



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA - SISTEMAS ENERGÉTICOS

MODELO MATEMÁTICO DE UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO PARA LA
PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ARTURO ASPIAZU MÉNDEZ

TUTOR:
Dr. JAVIER EDUARDO AGUILLÓN MARTÍNEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Vicente y Rodríguez William

Secretario: Dra. Alejandra Castro González

Vocal: Dr. Aguillón Martínez Javier Eduardo

1 er. Suplente: Dr. Islas Samperio Jorge Marcial

2 d o. Suplente: M. en I. Sánchez Cifuentes Augusto

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ingeniería, Ciudad Universitaria, UNAM, Ciudad de México

TUTOR DE TESIS:
DR. JAVIER EDUARDO AGUILLÓN MARTINEZ

NOMBRE

FIRMA

Resumen

La principal motivación para producir biocombustibles es el aprovechamiento de recursos renovables y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. La pirólisis de biomasa es una alternativa para producir biocombustibles en estado líquido.

A pesar, de que se ha demostrado la viabilidad de este proceso, existe la problemática de que los modelos de pirólisis de biomasa son extremadamente complejos.

El propósito de este estudio es simplificar el planteamiento inicial, para facilitar la explicación del fenómeno de pirólisis.

Las ecuaciones convencionales de diseño de reactores, fueron utilizadas para probar distintas configuraciones, examinando cual es la que mejor se ajusta a las mediciones experimentales.

Se logró formular un planteamiento simplificado, el cual se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales de un reactor que operó con una alimentación de 1 kg/hr.

En una distribución de productos, en un rango de temperaturas de 350°C a 700°C, se logró modelar el proceso de pirólisis con un error menor al 10 %, en la distribución del alquitrán. Sobrestimar la cantidad de alquitrán es un problema común. El error inicial del modelo propuesto presentaba una desviación del 30 %.

El enfoque presentado, es lo suficientemente elemental para poder ser utilizado en las aulas con fines académicos.

En conclusión, como estimación inicial no es necesario utilizar los parámetros de fluidización. Sin embargo, para mejorar el diseño de un reactor de pirólisis, con fines comerciales, es necesario incluirlos en el planteamiento. Finalmente, es fundamental formar el concepto de que el líquido de pirólisis es una emulsión y no una mezcla homogénea.

Índice general

Resumen	3
Introducción	9
Objetivo General	11
Objetivos particulares	11
Hipótesis	11
1. Antecedentes	12
1.1. Principios Básicos	13
1.2. Biomasa	13
1.2.1. Celulosa en la pirólisis	14
1.2.2. Hemicelulosa en la pirólisis	15
1.2.3. Lignina en la pirólisis	15
1.3. Biocombustibles y aviación	15
1.4. Macro y micro experimentos	17
1.5. Clasificación de reactores	18
1.5.1. Clasificación por fases	18
1.5.2. Clasificación por operación	18
1.5.3. Clasificación por nivel de detalle	18
1.5.4. Clasificación por efectos térmicos	19
2. Emulsión: Fase acuosa y orgánica	21
2.1. Estabilidad de la emulsión	24
2.2. Poder calorífico	25
2.3. Contenido de agua	26
3. Balance de Materia	27
3.1. Datos del Modelo	29
3.2. Ecuaciones del balance de materia	30
3.3. Reacciones Primarias y Secundarias	32
3.3.1. Reacciones Primarias	33
3.3.2. Reacciones Secundarias	33
3.4. Análisis interno del reactor	38
4. Balance de Energía	42
4.1. Capacidades Caloríficas	43
4.2. Entalpías en la pirólisis de biomasa	45
4.3. Ecuaciones de Balance de Energía	46

4.4.	Entalpías de reacción	46
4.5.	Efecto autoinhibidor	50
4.6.	Hallazgos experimentales relacionados con las entalpías de reacción	51
4.7.	Cálculos para la distribución de productos	53
5.	Datos experimentales y operación a distintas temperaturas	58
5.1.	Problemática del Balance de Materia en los experimentos	62
5.2.	Similitudes de la materia prima	64
5.3.	Problemática de los modelos matemáticos	66
5.4.	Comparación Biocarbón (Char)	67
5.5.	Primer paso en el análisis de la composición del líquido de pirólisis	71
6.	Evolución del Planteamiento	75
6.1.	Tanque A: Reactor de Biomasa	76
6.2.	Ciclón (Separador de Sólidos)	80
6.3.	Tanque B: Colector de sólidos	80
6.4.	Condensador	81
6.5.	Tanque C (Reactor C): Acumulador de líquidos	81
6.6.	Tanque D: Acumulador de gases incondensables	83
6.7.	Gráficas de distribución de productos	83
6.8.	Parámetro γ (gamma)	84
6.9.	Distribución de productos: Alquitrán (Tar)	86
6.10.	Distribución de productos: Biocarbón (Char)	87
6.11.	Distribución de productos: Gas	88
6.12.	Representación final	88
7.	Conclusiones y recomendaciones	90
7.1.	Conclusiones	90
7.2.	Recomendaciones	91
	Referencias	93

Índice de figuras

1.1. Tornillo giratorio	12
1.2. Esquema de reactores continuos	19
2.1. Fases de la Emulsión	21
2.2. Paja de arroz	23
2.3. Emulsión	24
2.4. Separación de fases	25
3.1. Reactores de lecho fluidizado burbujeante	31
3.2. Mecanismo de Reacción de pirólisis de madera	33
3.3. Componentes vs tiempo	35
3.4. Evolución orgánicos (Tar) en función del tiempo	36
3.5. Operación Estado Estacionario	39
3.6. Operación Estado Estacionario. Solo productos	40
4.1. Diagrama del balance de energía	42
4.2. Capacidad calorífica de los componentes	44
4.3. Composición Tar hipotética vs Tar real	48
4.4. Dispositivo experimental de Park	52
4.5. Mecanismo de reacción de Park	53
4.6. ΔB_3 vs Temperatura	54
4.7. ΔB_3 vs Temperatura (Eje $y = 0$)	55
4.8. Tiempo de residencia vs Temperatura	56
5.1. Reactor Waterloo	59
5.2. D.P. Experimental Liden Modificado	60
5.3. D.P. Experimental Westerhof	61
5.4. D.P. Experimental Wagenaar	62
5.5. D.P. Experimental Aguado	63
5.6. Modelo Aspiazu 01	64
5.7. Árbol de Mallee Australiano	65
5.8. Recolección de turba en Escocia	66
5.9. Comparación biocarbón	68
5.10. Perfil de temperaturas en equipos de Boateng	70
5.11. Distribución de Productos del modelo de Hejazi	73
5.12. Distribución de Productos del modelo de Park	74
6.1. Esquema del nuevo planteamiento	76
6.2. Biomasa acumulada Reactor A.	77
6.3. Comportamiento interno 500 °C	78

6.4. Comportamiento interno 500 °C (Solo Productos)	79
6.5. Productos Salida Reactor A	79
6.6. Distribución de productos $\eta=1$ $\gamma=1$	84
6.7. Distribución de productos Tar	86
6.8. Distribución de productos Char	87
6.9. Distribución de productos Gas	89
6.10. Distribución de productos <i>Aspiazu04</i> vs Westerhof	89

Índice de tablas

2.1. Características de la fracción orgánica y acuosa	22
3.1. Propiedades del Pino	29
3.2. Condiciones de operación del reactor de Westerhof	30
3.3. Parámetros cinéticos	34
3.4. Balance de Materia	37
4.1. Entalpías de Reacción	47
4.2. Balance de Energía (01) con entalpía de reacción	48
4.3. Balance de Energía (02) SIN entalpía de reacción [Segundo Balance] .	49
4.4. Comparativa entre balances	50
4.5. Comparativa entre gradientes	57
6.1. Cantidad de biomasa interna inicial Reactor A (500°C)	77

Introducción

La industria de la aviación es una de las más interesadas en el desarrollo de los biocombustibles. En el futuro, los aeropuertos incrementarán el número de operaciones y vuelos, por lo tanto, se proyecta un incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a este sector (Peeters, Higham, Kutzner, Cohen, y Gössling, 2016).

La investigación y el desarrollo de las baterías electroquímicas, ha logrado integrar al mercado del transporte terrestre vehículos eléctricos. El desarrollo de una aeronave eléctrica comercial, no se considera como una opción viable y las probabilidades de lograrlo en un futuro a corto plazo son muy bajas. Hasta la fecha, la forma más aceptable de integrar energías renovables a la actividad aeroespacial es mediante la utilización de biocombustibles. La densidad de energía ($\frac{J}{kg}$) de las baterías comerciales no es suficiente para la operación de un aeroplano. “Un kilogramo de Litio de la mejor calidad, solo contiene el 1% de la energía contenida en un kilogramo de combustible convencional para aeronaves, es por eso que los vuelos 100% eléctricos son improbables” (Kivits, Charles, y Ryan, 2010).

El bio-Diésel y el bio-etanol, no son los combustibles apropiados para el óptimo rendimiento de las turbinas de los aeroplanos. Es necesario un tratamiento catalítico, para poder integrar estos combustibles de primera generación a la cadena de suministro de energía de las aeronaves (Yilmaz y Atmanli, 2017).

