Sub-módulo del coeficiente de actividad por el método UNIFAC

En la Figura 6, se presenta el sub-módulo para la determinar el coeficiente de actividad por el método UNIQUAC en los sistemas estudiados del proceso de conversión termoquímica de la biomasa forestal (aserrín de pino, *Pinus Arizonica*):

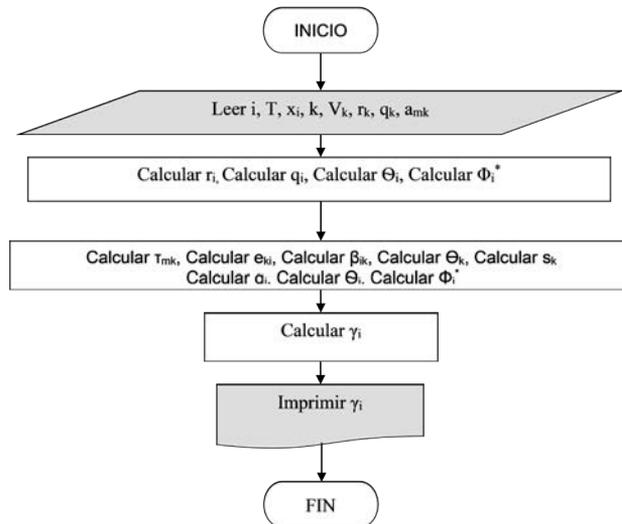


Figura 6: Diagrama de flujo sub-módulo de coeficiente de actividad UNIFAC.

Fue requerido adicionar los módulos de cálculo de los puntos de burbuja, rocío y flash bajo la modalidad fi-gamma, donde las interacciones moleculares que presentan los sistemas binarios estudiados se alejan com-

pletamente del comportamiento ideal y los modelos matemáticos implantados se ajustan mejor. Los módulos para los cálculos de los puntos de burbuja, rocío y flash se tomaron de la bibliografía (Lu *et al.* 2007, Smith *et al.* 2007, Kilkovsky *et al.* 2014).

En relación a los demás sub-módulos implantados, aparte de los modelos matemáticos de composición local para la estimación del coeficiente de actividad (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC), se encuentran las herramientas empleadas para la estimación de las propiedades de la fase líquida. En la selección de los métodos numéricos empleados en la resolución de ecuaciones no lineales se encuentra el método de Newton-Raphson, el cual se empleó para la estimación de la temperatura de saturación en los cálculos de temperatura de burbuja y rocío, arrojando resultados satisfactorios.

Ajuste de parámetros de interacción

Todos los datos fueron calculados a partir de los parámetros de interacción obtenidos mediante mínimos cuadrados. No obstante para el modelo NRTL se utilizó la herramienta de cálculo computacional denominada DATAFIT®. Mientras que para el ajuste de parámetros en la ecuación UNIQUAC se empleó la herramienta SOLVER de Microsoft Excel 2010 (ambos son ajustes que se aplican en la programación para modelos no lineales), brindando estimaciones precisas tanto en las temperaturas como en la composición de la fase de vapor, donde los valores más divergentes se encuentran en los más cercanos de la composición cero (0), no obstante los errores promedio en el cálculo de la composición del vapor se encuentran dentro de los márgenes permisibles menores a dos dígitos (<10%). Ambos son ajustes que se aplican en modelos no lineales.

Un aspecto que es importante discutir es la naturaleza química de los componentes o constituyentes añadidos a la librería, debido a que en fases preliminares el simulador sólo disponía en su base de datos tan solo ocho (8) compuestos químicos, pertenecientes a la familia de los denominados hidrocarburos livianos, por lo cual las ecuaciones de estados cúbicas, entre las más destacadas las que poseía el simulador: las ecuaciones Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR), tienen la particularidad de adaptarse al comportamiento del equilibrio líquido-vapor de éstos sistemas en ambas fases de manera apropiada.

No obstante, dichas ecuaciones no se ajustan en la fase líquida para otros componentes como los añadidos al software. Los sistemas en estudio (que incluye principalmente a las especies químicas que se presentan en la degradación termoquímica de la biomasa forestal) presentan una gama de familias de compuestos orgánicos diversos como lo son los alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y algunos componentes no polares (Kojima *et al.* 1993, Castro *et al.* 2008, Durán-García 2016, Kumar *et al.* 2018, Fuigueiró *et al.* 2019).

En primera instancia, se abarca la selección de los nuevos componentes que fueron añadidos a la librería del simulador de procesos químicos. Partiendo de los datos de equilibrio, los componentes añadidos dieron un total de doce (12) nuevas especies: acetona, cloroformo, metanol, agua, tetracloruro de carbono, benceno, etanol, acetato de etilo, 2-propanol, ácido acético, 1-butanol y ácido fórmico. Los errores promedio obtenidos en el cálculo de la composición de la fase de vapor de acuerdo a los parámetros energéticos se muestran a continuación:

Tabla 1: Error promedio en el cálculo de la composición del vapor.

Sistema	Modelo NRTL	Modelo UNIQUAC
	% Error Promedio	% Error Promedio
Acetona - Cloroformo	1,59	1,35
Acetona - Metanol	0,79	0,77
Acetona - Agua	0,76	0,51
Tetracloruro de Carbono - Benceno	0,43	0,40
Cloroformo - Metanol	0,75	1,48
Etanol - Benceno	2,77	2,95
Etanol - Agua	2,40	0,96
Acetato de Etilo - Etanol	1,34	1,40
Metanol - Benceno	3,30	3,53
Metanol - Acetato de Etilo	1,92	1,90
Metanol - Agua	2,41	2,24
2-Propanol - Agua	1,98	1,96
Agua - Ácido Acético	2,33	2,76
Agua - 1-Butanol	3,65	4,22
Agua - Ácido Fórmico	4,95	5,13

Partiendo de los porcentajes de errores indicados en la Tabla 1, los cuales fueron calculados respecto a los datos proporcionados por Green y Perry (2008): error porcentual que se determina como la diferencia del valor de referencia o real menos el valor obtenido por el modelo, entre el valor real. Todos los sistemas binarios seleccionados presentan un error promedio en el cálculo de la composición de la fase de vapor que no logra alcanzar el 5,15%, en algunos casos no llegan al 1%, lo cual indica un ajuste adecuado de parámetros energéticos para las ecuaciones NRTL y UNIQUAC. De acuerdo a Scenna (1999), Prausnitz *et al.* (2000) y Lu *et al.* (2007), el criterio para afirmar si el sistema termodinámico se ajusta es que el error en la composición del vapor sea inferior al 10%.

Para derivar las expresiones de la energía de Gibbs en Exceso, se empleó una aproximación (Ecuación 1) de la derivada en un punto extendida a un desarrollo de potencias de Taylor que presenta resultados altamente satisfactorios (Cohce *et al.* 2010, González *et al.* 2015).

$$f'(x) = \frac{-25f(x) + 45f(x+h) - 36f(x+2h) + 16f(x+3h) - 3f(x+4h)}{12h} \quad (1)$$

Validación del software

Respecto a la validación del software, se emplearon las ecuaciones de NRTL, UNIQUAC Y UNIFAC para la estimación del coeficiente de actividad de la fase líquida y la ecuación de Soave-Redlich-Kwong que permite determinar los coeficientes de fugacidad del componente en la mezcla y el coeficiente de fugacidad de cada componente evaluado a la presión de saturación de cada uno, incluso tomando en cuenta el factor de corrección de Poynting de manera que se garantice una estimación lo más rigurosa posible.

Dicha validación se llevó a cabo comparando los datos dados por los reportes del simulador, junto con los datos obtenidos por dos (2) simuladores comerciales conocidos como PRO II versión 9.2 y HYSYS versión 8.8, así como los valores experimentales. Los casos más relevantes son los mostrados a continuación. En el caso No. 1 con 4 componentes y caso No. 2 con 6 componentes.

Caso de estudio 1

Corresponde al sistema acetona, metanol, etanol agua (con trazas de biomasa forestal no degradada), cuya composición de la fase es equimolar ($z_i=0,25$), la temperatura de operación es 350K y la presión de 450kPa para los cálculos de presión de burbuja y rocío.

Tabla 2: Caso 1. Cálculo de la presión de burbuja a 350K. Modelo NRTL.

Comp.	Simulador	PROII	HYSYS	¹ % E _{SP}	² % E _{SH}	³ % E _{PH}	⁴ % E _{ES}
Acetona	0,4615	0,4496	0,4518	2,647	2,158	0,005	3,192
Metanol	0,2493	0,2554	0,2559	2,388	2,579	0,195	3,116
Etanol	0,1726	0,1754	0,1710	1,596	0,936	2,573	2,936
Agua	0,1166	0,1195	0,1213	2,427	3,855	1,464	2,745
T (K)	350	350	350	-	-	-	-
P (kPa)	158,32	157,32	158,4	0,636	0,051	0,682	3,187
Entalpía fase líquida (kJ/kmol)	7836,95	7824,4	2,57E+05	0,160	-103,055	-103,050	4,352
Entalpía fase vapor (kJ/kmol)	40903,52	41713,7347	2,16E+05	1,942	-118,911	-119,285	5,103
Entropía fase líquida (kJ/kmol)	38,83	-	54,46	-	28,700	-	-
Entropía fase vapor (kJ/kmol)	131,2	-	150,5	-	12,824	-	-
Densidad fase líquida (kg/m ³)	759,49	752,853	760	0,882	0,067	0,940	2,954
Densidad fase vapor (kg/m ³)x10 ³	2489,77	2484	2501	0,232	0,449	0,680	3,037
Entalpía ideal + Entalpía de Exceso	8883,99	-	-	-	-	-	-
Entropía ideal + Entropía de Exceso	39,71	-	-	-	-	-	-
Variación de entalpía (kJ/kmol)	33066,57	33889,3347	40200,00	2,428	17,745	18,621	3,163

¹%E_{SP} Porcentaje de error de los resultados en PROII respecto al Simulador en Software Libre

²% E_{SH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto al Simulador en Software Libre

³% E_{PH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto a PROII

⁴%E_{ES} Porcentaje de error de los resultados en el Simulador en Software Libre y los Valores Experimentales

Todos los casos corresponden al error porcentual que se determina como la diferencia del valor de referencia o real menos el valor obtenido por el modelo correspondiente, entre el valor de referencia.