Un proceso alternativo para la producción de biocombustibles en estado líquido, es la pirólisis de biomasa. Con este proceso se produce un líquido llamado *Bio-Oil*, el cual está compuesto por un cantidad significativa de compuestos oxigenados. Los procesos para remover el oxígeno son la hidropirólisis y el hidrotreamiento. Estos procesos no se encuentran dentro de los alcances de este trabajo.

En investigaciones previas se han explorado metodologías como:

- Modelar reactores de lecho fluidizado burbujeante en estado transitorio basados en la “*Teoría de doble fase*”(Emulsión-Burbuja)(Blanco y Chejne, 2016).
- Simulación de multiprocesos de partículas discretas de biomasa y arena en lechos fluidizados burbujeantes (Bruchmüller, van Wachem, Gu, Luo, y Brown, 2012).
- Modelo Euleriano multifase CFD. Utilizando parámetros cinéticos de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Liu y cols., 2017).

- Simulación en Aspen Plus de un reactor de lecho fluidizado circulante de pirólisis rápida de biomasa (Onarheim, Solantausta, y Lehto, 2014).
- Inteligencia Artificial (IA) aplicada como “*Sistemas de inferencia neuro-difuso adaptivo*” (ANFIS) para un modelo predictivo de pirólisis de biomasa (Lerkkasemsan, 2017).

Las metodologías anteriores, son las más comunes para el modelado del proceso de pirólisis de biomasa. Todas ellas requieren de costosas licencias de software, de largas horas de programación y de un conocimiento profundo de la naturaleza del fenómeno.

Se observó que la complejidad y sofisticación de los modelos solo aumenta, es por eso que, este trabajo de investigación se encauzó en explorar cuál es el enfoque que simplifique el planteamiento, explicación y modelado del proceso de pirólisis de biomasa.

En este trabajo, se llevarón a cabo pruebas con la cinética química de pirólisis de biomasa y otros parámetros, en las ecuaciones de diseño de reactores “*Batch*”, “*CSTR*” y “*Flujo pistón*”. Se llevó a cabo un balance de energía para el análisis termodinámico. No se llevó a cabo el análisis de la transferencia de calor, transferencia de masa ni el cambio de diámetro de partícula.

Se logró desarrollar un planeamiento simple para modelar el proceso de pirólisis y se detectó la importancia de conceptualizar al líquido de pirólisis como una emulsión *L-L-S* (*Líquido-Líquido-Sólido*).

Objetivo General:

Modelar el proceso de pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fluidizado, con los parámetros de la conversión en función de la temperatura, en un rango de 350 °C a 750°C.

Objetivos particulares:

- Probar distintas configuraciones y combinaciones de reactores “*Batch*”, “*CSTR*” y “*Flujo pistón*”.
- Evaluar parámetros termodinámicos y de cinética química.
- Comparar el modelo generado con resultados experimentales reportados en la literatura.
- Comparar el modelo generado con modelos de otros autores reportados en la literatura.

Hipótesis:

Si el reactor de lecho fluidizado actúa como un receptáculo, en el cual todas las partículas de biomasa quedan atrapadas, y simultáneamente solo permite la salida de los productos, entonces, es posible modelar el lecho fluidizado como un reactor “*semi-batch*” o “*sistema semi-abierto*”.

Capítulo 1

Antecedentes

Los primeros experimentos para la producción de líquidos, a partir de la pirólisis de biomasa, se llevaron a cabo en los años 70. El embargo petrolero de 1973, fue una de las motivaciones que impulsaron la búsqueda de algún sustituto de petróleo. Hoy en día, la motivación es la crisis ambiental (Bridgwater y Peacocke, 2000).

Muchos reactores y procesos han sido investigados desde entonces. Principalmente reactores de lecho fluidizado y reactores de transporte (Tanques y tornillos giratorios). La aplicación industrial de los tornillos giratorios (ver figura 1.1), es principalmente, maximizar la producción de biocarbón (Char), pero pueden ser utilizados para optimizar otros productos.

Unidades comerciales comenzaron a operar en la década de 1990 (Oasmaa y Czerwik, 1999). El progreso ha sido significativo, a tal grado que hoy en día, se considera que la pirólisis de biomasa es un tecnología viable y redituable para la producción renovable de combustibles líquidos, compuestos químicos y productos derivados.

Una de las mayores ventajas de los productos líquidos es un sencillo almacenamiento, manejo y transporte. Esta es la razón por la cual se presta gran atención a la pirólisis.

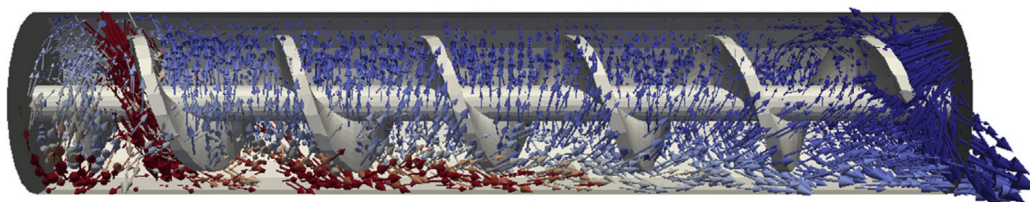


Figura 1.1: Tornillo giratorio

Simulación de un reactor de tornillo giratorio para la pirólisis de biomasa.
(Aramideh, Xiong, Kong, y Brown, 2015)

Es notable la gran cantidad de reactores y configuraciones estudiadas para este proceso. La mayoría, tiene el propósito principal de maximizar la producción de líquidos. Dichos reactores, producen combustibles líquidos para transporte, calderas, motores y turbinas. La combustión del líquido de pirólisis es eficiente en equipos

estándar o en equipos con modificaciones mínimas (Oasmaa y Czernik, 1999).

Las preocupaciones ambientales por el uso excesivo de combustibles fósiles, aumentan día con día, de forma simultánea, el crecimiento de las energías renovables, también es notable. La madera y otras formas de biomasa son las principales fuentes disponibles de energía renovable. En contraste con otras formas de energía renovable, la biomasa representa la única fuente de combustibles líquidos, sólidos y gaseosos.

La biomasa puede recibir diversos tipos de tratamientos para lograr el tipo de combustible deseado. Los más populares son los biológicos y los térmicos (Bridgwater y Peacocke, 2000)

La naturaleza del líquido de pirólisis presenta numerosos desafíos para las aplicaciones deseadas. El obstáculo más claro para su uso comercial, es la variabilidad de las propiedades y una incipiente estandarización de la calidad que requiere el usuario final.

1.1. Principios Básicos

Fundamentalmente, la pirólisis de biomasa consiste en la descomposición térmica de material de origen vegetal. Los productos de este fenómeno son:

- Biocarbón (sólidos).
- Gas de síntesis o “syngas” (gases).
- Líquido de pirólisis (líquidos).

Algunos autores llaman a este proceso “**despolimerización de biomasa**”, debido a que la biomasa está compuesta por una larga cadena de monómeros de glucosa (Bridgwater, Toft, y Brammer, 2002) .

Es importante destacar que la pirólisis de biomasa se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. No hay reacciones de combustión. De esta forma se distingue de la gasificación, la cual requiere oxígeno y reacciones de combustión para suministrar energía al proceso. La finalidad de la gasificación es maximizar la producción de gases y minimizar la producción de sólidos y líquidos. El objetivo principal de la pirólisis es producir la mayor cantidad de líquidos.

1.2. Biomasa

Los vegetales como las plantas, algas y hongos dan origen a la biomasa lignocelulósica. La cual es producto de la reacción de fotosíntesis. Los reactivos principales son el CO_2 , H_2O y luz solar. Los productos principales son macromoléculas orgánicas como polisacáridos y lignina. Estos son los bloques constituyentes de la biomasa lignocelulósica (Mettler, Vlachos, y Dauenhauer, 2012). Los más destacados son la celulosa, hemicelulosa y lignina.

Un proceso de carbono neutral ($CO_2 - neutral$), es aquel en el que se utiliza el carbono de forma cíclica. Es posible obtener energía, productos secundarios y emisiones neutras de carbono, solo si la biomasa es administrada eficientemente.

La biomasa lignocelulósica es un recurso renovable, limpio, abundante y local. Principalmente se le encuentra en forma leñosa, herbácea y como plantas acuáticas.

Hoy en día, la principal fuente de energía son los combustibles fósiles, pero debido al deterioro ambiental, se buscan alternativas de menor impacto. Todas las actividades humanas tienen un impacto, pero es posible que la biomasa logre aliviar o mitigar de forma significativa la problemática actual.

Los procesos para convertir la biomasa en energía o productos de mayor valor agregado, son termoquímicos y bioquímicos. Los más destacados son:

- Combustión: Termoquímico. Producto = Electricidad.
- Gasificación: Termoquímico. Producto= Electricidad, combustibles gaseosos y productos químicos.
- Pirólisis: Termoquímico. Producto= Combustibles líquidos y productos químicos.
- Fermentación: Bioquímico (Aeróbico y anaeróbico). Producto = Combustibles líquidos (Etanol), gaseosos (metano) y productos químicos.

Comparativamente los procesos bioquímicos son considerablemente más lentos que los termoquímicos. Esta es su principal desventaja, sin embargo, los procesos bioquímicos no deben ser menospreciados, porque con ellos se producen moléculas complejas de alto valor comercial.