Como puede observarse en la Tabla 2 respecto a los cálculos realizados con el modelo NRTL, los resultados tienen mucha similitud entre el simulador en software libre y los simuladores comerciales. HYSYS brinda menor porcentaje de error promedio (0,051% en la presión de burbuja) respecto a PRO II en muchos de los ítems estudiados. No obstante el error más notorio se encuentra en las entalpías y las entropías, ya que sobrepasa los límites permisibles de ajuste del modelo termodinámico, no permitiéndose realizar la estimación correspondiente (Scenna 1999, Prausnitz *et al.* 2000, Lu *et al.* 2007). Sin embargo, observando el resultado obtenido a través del simulador PRO II, se llega a la consideración que el error se fundamenta principalmente en el estado de referencia empleado en el simulador HYSYS, ya que las entalpías de ambas fases respecto a PRO II no lograron superar el 2%.

Tabla 3: Caso 1. Cálculo de la presión de burbuja a 350K. Modelo UNIQUAC.

Comp.	Simulador	PROII	HYSYS	¹ % E _{SP}	² % E _{SH}	³ % E _{PH}	⁴ % E _{ES}
Acetona	0,4507	0,4527	0,4442	0,442	1,463	0,019	1,947
Mctanol	0,2467	0,2515	0,2543	1,909	2,989	1,101	2,033
Etanol	0,1729	0,1761	0,1715	1,817	0,816	2,682	1,922
Agua	0,1297	0,1197	0,1300	8,354	0,231	7,923	1,869
T (K)	350	350	350	-	-	-	-
P (kPa)	156,65	156,79	153,6	0,089	1,986	2,077	
Entalpía fase líquida (kJ/kmol)	7836,95	7824,4071	2,57E+05	0,160	-103,055	-103,050	2,137
Entalpía fase vapor (kJ/kmol)	41050,49	41711,59	2,16E+05	1,585	-118,978	-119,284	2,048
Entropía fase líquida (kJ/kmol)	36,72	-	54,46	-	32,574	-	-
Entropía fase vapor (kJ/kmol)	131,62	-	150,5	-	12,545	-	-
Densidad fase líquida (kg/m ³)	759,49	752,853	760	0,882	0,067	0,940	1,548
Densidad fase vapor (kg/m ³)x10 ³	2437,22	2480	2501	1,725	2,550	0,840	1,635
Entalpía ideal + Entalpía de Exceso	8387,06	-	-	-	-	-	-
Entropía ideal + Entropía de Exceso	38,29	-	-	-	-	-	-
Variación de entalpía (kJ/kmol)	33213,54	33887,1829	40200,00	1,988	17,379	18,629	1,857

¹%E_{SP} Porcentaje de error de los resultados en PROII respecto al Simulador en Software Libre

²% E_{SH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto al Simulador en Software Libre

³% E_{PH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto a PROII

⁴%E_{ES} Porcentaje de error de los resultados en el Simulador en Software Libre y los Valores Experimentales

Todos los casos corresponden al error porcentual que se determina como la diferencia del valor de referencia o real menos el valor obtenido por el modelo correspondiente, entre el valor de referencia.

Respecto al modelo UNIQUAC presentado en la Tabla 3, el error más notorio pero que no sobrepasa los límites establecidos de ajuste del modelo termodinámico (Scenna 1999, Prausnitz *et al.* 2000, Lu *et al.* 2007), corresponde a la composición de la fase de vapor para el componente agua en el simulador PRO II, sin embargo respecto al simulador HYSYS el ajuste del modelo es muy bueno pues no alcanza el 0,25% de error promedio en cuanto a las composiciones se refiere, pero en las entalpías y entropías presenta un comportamiento totalmente divergente como en el caso del modelo NTRL.

Otro aspecto estudiado es el calor latente de vaporización de la mezcla, el cual se encuentra asociado a la variación de entalpía (ΔH), donde se observan divergencias considerables sólo respecto al simulador HYSYS, sin embargo al observar que en los resultados correspondientes al simulador PRO II y los experimentales con un error promedio que no alcanza el 2%, entonces se considera que el software propuesto permite resultados apropiados del modelo termodinámico dentro de los niveles de ajuste (Scenna 1999, Prausnitz *et al.* 2000, Lu *et al.* 2007).

Tabla 4: Caso 1. Cálculo de la presión de burbuja a 350K. Modelo UNIFAC.

Comp.	Simulador	PROII	HYSYS	¹ % E _{SP}	² % E _{SH}	³ % E _{PH}	⁴ % E _{ES}
	X _v	X _v	X _v				
Acetona	0,4810	0,4767	0,4834	0,902	0,496	0,014	1,131
Metanol	0,2430	0,2432	0,2416	0,082	0,579	0,662	1,485
Etanol	0,1699	0,1727	0,1710	1,621	0,643	0,994	1,597
Agua	0,1061	0,1074	0,1041	1,210	1,921	3,170	1,523
P (kPa)	155,57	155,5	161,1	0,045	3,433	3,476	1,392
Entalpía fase líquida (kJ/kmol)	7836,95	7824,4	2,57E+05	0,160	-103,049	-103,045	1,192
Entalpía fase vapor (kJ/kmol)	40709,06	41541,62	2,17E+05	2,004	-118,803	-119,188	1,238
Entropía fase líquida (kJ/kmol)	36,72	-	79,31	-	53,701	-	-
Entropía fase vapor (kJ/kmol)	130,64	-	149,4	-	12,557	-	-
Densidad fase líquida (kg/m ³)	759,49	752,853	760,1	0,882	0,080	0,953	1,086
Densidad fase vapor (kg/m ³)x10 ³	2437,22	2501	2609	2,550	6,584	4,140	1,947
Entalpía ideal + Entalpía de Exceso	7836,95	-	-	-	-	-	-
Entropía ideal + Entropía de Exceso	36,72	-	-	-	-	-	-
Variación de entalpía (kJ/kmol)	32872,11	33717,22	40500,00	2,506	18,834	20,117	2,150

¹%E_{SP} Porcentaje de error de los resultados en PROII respecto al Simulador en Software Libre

²% E_{SH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto al Simulador en Software Libre

³% E_{PH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto a PROII

⁴%E_{ES} Porcentaje de error de los resultados en el Simulador en Software Libre y los Valores Experimentales

Todos los casos corresponden al error porcentual que se determina como la diferencia del valor de referencia o real menos el valor obtenido por el modelo correspondiente, entre el valor de referencia.

Se puede observar que las entalpías de exceso calculadas para los tres modelos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC presentan valores realmente distantes entre sí, la cercanía más notoria se encuentra entre los modelos NRTL y UNIQUAC, ya que son funciones altamente dependientes de la temperatura. Sin embargo, respecto al modelo UNIFAC, tal como se observa en la Tabla 4, la diferencia entre la entalpía ideal y la entalpía total que considera la entalpía de exceso es nula, lo cual lleva a inferir que el coeficiente de actividad calculado por la ecuación UNIFAC no presenta variaciones apreciables para pequeños rangos de temperatura.

En los tres modelos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC se puede calcular la densidad en fase líquida y fase vapor con un error promedio menor al 7%, encontrándose de tal manera un buen nivel de ajuste del modelo termodinámico como lo establece la literatura (Scenna 1999, Prausnitz *et al.* 2000, Lu *et al.* 2007).

Respecto a la Tabla 5 y la Tabla 6, la evaluación correspondiente al cambio de fase, se puede observar que entre PRO II y el simulador los resultados son altamente satisfactorios, y el calor arrojado por PRO II no diverge en más que 5,025% al calculado por el simulador, de igual forma para el simulador, el error arrojado respecto a los resultados experimentales no excede del 3,213%. Adicionalmente, la fracción vaporizada no logra alcanzar el 3% de error respecto a PRO II ni el 6% respecto a los valores experimentales. Respecto a HYSYS los resultados divergen en gran proporción respecto no sólo al simulador sino también a PROII, por lo cual la validación de éste módulo se analiza con mayor profundidad en el caso de estudio 2.

Tabla 5: Caso 1. Composiciones líquido vapor y propiedades termodinámicas calculadas en los simuladores.

Comp.	Simulador		PROII		HYSYS	
	X _L	X _V	X _L	X _V	X _L	X _V
Acetona	0,1478	0,3158	0,1286	0,3221	0,1080	0,3060
Metanol	0,2270	0,2648	0,2274	0,2634	0,2178	0,2627
Etanol	0,2814	0,2298	0,2749	0,2352	0,2745	0,2403
Agua	0,3438	0,1896	0,3691	0,1793	0,3997	0,1910
T (K)	350		350		350	
P (kPa)	135		135		135	
Entalpía fase líquida (kJ/kmol)	7359,268		7395,84		2,26E+05	
Entalpía fase vapor (kJ/kmol)	42006,15		42872,98		2,19E+05	
Entropía fase líquida (kJ/kmol)	34,832		-		129,3	
Entropía fase vapor (kJ/kmol)	133,823		-		154,9	
Densidad fase líquida (kg/m ³)	775,372		769,89		793	
Densidad fase vapor (kg/m ³)x10 ³	1925,393		1960		1937	
Fracción vaporizada (V/F)	0,611		0,6275		0,7172	
Variación de entalpía (kJ/kmol)	7224,268		7260,84		6900,000	
Calor suministrado (kJ/kmol)	21179,4629		22300		25531,1	
Temperatura de alimentación (K)	345,59		345,59		344,53	
Presión de alimentación (kPa)	135		135		135	
Entalpía de alimentación (kJ/kmol)	7349,05		7342,44		2,57E+05	

Tabla 6: Caso 1. Cálculo de Vaporización Instantánea a 135kPa y 350K. Modelo NRTL.