1.2.1. Celulosa en la pirólisis

Aproximadamente, el 50 % del peso de la biomasa es celulosa, por lo tanto, es el componente principal (Shen, Jin, Hu, Xiao, y Luo, 2015). La estructura de la celulosa es uniforme y está compuesta por homopolímeros de glucosa conectados por enlaces β -(1-4)-glicosídicos.

La mayoría de los compuestos oxigenados, que se encuentran en el líquido de pirólisis, provienen de la celulosa. El levoglucosan (1,6-anhidro- β -D-glucopiranos) es el compuesto principal producto de la pirólisis de la celulosa.

Shafizadeh encontró rendimientos del 20 % al 60 %, tomando varias muestras de celulosa (Shafizadeh, Furneaux, Cochran, Scholl, y Sakai, 1979). Este investigador, determinó que la temperatura óptima para la producción de levoglucosan es aproximadamente 400 ° C, con rendimientos promedio de 50 %. A una mayor temperatura de operación, la tasa de desintegración del levoglucosan aumenta.

1.2.2. Hemicelulosa en la pirólisis

Aproximadamente, el 15-35 % del peso de la biomasa es hemicelulosa y se compone, principalmente, de polisacáridos. Estos pueden ser llamados unidades y/o monómeros “Azúcares-Anhidro”. Se clasifican en pentosa, hexosas, ácidos urónicos y deoxi-hexosas.

Comparativamente, la hemicelulosa tiene un menor grado de polimerización que la celulosa, lo que la hace térmicamente inestable, es decir, la rapidez de descomposición térmica de la hemicelulosa es mayor que la rapidez de la celulosa y lignina (Di Blasi y Lanzetta, 1997).

La estructura de la hemicelulosa es más compleja que la estructura de la celulosa, debido a que sus cadenas presentan una mayor cantidad de ramificaciones laterales.

El “**Xylan**” es el compuesto más común en la hemicelulosa de diferentes tipos de biomasa (Shen y cols., 2015), por lo tanto, los polisacáridos con base de “**Xylan**”, son los compuestos más abundantes durante la pirólisis de la hemicelulosa. También, es probable que la mayor parte del metano, producido durante la pirólisis de biomasa, es resultado de la descomposición de la hemicelulosa.

1.2.3. Lignina en la pirólisis

La lignina es el tercer componente macromolecular de la biomasa y representa aproximadamente 10-35 % de su peso. Este es el compuesto térmicamente más estable de la biomasa. Su degradación comienza a los 200 °C y termina por encima de los 500 °C. Aislar la lignina es un proceso complicado, pero existen experimentos donde el rango de temperaturas va de 500 °C a 900 °C (Shen y cols., 2015).

Durante la pirólisis de biomasa, la lignina, es la fuente del 30 % de los compuestos aromáticos y la principal fuente de biocarbón, de esta se producen hasta el 50 % de los sólidos.

Durante el análisis de los componentes del líquido de pirólisis, se ha detectado la presencia de lignina en el líquido. También se sabe, que la calidad del líquido de pirólisis se deteriora con una mayor rapidez, si contiene lignina en grandes cantidades (Shen y cols., 2015).

1.3. Biocombustibles y aviación

Actualmente, se estima que el 5 % de las emisiones antropogénicas de CO_2 provienen de la industria de la aviación (Dessens, Kohler, Rogers, Jones, y Pyle, 2014). La ICAO (International Civil Aviation Organization) predice que el tráfico aéreo incrementará significativamente para el año 2050. También, predice que las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la aviación pueden aumentar un 400-600 %, comparativamente con las emisiones del año 2010. Por este motivo, es

necesario implementar medidas de para mitigar el problema y reducir la cantidad de emisiones.

Otra institución interesada en atender estos problemas, la IATA (International Air Transport Association) hizo públicos sus objetivos en el 2009, los cuales consisten en:

- “*Crecimiento-Cero*” en emisiones, del año 2009 al 2020. Estrategias principales: Optimizar operaciones, mejorar la gestión de tráfico aéreo, inversión en nuevas turbinas, etc.
- Reducir en un 50 % las emisiones del año 2020 al 2050. Estrategias principales: Introducción a gran escala de Biocombustibles (Hileman, De la Rosa Blanco, Bonnefoy, y Carter, 2013) .

Considerando el crecimiento proyectado de las operaciones de las aerolíneas con las mejoras correspondientes, eficiencia energética e integración de biocombustibles, es posible lograr una reducción de las emisiones hasta del 84 % para el 2050. Por lo tanto, las metas y los objetivos planteados por la IATA son realistas en los Estados Unidos (USA). (Winchester, Malina, Staples, y Barrett, 2015).

La FAA (U.S. Federal Aviation Administration) ha establecido una meta voluntaria, la cual consiste en integrar al sistema 3.8 mil millones de litros de biocombustibles para el año 2018. El cliente más grande del proyecto es la Fuerza Aérea y Naval de los Estados Unidos (USA). La aviación comercial consumirá solo una fracción de estos combustibles.

La inmensa mayoría de los biocombustibles, que se producen actualmente, son biodiesel y bioetanol, los cuales no son aptos para su uso en las turbinas de aeronaves. Es necesario el desarrollo de biocombustibles compatibles con la infraestructura aeroespacial existente.

Los desafíos actuales para integrar los biocombustibles a la industria de la aviación son los siguientes (Winchester y cols., 2015) :

- Altos costos de producción.
- La falta de marcos regulatorios.
- Disponibilidad de materia prima.
- Mínima capacidad instalada.
- Consecuencias ambientales y socio-económicas.
- Cambios de uso de suelo.
- Competencia entre la producción de comida y combustibles.
- Alto consumo de agua.
- Tiempos de conversión en las bio-refinerías.

- Tiempos de cultivo-cosecha.

Actualmente, la atención de los biocombustibles líquidos se centra, principalmente, en el biodiesel y bioetanol, detrás de ellos se ubica la fermentación avanzada, la cual es tecnología que puede procesar material lignocelulósico y es muy probable desplace a los biocombustibles de primera generación.

La pirólisis de biomasa es una tecnología menos conocida, sin embargo, ha logrado ganar reconocimiento y aceptación.

La temperatura del planeta se eleva de forma constante, debido al cambio climático, en las próximas décadas el impacto será significativo en el sector de la transportación aérea.

Las aeronaves necesitan condiciones específicas de densidad de la atmósfera para poder despegar. Los incrementos de temperatura son a presión constante, esto significa que la densidad del aire disminuye. Si la densidad del aire es menor, la dificultad para despegar se eleva. Estas son las condiciones de vuelo que se deterioran de forma paralela o al cambio climático.

No hay duda de que en el futuro, las aerolíneas van a imponer restricciones de peso para resguardar la seguridad de los pasajeros. Se tiene proyectado que el 10-30 % de los vuelos se verán afectados, para el año 2050.

Las restricciones tendrán el objetivo de eliminar hasta un 4 % del peso total de la aeronave. Las medidas se verán reflejadas en: la cantidad de combustible permitida durante el vuelo, itinerarios, costos no triviales para las aerolíneas, modificaciones en el diseño de las aeronaves, operaciones y maniobras en la pista, etc (Coffel, Thompson, y Horton, 2017).

Aeronaves de todas dimensiones serán afectadas, las pistas de aterrizaje/despegue deberán ser más extensas y aumentará la frecuencia de las turbulencias durante el vuelo.

1.4. Macro y micro experimentos

Con frecuencia, en la literatura se encuentran experimentos, de pirólisis de biomasa, en los cuales se utiliza una mínima cantidad masa en la alimentación. Por ejemplo Scott y Piskorz alimentan al reactor entre 1 y 3 kg/hr, esto es una cantidad significativamente pequeña (D. S. Scott, Piskorz, Bergougnou, Graham, y Overend, 1988).

Los macroexperimentos maximizan los efectos de la transferencia de masa y calor, es decir, las contribuciones y efectos de la transferencia de masa y calor son más sensibles. De esta forma es más sencillo medir dichas propiedades.

Los microexperimentos minimizan los efectos de la transferencia de masa y calor. Específicamente para el caso de la pirólisis de biomasa, en los microexperimentos

se minimizan los efectos de las reacciones secundarias, lo cual hace más sencilla la tarea de estudiar las reacciones primarias (Anca-Couce, 2016).

La escala del experimento varía en función de las propiedades que se desea medir. Es común encontrar reportados en la literatura experimentos con muy poca masa cuando la intención es recuperar materia y estudiar la distribución de los productos.

1.5. Clasificación de reactores

1.5.1. Clasificación por fases

- Reactores homogéneos : Los reactivos y productos reaccionan en la misma fase.
- Reactores heterogéneos: Dos o más fases involucradas en la reacción.

El proceso que fue modelado en este trabajo de investigación es un reactor homogéneo. A pesar de que, la biomasa, el biocarbón y arena se encuentran estado sólido. En la fase gaseosa se encuentra el N_2 , syngas y algunos productos derivados de la reacción.

1.5.2. Clasificación por operación

- **Reactores discontinuos:** Trabajan por lotes; es decir, se carga una cantidad de alimentación y se deja reaccionar durante un tiempo. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se carga de nuevo otra cantidad de alimentación, y así sucesivamente. También, son llamados reactores “Batch” o reactores en “estado transitorio”. Si se desea procesar grandes cantidades de materia la operación es intermitente.