% Error		% Error		% Error		% Error	
Sim. - PROII		Sim. - HYSYS		PRO II - HYSYS		Sim.- Experimental	
14,930	1,956	36,852	3,203	19,074	5,261	17,998	2,324
0,176	0,532	4,224	0,799	4,408	0,266	1,128	0,294
2,364	2,296	2,514	4,370	0,146	2,122	0,439	1,154
6,855	5,745	13,985	0,733	7,656	6,126	5,938	2,113
0,000		0,000		0,000		0,000	
0,000		0,000		0,000		0,000	
0,494		-103,256		-103,272		-101,295	
2,022		-119,172		-119,568		-115,811	
-		73,061		-		-	
-		13,607		-		-	
0,712		2,223		2,914		2,492	
1,766		0,599		1,187		1,037	
2,629		14,808		12,507		5,317	
0,504		4,700		5,230		2,870	
5,025		17,044		12,656		3,213	

Caso de estudio 2

Corresponde al sistema acetona, metanol, etanol, 2-propanol, agua (con trazas de biomasa forestal no degradada), 1-butanol, cuya composición de las fases es z₁=0,15, z₂=0,15, z₃=0,15, z₄=0,15, z₅=0,15, z₆=0,25, la temperatura de operación es 350K y la presión de 450kPa para los cálculos de presión de burbuja y rocío.

Tabla 7: Caso 2. Cálculo de Presión de Burbuja a 350K. Modelo UNIFAC.

	Simulador	PROII	HYSYS	¹ % E _{SP}	² % E _{SH}	³ % E _{PH}	⁴ % E _{ES}
Comp.	Xv	Xv	Xv				
Acetona	0,4030	0,3968	0,4037	1,563	0,173	1,709	1,002
Metanol	0,1912	0,1908	0,1900	0,210	0,632	0,421	0,388
Etanol	0,1346	0,1360	0,1351	1,029	0,370	0,666	1,001
2-Propanol	0,1156	0,1174	0,1166	1,533	0,858	0,686	1,294
Agua	0,1092	0,1105	0,1074	1,176	1,676	2,886	1,039
1-Butanol	0,0464	0,0484	0,0472	4,132	1,695	2,542	4,013
T (K)	350	350	350	0,000	0,000	0,000	0,000
P (kPa)	112,43	112,27	116	0,143	3,078	3,216	0,129
Entalpía fase líquida (kJ/kmol)	10245,99	10239,24	2,79E+05	0,066	-103,672	-103,670	0,114
Entalpía fase vapor (kJ/kmol)	45143	43953,26	2,25E+05	2,707	-120,055	-119,526	2,948
Entropía fase líquida (kJ/kmol)	75,66	-	108,2	-	30,074	-	-
Entropía fase vapor (kJ/kmol)	175,37	-	174,1	-	0,729	-	-
Densidad fase líquida (kg/m ³)	754,88	751,69	742,1	0,424	1,722	1,292	0,498
Densidad fase vapor (kg/m ³)x10 ³	1877,25	1899	1971	1,145	4,756	3,653	1,437
Variación de entalpía (kJ/kmol)	34897,01	33714,02	53900	3,509	35,256	59,874	3,893

¹%E_{SP} Porcentaje de error de los resultados en PROII respecto al Simulador en Software Libre

²% E_{SH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto al Simulador en Software Libre

³% E_{PH} Porcentaje de error de los resultados en HYSYS respecto a PROII

⁴%E_{ES} Porcentaje de error de los resultados en el Simulador en Software Libre y los Valores Experimentales

Todos los casos corresponden al error porcentual que se determina como la diferencia del valor de referencia o real menos el valor obtenido por el modelo correspondiente, entre el valor de referencia.

En éste caso de estudio, se utilizó el modelo UNIFAC debido a que no se disponen todos los pares binarios de interacción para los 36 sistemas binarios resultantes, en el caso de realizarse el cálculo con los modelos NRTL y UNIQUAC. Los resultados son satisfactorios para éste método, pues al observar la Tabla 7, el mayor porcentaje de error promedio alcanza el 4,132% respecto a PROII y 4,756% respecto a HYSYS, omitiendo la comparación entre propiedades tales como la entalpía y la entropía debido a la diferencia entre los estados de referencia.

La presión de burbuja calculada con el simulador es muy similar a la obtenida con PROII con un error promedio de 0,066%. De igual manera, a través del modelo NRTL y UNIQUAC por lo menos se puede calcular la densidad en fase vapor con un error promedio menor al 1%, encontrándose de tal manera un buen nivel de ajuste del modelo termodinámico como lo establece la literatura (Scenna 1999, Prausnitz *et al.* 2000, Lu *et al.* 2007).

En cuanto a la evaluación del cambio de fase, en la Tabla 8 y Tabla 9 se puede observar que entre PRO II y el simulador los resultados son satisfactorios, y el calor arrojado por PRO II presenta un error promedio que no excede el 5,15% al calculado por el simulador, de igual forma para el simulador, el error arrojado respecto a los resultados experimentales no excede del 5,1%. Haciendo énfasis ahora en el balance de energía efectuado en el intercambiador con cambio de fase, cálculo conocido como flash isotérmico, se observa que los resultados son más acertados que en el caso 1, ya que el error promedio en el cálculo del calor no superó en un 6% a los resultados arrojados por los simuladores comerciales.

Respecto a la validación de las propiedades en exceso, la data experimental de los calores de mezclado es altamente restringida y costosa de obtener, tomando en consideración el hecho de que simuladores comerciales no la toman en cuenta, y ya que las propiedades de la fase líquida se calcularon de manera ideal, por lo tanto los resultados obtenidos son altamente satisfactorios. La entropía fue la propiedad que no fue posible validar debido a la divergencia existente entre los estados de referencia entre HYSYS y el simulador, mientras que PRO II calcula ésta propiedad de manera implícita.

Tabla 8: Caso 2. Composiciones líquido vapor y propiedades termodinámicas calculadas en los simuladores.

Comp.	Simulador		PROII		HYSYS	
	X _L	X _V	X _L	X _V	X _L	X _V
Acetona	0,0614	0,2276	0,0579	0,2281	0,0537	0,2229
Metanol	0,1060	0,1886	0,1077	0,1859	0,1041	0,1847
Etanol	0,1315	0,1662	0,1332	0,1642	0,1304	0,1648
2-Propanol	0,1432	0,1559	0,1456	0,1537	0,1434	0,1550
Agua	0,1477	0,1520	0,1381	0,1601	0,1362	0,1604
1-Butanol	0,4102	0,1097	0,4174	0,1079	0,4321	0,1121
T (K)	350		350		350,000	
P (kPa)	80		80		80	
Entalpía fase líquida (kJ/kmol)	11058,258		11195,7		-2,91E+05	
Entalpía fase vapor (kJ/kmol)	49070,187		46633,57		-2,33E+05	
Entropía fase líquida (kJ/kmol)	48,798		-		104,6	
Entropía fase vapor (kJ/kmol)	157,412		-		189	
Densidad fase líquida (kg/m ³)	759,917		756,65		747,5	
Densidad fase vapor (kg/m ³)x10 ³	1306,795		1311		1314	
Fracción vaporizada (V/F)	0,539		0,5409		0,5692	
Calor suministrado (kJ/kmol)	22670,27		21500,0000		22661,86	
Temperatura de alimentación (K)	340,75		340,7		340	
Presión de alimentación (kPa)	80,0000		80		80	
Entalpía de alimentación (kJ/kmol)	8876,42		8866,24		-2,81E+05	

Tabla 9: Caso 2. Cálculo de Vaporización Instantánea a 80kPa y 350K. Modelo UNIFAC.

% Error Sim. vs PROII		% Error Sim. vs HYSYS		% Error PRO II vs HYSYS		% Error Sim.- Experimental	
6,045	0,219	14,387	2,103	7,867	2,327	6,171	2,144
1,578	1,452	1,785	2,104	3,417	0,643	1,786	0,592
1,276	1,218	0,823	0,840	2,126	0,374	1,152	0,397
1,648	1,431	0,143		1,531		1,545	
6,951	5,059	8,413		1,367		1,792	
1,725	1,668	5,071		3,405		1,839	
0,000		0,000		0,000		0,000	
-		0,000		0,000		0,000	
1,228		-103,795		-103,842		-100,216	
5,225		-121,096		-120,049		-101294	
-		53,348		-		-	
-		16,713		-		-	
0,432		1,661		1,224		1,029	
0,321		0,548		0,228		0,317	
0,351		5,306		4,972		4,223	
5,443		0,037		5,127		5,006	

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos es posible establecer las siguientes conclusiones:

La validez de las correlaciones empleadas en el diseño de los sub-módulos incorporados se considera satisfactoria, debido al alto rango de aplicabilidad de las mismas.

Los parámetros binarios de interacción encontrados para todos los sistemas estudiados son considerados buenos debido a que los porcentajes de error respecto a los modelos NRTL y UNIQUAC no alcanzaron el 6%.

Los modelos matemáticos seleccionados para la resolución de ecuaciones no lineales, brindan excelentes resultados en su empleo al resolver cálculos de temperatura de burbuja y rocío, y en la resolución de la ecuación de vaporización instantánea.