La mayoría de los modelos, de pirólisis de biomasa, reportados en la literatura son de reactores no continuos. En general, es común que los experimentos se lleven a cabo en un reactor discontinuo y comprobar que los datos obtenidos son correctos, comparándolos con pruebas en reactores continuos.

- **Reactores semi-continuos:** También llamados semi-Batch. Este tipo de reactor tiene acumulación positiva si la alimentación es constante o mayor que el flujo de salida. La acumulación es negativa cuando el taque se vacía.
- **Reactores continuos:** Estos operan en “*estado estacionario*”. También llamado “*estado no transitorio*”, operación constante, etc. Si se desea procesar cantidades masivas de materia, es conveniente utilizar un reactor continuo. Porque se reducen los costos de operación y el tamaño de los equipos. La producción masiva en los reactores discontinuos es considerablemente más lenta. En este trabajo de investigación se modeló un reactor continuo.

1.5.3. Clasificación por nivel de detalle

- **Reactores ideales:** Son aquellos en donde solo se consideran las variables más importantes del proceso: También llamados reactores teóricos.

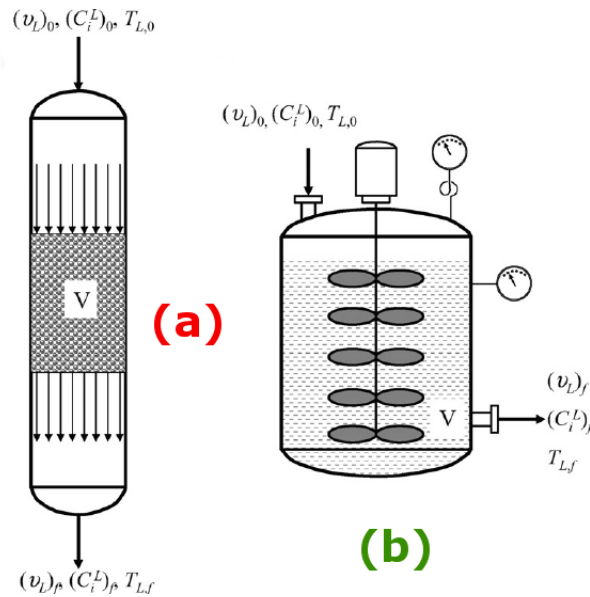


Figura 1.2: Esquema de reactores continuos

a) Reactor de flujo pistón. b) Reactor CSTR (Mederos, Ancheyta, y Chen, 2009)

- (a) **Reactores de mezcla perfecta:** Sin perfiles de concentración o temperatura. También, llamados reactores de tanque agitado. Su geometría es la de un tanque. Los reactores de lecho fluidizado burbujeante son análogos a la mezcla perfecta.
- (b) **Reactor de flujo pistón (Plug flow):** En este tipo de reactor es posible medir o calcular diferencias en la concentración en función de la distancia recorrida por los reactivos. Su geometría es la de un tubo. Los reactores de lecho fluidizado circulante son análogos al flujo pistón.

- **Reactores reales:** Se le llama reactor real a los modelos que consideran el mayor número de variables posibles. Pueden ser de mezcla perfecta o de flujo pistón.

1.5.4. Clasificación por efectos térmicos

- **Reactores isotérmicos:** Aquellos en donde no hay perfiles o gradientes de temperatura en la geometría del reactor. Existe la transferencia de calor, reacciones químicas endotérmicas y/o exotérmicas pero la temperatura es homogénea. Generalmente, reactores continuos de mezcla perfecta.
- **Reactores no isotérmicos:** Generalmente, reactores de flujo pistón. En ellos hay perfiles de temperatura a lo largo del reactor (tubo). Existe la transferencia de calor, reacciones químicas endotérmicas y/o exotérmicas, la temperatura de entrada no es la misma que la de salida.

La configuración o características del reactor modelado en este trabajo de investigación son las siguientes:

- Reactor Continuo.

- Ideal. (No se consideraron parámetros de transferencia de calor, masa ni de la hidrodinámica)
- De mezcla perfecta o tanque agitado. CSTR (Continuous Stirred-tank Reactor). Porque es un lecho fluidizado burbujeante.
- Isotérmico.

Hasta la fecha, no se sabe cual es la mejor configuración para modelar la pirólisis de biomasa en un lecho burbujeante. Consideramos inadecuado el flujo pistón, a pesar de que en la literatura hay muchos en esta modalidad. Más adelante, se justificará la decisión de porque se modeló con un tanque de mezcla perfecta.

Capítulo 2

Emulsión: Fase acuosa y orgánica

El líquido producto de la pirólisis de biomasa se compone de dos fases o fracciones. Una fracción acuosa y una orgánica, es decir, es una mezcla heterogénea. El volumen de la acuosa está compuesto principalmente por H_2O , proveniente de la humedad contenida dentro de las partículas de material.

Considerar las fases del líquido de pirólisis es muy importante. Sin este concepto, no es posible interpretar correctamente los resultados experimentales.

Los compuestos orgánicos o moléculas orgánicas se componen, principalmente, de enlaces de Carbono-Carbono (C-C) y carbono-Hidrógeno (C-H). En ocasiones, estas moléculas contienen Oxígeno, Nitrógeno, Azufre, Fósforo, Boro, Halógenos y otros elementos.

La pirólisis de biomasa produce moléculas orgánicas inmiscibles en agua, esta es la razón por la cual se producen dos fases líquidas. En este trabajo, se hará énfasis en la importancia de distinguir una fase de la otra. También, se justificará la razón por la cual esto no es opcional. Es de gran importancia no conceptualizar este líquido como una mezcla homogénea, debido a que es uno de los orígenes de las controversias en los modelos matemáticos.

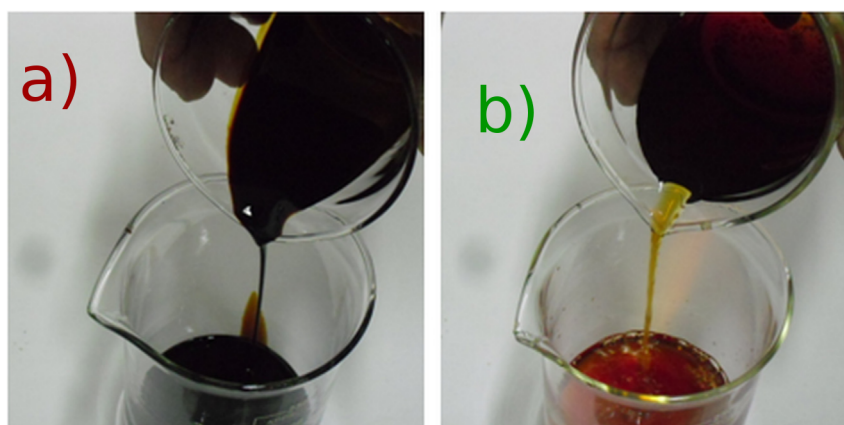


Figura 2.1: Fases de la Emulsión
a) Fase Orgánica b) Fase Acuosa (Yang, Wu, y Wu, 2014)

La fase orgánica es un líquido negro, opaco y muy viscoso. Principalmente compuesta por derivados de la lignina. Contiene compuestos de alto peso molecular, los cuales incrementan la viscosidad del líquido y contribuyen a las tonalidades oscuras (ver figura 2.1). La fase acuosa tiene menor viscosidad y es traslúcida.

La fase orgánica y acuosa difieren en términos de contenido de carbono, agua, poder calorífico, color, puntos de condensación y otras propiedades.

Tabla 2.1: Características de la fracción orgánica y acuosa

Análisis Elemental	Fracción Orgánica			Fracción Acuosa		
	Aserrín de Cedro	Grano de café	paja (arroz)	Aserrín de Cedro	Grano de café	paja (arroz)
Carbono (wt %)	44.8	42.56	39.76	22.85	23.54	23.16
Hidrógeno (wt %)	4.76	4.32	4.51	5.14	5.41	5.49
Nitrógeno (wt %)	0.25	0.62	0.08	0.72	0.77	0.56
Oxígeno (wt %)	43.22	46.19	49.85	65.56	66.31	67.29
H_2O (wt %)	25	22	25	77	87	84
pH	3.6	3.6	3.4	2.71	3.6	2.4
Viscosidad (a 40 °C) cP	231	221	210	0.73	0.75	7
LHV (MJ/kg)	21.78	21.59	20.41	9.18	8.32	7.21

Fuente: (Yang y cols., 2014) Las condiciones de operación para obtener los datos anteriores fueron: Temperatura del reactor 700 K. Temperaturas de condensación 350 K (fracción orgánica). 300 K (fracción acuosa). Flujo de CO_2 de fluidización 10 L/min. Reactor de Lecho fluidizado. Se utilizó CO_2 como medio o gas de fluidización.

La diferencia en el contenido de carbono entre fases es significativa. En la fase orgánica es mucho mayor, aproximadamente el doble. El H_2O representa casi el 80 % del peso en la fase acuosa. Otra diferencia notable es la viscosidad y el poder calorífico. El contenido de Hidrógeno y pH son similares. Las dos fracciones se encuentran lejos del punto de un pH neutro, es decir, son ácidas.