Los modelos matemáticos de composición local se ajustan de manera apropiada a los sistemas estudiados, ya que los porcentajes de error obtenidos no alcanzaron el 4%.

La determinación de las propiedades de la fase líquida al considerar las propiedades en exceso y las propiedades de la mezcla ideal, permitieron demostrar que los simuladores comerciales no toman en cuenta el efecto de las propiedades en exceso, razón por la cual la información suministrada al considerar la mezcla como ideal es suficiente para validar los resultados arrojados por el simulador en la realización de los balances de energía.

El simulador de procesos es capaz de predecir satisfactoriamente la estimación de puntos de burbuja, rocío, vaporización instantánea y predicción de las propiedades de las fases en equilibrio bajo la modalidad fi-gamma con errores menores al 10%.

El modelo UNIFAC presenta ventajas realmente considerables, ya que al registrar un nuevo componente el usuario debe indicar la estructura química que posee, es decir, los subgrupos funcionales constituyentes. La base de datos contiene los 2500 parámetros de interacción entre subgrupos por lo cual el cálculo del coeficiente de actividad por éste método no presenta limitante.

En relación a los simuladores comerciales, el simulador presentó un error en la determinación del calor de 5,443% respecto a PRO II y de 0,037% respecto a HYSYS, por lo cual queda validado también el módulo de flash isotérmico.

REFERENCIAS

Brassard, G.; Bratley, P. 1997. *Fundamentos de Algoritmia*. Prentice Hall: Madrid. 8th Edition, 1899p, ISBN: 84-89660-00-X.

Castro, V.; Rodriguez, J.; Díaz, V. 2008. Esquemas de reacción para Licuefacción y Gasificación Hidrotérmica de Macromoléculas Orgánicas. Una Revisión. *Rev Acad Colomb Cienc* 32(125): 559-570. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.08.004>

Cohce, M.; Dincer, I.; Rosen, M. 2010. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(10): 4970-4980. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.066>.

Couto, N., Monteiro, E., Brito, P.; Rouboa, A. 2015. Modeling of Fluidized Bed Gasification: Assessment of Zero-dimensional and CFD Approaches. *Journal of Thermal Science* 24(4). <https://doi.org/10.1007/s11630-015-0000-0>.

De Freitas, L.; Oliveira, A.; Macedo, A.; Figueiró, C.; Simões, C.; Alves, M.; Costa, L. 2019. Bio-coal production with agroforestry biomasses in Brazil. *Maderas-Cienc Tecnol* 21(3): 357-366. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000308>

Delviawan, A.; Kojima, Y.; Kobori, H.; Suzuki, S.; Aoki, K.; Ogoe, S. 2019. The effect of wood particle size distribution on the mechanical properties of wood-plastic composite. *Journal of Wood Science* 65:1-11. <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1846-9>.

Durán-García, M. 2016. Pine sawdust (*Pinus Arizona*) gasification in a fluidized bed reactor: analysis of process variables. *Maderas-Cienc Tecnol* 18(4): 633-650. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2016005000056>.

Durán-García, M.E.; Zeppieri, S. 2017. Simulation of residual biomass gasification in fluidized bed reactor: preliminary study of the efficiency of the process with temperature. *Journal of Computational Methods*

in *Science and Engineering* 17(1): 81-87. <https://doi.org/10.3233/JCM-160663>.

Figueiró, C.; Rocha, B.; Oliveira, A.; Simões, C.; Alves, M.; De Freitas, L. 2019. Energy valorization of woody biomass by torrefaction treatment: a brazilian experimental study. *Maderas-Cienc Tecnol* 21(3): 297-304. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000302>.

Gerber, S.; Oevermann, M. 2014. A two dimensional Euler-Langragian model of wood gasification in a charcoal bed. Part 1: model description and base scenario. *Fuel* 115: 385-400. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.057>.

González, M.; Sánchez, F.; Pereda, S. 2015. Thermodynamic model for biomass processing in pressure intensified technologies. *The Journal of Supercritical Fluids* 96(1):53-67. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.024>.

Green, D.; Perry, R. 2008. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. Mc Graw Hill: México, D.F. 8th Edition, 2700p, ISBN: 978-0-07-142294-9.

Guo, L.; Jin, H.; Lu, Y. 2015. Supercritical water gasification research and development in China. *The Journal of Supercritical Fluids* 96(1): 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.023>

He, Ch.; Chen, Ch.; Giannis, A.; Yang, Y.; Wang, J. 2014. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39(11): 1127-1142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.141>.

Hurtado, J. 2010. *Metodología de la Investigación*. Ediciones Girón: Caracas. Cuarta Edición, 1327p, ISBN: 978-980-6306-66-0.