Yang reporta que la acidez está en función de la cantidad de compuestos oxigenados (Yang y cols., 2014). El contenido de compuestos oxigenados, esta es la principal diferencia comparativa con los hidrocarburos fósiles. El contenido de oxígeno en el petróleo es mínimo, aproximadamente 5 % o menor. Esta es la razón principal que explica la diferencia de propiedades y comportamiento entre el petróleo, aceites orgánicos y líquido de pirólisis (Oasmaa y Czernik, 1999).

Yang, reporta que la temperatura de descomposición de la hemicelulosa varía de



Figura 2.2: Paja de arroz

Materia prima potencial para la producción de biocombustibles con pirólisis
(Ambientum, 2016)

216 a 380 °C, la celulosa de 380 a 500 °C. La lignina se descompone a temperaturas superiores a los 500 °C. La temperatura óptima reportada para la producción de líquidos fue de 430 °C (Yang y cols., 2014). Todos estos datos están en concordancia con lo reportado por Shafizadeh (Shafizadeh y Chin, 1977).

En la mayoría de los casos documentados, la temperatura óptima para la producción de líquidos se encuentra cercanos los 450 °C. Por este motivo, se ha detectado que hay grandes cantidades de lignina sin reaccionar en el líquido de pirólisis.

Lo interesante del reporte de Yang es que concluye que los derivados de la lignina se alojan en la fase acuosa, los derivados de la hemicelulosa se alojan en la fase orgánica y los derivados de la celulosa se distribuyen en las dos fases (Yang y cols., 2014).

Con estos datos, el lector puede empezar a entender porque es importante diferenciar una fase de la otra. Si la aplicación deseada es producir calor o potencia, la fracción más adecuada es la orgánica. Otro aspecto importante, que el lector debe de tener presente, es que la fase orgánica también contiene agua, en menor cantidad, pero es una cantidad significativa.

En la tabla 2.1 se observan los resultados experimentales de Yang (Yang y cols., 2014), en la cual se comparan propiedades de distintas fuentes de materia, diferenciando la fase orgánica de la fase acuosa. Se observa una clara diferencia en el contenido de carbono, agua, poder calorífico y viscosidad. En algunas propiedades, las diferencias llegan a ser de hasta el 50 %.

Se observó en la literatura, que hay una cantidad significativa de autores que conceptualizan al líquido de pirólisis como una mezcla homogénea. Algunos no comentan ni una sola vez la presencia de la fase acuosa. Esto dificulta el entendimiento e interpretación de los datos reportados. Por este motivo, en este trabajo de investigación se hará énfasis en la necesidad de formar el concepto de que el líquido de pirólisis es una emulsión (L-L-S) (*“Líquido-Líquido-Sólido”*).

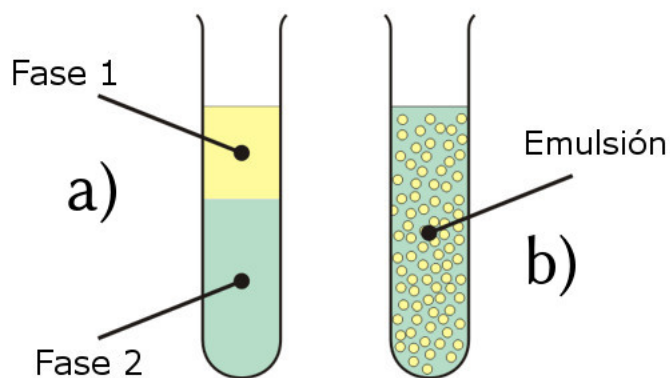


Figura 2.3: Emulsión

a) Fracciones inmiscibles (fracción orgánica y acuosa) b) Fracciones inmiscibles en una emulsión (Mrcorfe, 2017)

2.1. Estabilidad de la emulsión

Se ha logrado comprobar que el líquido de pirólisis (Bio-Oil) es una emulsión. Esto significa que es una mezcla de dos o más fases inmiscibles. Algunas emulsiones son más estables que otras, es decir, el tiempo necesario para lograr la separación de fases depende de las propiedades de cada componente. La mayonesa es una emulsión estable, con un tiempo de vida de semanas o meses (Depree y Savage, 2001). Una simple emulsión de agua y aceite vegetal tiene un tiempo de vida de segundos o minutos.

La emulsión que se forma en el líquido de pirólisis es muy estable. En algunos casos, la separación de fases se logra después de 6 meses de almacenamiento. También, se han llevado a cabo pruebas para extender el tiempo de vida de la emulsión, logrando la separación de fases hasta después de 12 meses (Meng y cols., 2015). Esta es la característica que algunos autores no logran identificar.

La separación de fases es muy lenta, por lo tanto, la probabilidad de identificar una segunda fase es baja. Si la separación de fases fuese instantánea, la fase acuosa no pasaría desapercibida. Este trabajo de investigación, considera que esta es la explicación más razonable del porque algunos autores conceptualizan al líquido de pirólisis como una mezcla homogénea.

En este trabajo de investigación se sugiere hacer el énfasis apropiado en estas características. Porque se ha visto que esto afecta los modelos cinéticos y la interpretación de los datos.

La separación de fases del líquido de pirólisis (Bio-Oil) no es tarea sencilla. Una decantación no es práctica, porque la separación de fases podría durar meses. La separación de fases de agua y aceite, no representa mayor problema, porque es una emulsión poco estable, un embudo de decantación es suficiente para llevar a cabo esta operación (ver figura 2.4).

La metodología implementada por Yang, para separar las fases del líquido de



Figura 2.4: Separación de fases
Embudo de decantación (Revello y Agüero, 2010)

pirólisis, consistió en utilizar dos condensadores. El primer condensador operó a 76 °C y el condensador secundario a 25 °C. De este modo, haciendo uso de la ventaja de que cada fracción tiene su propio punto de condensación.

En el condensador primario se recuperó la fracción orgánica y en el secundario la acuosa. Esta técnica resulta realmente conveniente. También, es posible separar el Bio-Oil en más fracciones utilizando más condensadores.

Las emulsiones son parte del trabajo cotidiano en la industria y en el laboratorio. En ocasiones, es necesario emulsificar y en otras romper la emulsión, para obtener productos de mayor valor agregado.

El líquido de pirólisis (Bio-Oil) tiene la ventaja de formar emulsiones estables. Esta característica resulta conveniente para el mezclado con diésel, es decir, formar emulsiones diésel/Bio-Oil. La investigación, en este tipo de emulsiones, ha producido buenos resultados. Se ha logrado producir emulsiones estables con 20 % de líquido de pirólisis en diésel, sin ningún tipo de refinación (Martin, Mullen, y Boateng, 2014). Esto significaría una integración de bajo costo de fuentes renovables a la cadena de suministro de energía, para vehículos de transporte y producción de potencia.

2.2. Poder calorífico

El poder calorífico del líquido de pirólisis se encuentra en un rango de 14-21 MJ/kg (LHV), el cual es similar al poder calorífico de la biomasa y 40-45 % menor que el de los hidrocarburos fósiles. Estos valores son resultado del alto contenido de agua (15-25 % wt) y compuestos oxigenados (35-40 % wt base seca) (Oasmaa y Czernik, 1999).

$$\rho = 0.85 - 1.0 \frac{kg}{dm^3} \quad \text{Densidad Diésel} \quad (2.1)$$

$$\rho = 1.15 - 1.25 \frac{kg}{dm^3} \quad \text{Densidad BioOil} \quad (2.2)$$

En una comparación volumétrica entre el Diésel y el líquido de pirólisis, el diésel es menos denso y su poder calorífico es 60 % mayor (Oasmaa y Czernik, 1999).

2.3. Contenido de agua

La cantidad de agua presente en el líquido de pirólisis depende principalmente de las condiciones en la que se encuentra la materia prima, es decir, la humedad inicial es la responsable del contenido de agua final. Los valores más comunes varían entre 15 % y el 30 %.

En grandes cantidades de agua, los oligómeros, derivados de la descomposición de la lignina, son miscibles en el líquido. Resultado del efecto solubilizador de la polaridad de los compuestos hidrofílicos (alcoholes, hidroxialdehidos, cetonas, ácidos, etc) (Oasmaa y Czernik, 1999).

La presencia de agua tiene efectos positivos y negativos en las propiedades del líquido de pirólisis, los más representativos son:

(a) Efectos negativos:

- Bajos valores de poder calorífico.
- Retraso de la ignición (comparado con el Diésel).
- Cinética de combustión más lenta comparado con otros hidrocarburos.

(b) Efectos positivos:

- Mayor contenido de agua es igual a una menor viscosidad. Ventajoso para el bombeo y la atomización (Spray).
- Perfiles de temperatura uniformes en motores diésel.
- Bajas emisiones de NO_x .

El líquido de pirólisis es una emulsión L-L-S (Líquido-Líquido-Sólido). El primer líquido se compone de los compuestos orgánicos insolubles en agua, el segundo líquido es el agua proveniente de la humedad de la biomasa. Los sólidos se componen de pequeñas partículas de biomasa sin reacción y biocarbón formado por la descomposición térmica del alquitrán (Tar). El sólido puede ser capturado en cualquier fase, lo cual depende de la técnica de condensación.