Izquierdo, L.; Galán, J.; Santos, J.; Del Olmo, R. 2008. Modelado de sistemas complejos mediante simulación basada en agentes y mediante dinámica de sistemas. *Empiria* 16: 85-112. <https://doi.org/10.5944/empiria.16.2008.1391>

Jin, H.; Guo, S.; Guo, L.; Cao, Ch. 2015. A mathematical model and numerical investigation for glycerol gasification in supercritical water with a tubular reactor. *The Journal of Supercritical Fluids* 107(1): 526-533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.028>

Kilkovsky, B.; Stehlik, P.; Jegla, Z.; Tovazhnyansky, L.; Arsenyeva, O.; Kapustenko, P. 2014. Heat exchangers for energy recovery in waste and biomass to energy technologies – I. Energy recovery from flue gas. *Applied Thermal Engineering* 64(1-2): 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.11.041>.

Kojima, T.; Assavadakorn, P.; Furusawa, T. 1993. Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed. *Fuel Proces Technol* 36(1-3): 201-207. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90028-3).

Kumar, A.; Sethy, A.; Chauhan, S. 2018. Liquefaction behaviour of twelve tropical hardwood species in phenol. *Maderas. ciencia y tecnología* 20(2): 211-220. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005002501>.

Laskowska, A.; Mamiński, M. 2020. The Properties of particles produced from waste plywood by shredding in a single-shaft shredder. *Maderas-Cienc Tecnol* 22(2): 197-204. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2020005000206>.

Lira-Zúñiga, S.; Sáez-Navarrete, C.; Rodríguez-Córdova, L.; Herrera-Zepelin, L.; Herrera-Urbina, R. 2016. CO₂ adsorption on agricultural biomass combustion ashes. *Maderas-Cienc Tecnol* 18(4): 607-616. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2016005000053>.

Liu, H.; Elkamel, A.; Lohi, A.; Biglari, M. 2014. Effect of char combustion product distribution coefficient on the CFD modelling of biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(13): 5554-5563. <https://doi.org/10.1021/ie404239u>.

Loaiza, J.; Alfaro, A.; López, F.; García, M.; García, J. 2020. Aprovechamiento integral de *Eucalyptus globulus* en un esquema de biorrefinería en doble etapa. *Maderas-Cienc Tecnol* 22(1): 93-108. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2020005000109>.

Lu, Y.; Guo, L.; Zhang, X.; Yan, O. 2007. Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water. *Chemical Engineering Journal* 131(1-3): 233-244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.016>.

Murayama, K.; Ueno, T.; Kobori, H.; Kojima, Y.; Suzuki, S.; Aoki, K.; Ito, H.; Ogoe, S.; Okamoto, M. 2019. Mechanical properties of wood/plastic composites formed using wood flour produced by wet ball-milling under various milling time and drying methods. *J Wood Sci* 69:1-10. <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1788-2>.

Nikoo, M.N.; Mahinpey, N. 2008. Simulation of Biomass Gasification in Fluidized Bed Reactor Using Aspen Plus. *Biomass and Bioenergy* 32(12): 1245-1254. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.02.020>.

Olaleye, A.; Adedayo, K.; Wu, Ch.; Nahil, M.; Wang, M. 2014. Experimental study, dynamic modelling, validation and analysis of hydrogen production from biomass pyrolysis/gasification of biomass in a two-stage fixed bed reaction system. *Fuel* 137: 364-374. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.076>.

Prausnitz, J.; Lichtenthaler, R.; Gomes, E. 2000. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de fase*. 3rd Edition, 728p, Prentice Hall: Madrid. ISBN: 978-8-42-052996-7.

Ramos-Carmona, S.; Pérez, J.; Pelaez-Samaniego, M.; Barrera, R.; Garcia-Perez, M. 2017. Effect of torrefaction temperature on properties of patula pine. *Maderas-Cienc Tecnol* 19(1): 39-50. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2017005000004>.

Scenna, N. 1999. *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*. UTN: Buenos Aires.

Smith, J.; Van Ness, H.; Abbott, M. 2007. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 7th Edition, 837p, Mc Graw Hill: México, D.F. ISBN: 978-9-70-106147-3.

Shuai, W.; Huang, L.; Zhenhua, H.; Huilin, L.; Dan, L.; Zhao, F. 2014. Numerical modeling of a bubbling fluidized bed coal gasifier by kinetic theory of rough spheres. *Fuel* 130: 197-202. <http://dx.doi.org/10-1016/j.fuel.2014-04.035>.

Sreejith, C.; Muraleedharan, C.; Arun, P. 2014. Performance prediction of steam gasification of wood using an ASPEN PLUS thermodynamic equilibrium model. *International Journal of Sustainable Energy* 33(2): 416-434. <https://doi.org/10.1080/14786451.2012.755977>.

Tushar, M.; Dutta, A.; Xu, C. 2015. Simulation and kinetic modeling of supercritical water gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* 40(13): 4481 – 4493. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.033>.

Walas, S. 1990. *Chemical process equipment, selection and design*. First Edition. Butterworth-Heineman Series in Chemical Engineering: Kansas. 774p. ISBN: 0-7506-9385-1.