Capítulo 3

Balance de Materia

Un reactor “*Batch*” es un volumen de control en donde se llevan a cabo reacciones químicas, en el cual la cantidad de materia es constante pero la composición química cambia con el tiempo. El reactor “*Batch*” es un sistema cerrado, puede intercambiar energía, en forma de trabajo o calor, pero no hay intercambios de materia.

Un reactor “*CSTR*” es un sistema abierto, en el cual las propiedades del sistema son homogéneas, es decir, la composición de los productos, temperatura y presión, son constantes en todo el volumen de control, debido a la agitación. “*CSTR*” significa : “*Reactor Continuo de Tanque Agitado*”.

Un reactor “*semi-Batch*” es un sistema semi-abierto. La materia que entra al sistema es acumulada. La composición química de las especies cambia en función de la naturaleza de la reacciones, pero la materia total dentro del sistema está en función de la alimentación y del tiempo transcurrido.

El reactor modelado en este capítulo es un reactor “*semi-Batch*” o “*sistema semi-abierto con reacción química*”. La biomasa que entra al sistema se acumula en el lecho. Los productos solo tienen una salida, pero no hay una entrada, es decir, los productos acumulados en el lecho salen, para ser transportados hacia el “*Freeboard*”.

Hasta la fecha, no existe un planteamiento que logre modelar y explicar el proceso de pirólisis de biomasa de forma simplificada, los modelos tienden a ser muy sofisticados y complicados. Por ejemplo, modelos que emplean CFD (Dinámica Computacional de Fluidos), logran aproximarse a los resultados experimentales, sin embargo, la principal desventaja es su extrema complejidad.

Numerosos esfuerzos, reportados en la literatura, buscan evitar este tipo de complicaciones empleando otras metodologías, es por eso, que existen muchas alternativas para plantear el proceso de pirólisis de biomasa.

Kumar Patra, reporta que le mayoría de los artículos de gasificación no logran explicar con claridad los aspectos básicos de los modelos, ni cual es la mejor aplicación de cada diseño (Patra y Sheth, 2015).

Este trabajo de investigación coincide con Patra, en el sentido de que el problema

también existe los modelos de pirólisis, debido a las similitudes entre ellos. Este proceso es difícil de modelar y se requiere tiempo para familiarizarse con los parámetros.

La literatura reporta que los modelos de equilibrio son inadecuados para calcular parámetros de diseño y que la composición final de los productos es sobreestimada (Patra y Sheth, 2015), por lo tanto, este enfoque queda descartado desde el principio.

Llama la atención que para modelar o simular los procesos de gasificación y pirólisis, se emplea una gran variedad de software avanzado, por ejemplo: **Aspen Plus**, **MATLAB**, **ANSYS FLUENT**, **COMSOL Multiphysics**, **Open FOAM**, **Star-CCM**, **Midas NFX**. Incluso, existen programas de “*Redes Neuronales de inteligencia Artificial*” (*ANN's*), como el **MLP** (Perceptrón de paradigma Multicapa).

Es evidente, que la complejidad de las herramientas empata con la complejidad de los procesos. También, es notable que la literatura no reporta un modelo lo suficientemente elemental para ser usado en las aulas con fines académicos, lo que justamente este trabajo de investigación trata de explorar.

Todo apunta a que el problema se encuentra en el balance de materia. Lo que es un hecho, es que la problemática se presenta en el laboratorio y de alguna forma se traslada a los modelos. Muchos autores atribuyen estos problemas a otros factores, sin embargo, la verdadera causa se desconoce (Park, Atreya, y Baum, 2010; Hejazi, Grace, Bi, y Mahecha-Botero, 2016).

Es por eso, que se plantea una metodología diferente, encaminada a la simplificación del problema. En otras palabras, nos sumamos la búsqueda explorando otro camino.

Las características principales del reactor modelado en este trabajo, son las siguientes:

- Materia prima: Biomasa lignocelulósica. Aserrín de madera de pino.
- El modelo es ideal y simplificado.
- No se consideran los fenómenos de la transferencia de calor y materia, solo se realizó un análisis termodinámico. Tampoco incluye el análisis del diámetro de partícula.
- El reactor opera a 500 °C y a presión atmosférica.
- Los cálculos se realizaron en el lenguaje de programación Python.
- Se utilizaron métodos numéricos para resolver las ecuaciones diferenciales (Método Euler).
- El análisis solo incluye el lecho burbujeante del reactor. No incluye el distribuidor, “**Freeboard**”, ciclones, condensadores o equipos de separación.

- Gas de Fluidización: N_2 (Nitrógeno gaseoso inerte).
- En este sistema no hay presencia de O_2 (Oxígeno) ni reacciones de combustión. Es necesario no confundir la pirólisis con la gasificación o la combustión.
- El líquido de pirólisis (Bio-Oil , alquitrán o Tar) es una emulsión L-L-S (Líquido-Líquido-Sólido)

3.1. Datos del Modelo

En la tabla 3.1 se encuentran reportados los datos experimentales de Westerhof. Para modelar el proceso de pirólisis, en este trabajo solo se tomará el dato la humedad de la biomasa (10 %). La celulosa, hemicelulosa y lignina no son relevantes por el momento, porque el modelo cinético no las considera.

Tabla 3.1: Propiedades del Pino

Composición Bioquímica (wt % seco)	Celulosa	35
	Hemicelulosa	29
	Lignina	28
Análisis último (wt % dry-ash-free)	C	46.58
	H	6.34
	O	46.98
	N	0.04
	S	0.06
Metales alcalinos (mg/kg, seco)	K	34
	Ca	134
	Mg	768
	Ceniza total	2600
Humedad de la biomasa (AS)		9-10 (wt %)
Densidad Bulk		570 kg/m ³
Diámetro de partícula		1 mm

Fuente: (Westerhof, Brilman, van Swaaij, y Kersten, 2009)

De la tabla 3.2 solo se tomará en cuenta la alimentación de biomasa al interior del reactor. Porque, el modelo cinético no contiene unidades de volumétricas. Por lo tanto, la geometría del reactor será considerada más adelante.

En la figura 3.1 se muestran dos reactores. El reactor “A” es ideal y no expulsa biomasa del lecho. El reactor “B” es real y una pequeña cantidad de biomasa sin reaccionar escapa del lecho fluidizado.

La zona que se encuentra entre las líneas punteadas es la cama o el “*Lecho fluidizado burbujeante*”. Este se compone principalmente de sólidos como arena y la partículas de biomasa que ingresan al reactor.

El medio de fluidización es N_2 y su velocidad debe de ser optimizada para evitar que las partículas de arena abandonen el lecho. Inevitablemente un porcentaje

Tabla 3.2: Condiciones de operación del reactor de Westerhof

Alimentación de Biomasa [AS]	1	kg/h
Arena inicial en el lecho	2.1	kg
Diámetro de partícula promedio de la arena	250	μm
Densidad de partícula de la arena	2600	kg/m^3
Altura del lecho	0.25	m
Diámetro de la columna del reactor	0.1	m
Velocidad superficial del gas (U)	0.14	m/s
U/U_{mf}	3.5	Adimensional
Tiempo de residencia en el lecho Gas/Vapor	0.8	s
Tiempo de residencia en los ciclones Gas/vapor	0.45-0.55	s
Tiempo de residencia promedio de las partículas de biomasa en el lecho	20-25	min
Temperatura del Freeboard	330-580	$^{\circ}C$

Fuente: (Westerhof y cols., 2009)

de partículas de biomasa abandonan el lecho, es por eso que la hipótesis inicial es que el modelo funcionará suponiendo que estas quedan atrapadas dentro de “*Lecho fluidizado burbujeante*”.

El “*Freeboard*” es la sección del reactor libre de partículas que componen al lecho. En teoría, en esta zona solo fluyen gases, pero solo en los reactores ideales.

3.2. Ecuaciones del balance de materia

El volumen de control para llevar a cabo el balance de materia, es únicamente el lecho fluidizado, en este planteamiento, el “*Freeboard*” no es considerado. Los productos de la reacción de pirólisis se dirigen “*Freeboard*”, pero el análisis se enfoca en la cama.

Las ecuaciones 3.1 y 3.2 representan la igualdad entre las entradas y salidas del reactor.

$$B_e + M_e + N_{2e} = Pr \quad (3.1)$$

$$B_s + M_s + N_{2s} + Tar_s + Ch_s + G_s = Pr \quad (3.2)$$

B_e = Biomasa de entrada al reactor ($\frac{kg}{s}$)

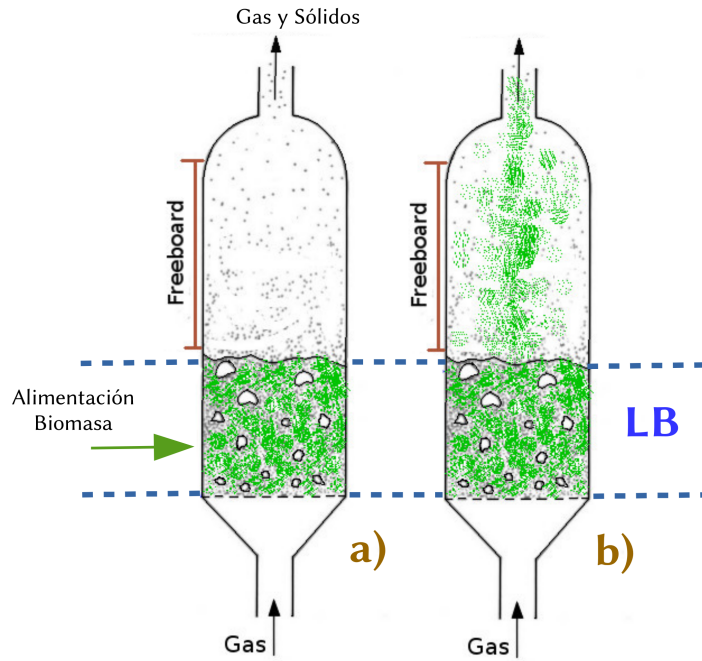


Figura 3.1: Reactores de lecho fluidizado burbujeante
 a) Reactor ideal b) Reactor real

B_s = Biomasa de salida del reactor ($\frac{kg}{s}$)

M_e = Humedad de la biomasa de entrada al reactor ($\frac{kg}{s}$)

M_s = Humedad de la biomasa de salida del reactor ($\frac{kg}{s}$)

N_{2e} = Nitrógeno de entrada al reactor ($\frac{kg}{s}$)

N_{2s} = Nitrógeno de salida del reactor ($\frac{kg}{s}$)

Pr = Suma de los productos y componentes sin reaccionar a la salida del reactor.

Tar_s = Alquitrán (Tar/Bio-Oil) de salida del reactor ($\frac{kg}{s}$)

Ch_s = Biocarbón (Char) de salida del reactor ($\frac{kg}{s}$)

Gas_s = Gas de salida del reactor ($\frac{kg}{s}$)

Para calcular el flujo másico del gas de fluidización (N_2) se utilizó la relación Biomasa-Gas (wt/wt) , ecuación 3.3 , reportada por Boateng (Boateng, Daugaard, Goldberg, y Hicks, 2007):

$$\frac{B_e}{N_{2e}} = 0.46 \quad (3.3)$$

Algunos investigadores reportan modelos donde la biomasa no abandona el lecho fluidizado, esto lo hacen con la finalidad de simplificar el modelo (Kaushal y Abedi, 2010; Hejazi y cols., 2016; Park y cols., 2010; Blanco y Chejne, 2016). Sin embargo, cuando la biomasa se descompone dentro del reactor, disminuye el diámetro de partícula, lo que produce una disminución del peso de partícula, por lo tanto, el reactor expulsa biomasa, debido a que el lecho expulsa partículas ligeras.

Considerar o modelar un reactor que no expulsa biomasa sin reaccionar es razonable, porque la cantidad expulsada es mínima.

La mayoría de los investigadores reportan que los reactores lecho fluidizado burbujeante de pirólisis de biomasa logran rendimientos de hasta 70 %, para la producción del Bio-Oil (Tar) (Boateng y cols., 2007; Basu, 2013; Kaushal y Abedi, 2010; Hejazi y cols., 2016; Bridgwater y cols., 2002; Papadikis, Gu, Bridgwater, y Gerhauer, 2009; Blanco y Chejne, 2016). Este rendimiento, solo es en función de la suma de los productos líquido de pirólisis (Bio-Oil), biocarbón y gases incondensables, sin considerar el gas fluidizante ni la biomasa de alimentación.

Es necesario aclarar que, solo se logran rendimientos altos, del 70 %, cuando se suma el contenido de agua. El rendimiento de los componentes orgánicos es menor, aproximadamente 40-45 %.

Para completar el balance de materia se integra el modelo cinético reportado por Kaushal (Kaushal y Abedi, 2010). El modelo consiste en las siguientes ecuaciones:



e

La ecuación 3.4 es genérica y ejemplifica la reacción de pirólisis de biomasa. Es importante observar que en esta reacción no hay generación de H_2O , a diferencia de la combustión, la cual si forma agua en sus productos.

Q : Es el calor o la energía necesaria para que la reacción de descomposición térmica se lleve a cabo.

Productos de la pirólisis de Biomasa:

- *Líquidos*: $C_x H_y O_z$ Representa los compuestos orgánicos condensables (Alquitranes, hidrocarburos pesados). También llamados líquidos de pirólisis.
- *Gases* $C_a H_b O_c$: Simboliza los gases “incondensables”. También conocidos como “gas de síntesis” (syngas) ($CO_2, CO, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_6H_6$). Se les llama “no condensables” porque el enfriador solo recupera los alquitranes y la humedad contenida en la biomasa.
- *Sólidos*: Carbón vegetal, Biocarbón (Char).

La composición y el poder calorífico del “gas de síntesis” son optimizados en el proceso llamado gasificación, este proceso no está dentro de los alcances de este estudio.

3.3. Reacciones Primarias y Secundarias

En la figura 3.2 se observan 5 reacciones simultáneas con sus respectivos parámetros cinéticos. Este es el llamado “*Mecanismo de reacción de Shafizadeh*” y fue desarrollado para la pirólisis de madera.

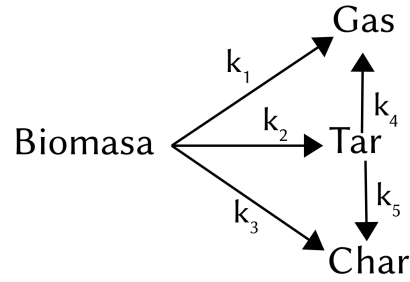


Figura 3.2: Mecanismo de Reacción de pirólisis de madera (Shafizadeh y Chin, 1977)

3.3.1. Reacciones Primarias

1. Formación de gas a partir de la descomposición de biomasa. Coeficiente cinético = k_1 .
2. Formación de Bio-Oil (Líquido de pirólisis, Tar) a partir de la descomposición de biomasa. Coeficiente cinético = k_2 .
3. Formación de biocarbón (char) a partir de la descomposición de biomasa. Coeficiente cinético = k_3 .

3.3.2. Reacciones Secundarias

4. Formación de gas a partir de la descomposición del líquido de pirólisis (Bio-Oil, Tar). Coeficiente cinético = k_4 .
5. Formación de carbón (char) a partir de la descomposición del líquido de pirólisis (Bio-Oil, Tar). Esta reacción, también es conocida como una repolimerización. Coeficiente cinético = k_5 .

Ecuaciones de rapidez de reacción química reportadas por Kaushal (Kaushal y Abedi, 2010):

$$\frac{dG}{dt} = k_1 B + k_4 Tar \quad (3.5)$$

$$\frac{dTar}{dt} = k_2 B - (k_4 + k_5) Tar \quad (3.6)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3 B + k_5 Tar \quad (3.7)$$

$$\frac{dB}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3) B \quad (3.8)$$

$$k_i = k_j e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (3.9)$$

$$R = 8.3144598 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (3.10)$$

k_i = Coeficiente cinético.

k_j = Factor preexponencial.

Tabla 3.3: Parámetros cinéticos

# Reacción	Producto	E (kJ/mol)	$k_i(s^{-1})$
1	G (Gas)	88	1.43×10^4
2	Tar (Bio-Oil)	112	4.12×10^6
3	C (Carbón)	106	7.37×10^5
4	G (Gas)	75	3.66×10^4
5	C (Carbón)	32	3.66

Fuente: (Kaushal y Abedi, 2010)

E = Energía de Activación.

R = Constante universal de los gases ideales.

T = Temperatura en K.

En la tabla 3.3 se reportan los parámetros cinéticos publicados por (Kaushal y Abedi, 2010). Energía de activación (E), factor preexponencial, o factor de frecuencia (k_j), y el número de la reacción en el mecanismo, asociado a la figura 3.2.

La reacción de pirólisis es muy compleja, porque se llevan a cabo cientos de reacciones. Para simplificar su entendimiento, solo se utilizan las cinco reacciones más importantes. Un mecanismo de reacción más completo aumenta la complejidad del estudio y no es práctico para fines comerciales.

En la literatura es posible encontrar numerosos mecanismos que pretenden representar la cinética de la pirólisis. En este trabajo, se adoptó el mecanismo de dos pasos desarrollado por Shafizadeh (Shafizadeh y cols., 1979). Este mecanismo, es adecuado para la investigación en reactores de lecho fluidizado que operan a presión atmosférica.

Como se comentó anteriormente, el modelo está dividido en dos pasos: Reacciones Primarias y Secundarias. Las reacciones primarias representan la descomposición de la biomasa y las secundarias la descomposición del alquitrán (Tar), con sus respectivos productos: gases, líquidos y sólidos (ver figura 3.2).

Los modelos de Koufopoulos, Babu y Chaurasia, consideran reacciones terciarias, en donde el carbón es químicamente activo y participa en la reacción de pirólisis. Kaushal y otros autores ignoran esta reacción, porque creen que es muy lenta. Por esta razón, el modelo de dos pasos es el más utilizado (Kaushal y Abedi, 2010; Babu y Chaurasia, 2004; Koufopoulos, Lucchesi, y Maschio, 1989).

Las ecuaciones diferenciales 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 son parte de un modelo genérico que no necesita valores específicos de la alimentación, porque pueden computar distintos flujos máxicos de alimentación de biomasa. Existen otros modelos que son restrictivos que solo funcionan a condiciones específicas de presión, alimentación y temperatura.

Hasta la fecha, no se ha logrado construir un modelo que funcione adecuadamente cuando se modifican significativamente las condiciones de operación, por lo

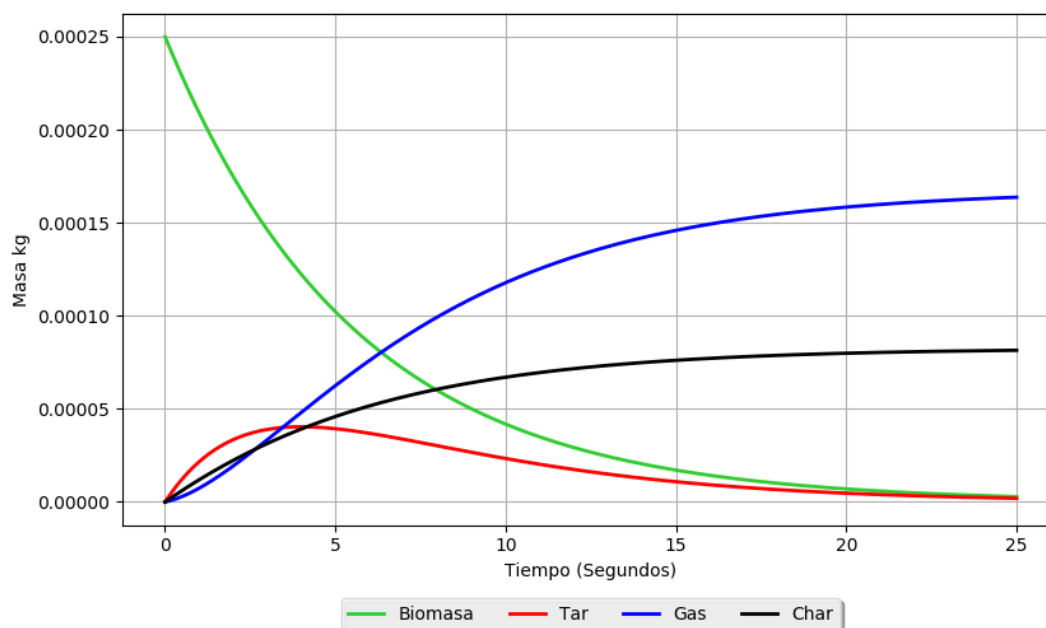


Figura 3.3: Componentes vs tiempo
Fuente: Elaboración Propia

tanto, no es recomendable utilizar modelos de pequeña escala para modelar unidades industriales.

En la figura 3.3 se observa la evolución de los componentes en una reacción de pirólisis en función del tiempo. La biomasa y los alquitranes (Tar) tienden a desaparecer con el tiempo y su composición llega aproximadamente a “cero”.

La curva del alquitrán (Tar), tiene la singularidad de disminuir después de alcanzar un máximo. La producción y descomposición es simultánea desde el primer momento de su aparición (ver figura 3.3). La composición del líquido de pirólisis (Tar), depende de la cantidad de biomasa.

Cuando los reactivos se agotan por completo el biocarbón (Char) y los gases alcanzan una composición máxima y constante, logrando estabilizarse con el tiempo.

La composición de la biomasa y del alquitrán siempre tienden hacia una composición mínima, porque las cadenas de los polímeros orgánicos se rompen en componentes más ligeros, hasta su mínima expresión. El “gas de síntesis” y el carbón son los productos más estables y de menor peso molecular (ver figura 3.3).

El líquido de pirólisis (Tar) contiene compuestos de alto peso molecular, altamente reactivos e inestables. En este modelo, no se logran condiciones de equilibrio químico en función de la presión. Las variables que influyen en la composición de los productos son la cantidad de reactivos, la temperatura y el tiempo.

En la figura 3.4 se observa la evolución de la cantidad de alquitrán (Tar) producido en función del tiempo. Esta gráfica solo incluye los componentes orgánicos, no se graficó el contenido de agua. Es decir, la fase acuosa fue ignorada en la figura 3.4

y solo se observan curvas de la fase orgánica.

La cantidad de alquitrán (Tar) producido es muy sensible a la temperatura. El tiempo necesario para lograr su descomposición total es variable, puede demorar minutos o segundos. Cuando se opera a 800 °C, en menos de un segundo, el alquitrán se descompone casi por completo (ver figura 3.4).

La producción máxima de alquitrán (Tar) es directamente proporcional a la temperatura, como se observa en la figura 3.4. El punto máximo de la curva de alquitrán (Tar), se desplazará hacia arriba, si la temperatura aumenta. Sin embargo, esto no es una ventaja ni un parámetro útil para optimizar el proceso. Porque el punto máximo se desplaza hacia la izquierda en el eje del tiempo.

El tiempo de residencia de los gases de fluidización muy es importante. Si este disminuye es porque que la velocidad superficial aumentó. Para mantener un régimen de fluidización burbujeante, es necesario mantener una velocidad adecuada que genere un mezclado y una buena distribución de los sólidos en el lecho, principalmente de las partículas reaccionantes.

Los gases de fluidización expulsarán del lecho las partículas de diámetro reducido, solo si la velocidad es muy alta, esto es lo que se debe de evitar. Todos los lechos fluidizados burbujeantes tienen un límite llamado “velocidad terminal”. Esta es la velocidad de transición entre el régimen de burbujas y el circulante (Kunii y Levenspiel, 2013). En esta sección, no se hablará de los detalles de los parámetros para la fluidización.

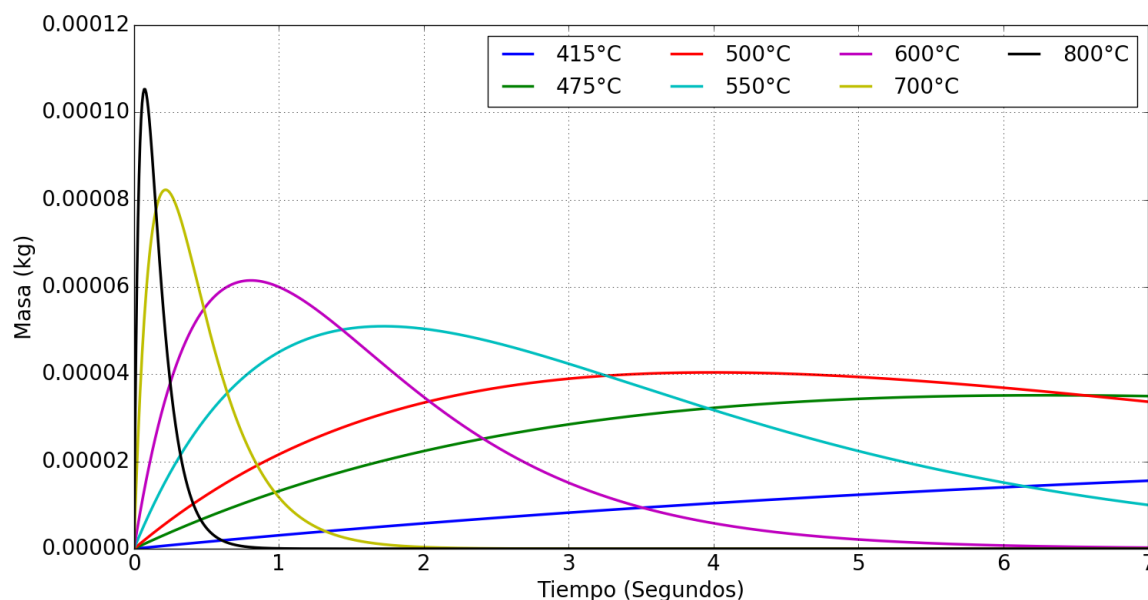


Figura 3.4: Evolución orgánicos (Tar) en función del tiempo

Fuente: Elaboración Propia

La primera parte del análisis de este trabajo, se concentra en operar el reactor a 500 °C. Cuando el objetivo es maximizar la producción de líquidos, no es conve-

Tabla 3.4: Balance de Materia

Componentes	Entrada (g/s)	Salida (g/s)	Balance (g/s) (E-S)	% Error	% Productos Orgánicos
N_2	0.6038647	0.6038647	0		
Biomasa	0.25	0	0.25		
Humedad (M)	2.78E-2	2.78E-2	0		
Tar	0	0.1295991	-0.1295991		
Gas	0	0.047335	-0.047335		
Char	0	0.0730209	-0.0730209		
Total	0.8816425	0.8815974	4.51E-05	0.0051129	–
Total Orgánicos	0.25	0.2499549	4.51E-05	0.0180333	100

Fuente: Elaboración Propia

niente elevar la temperatura más allá de los 550 °C. Temperaturas más elevadas son adecuadas para el proceso de gasificación, no para la pirólisis, porque la destrucción del alquitrán es mayor cuando.

Tiempos de reacción cortos y temperaturas elevadas dificultan la recuperación de los líquidos, debido a que el recorrido no termina en el lecho, estos tienen que viajar a través del “Freeboard”, ciclones y finalmente llegar al condensador. Así mismo, la carga térmica del condensador aumenta en función de la temperatura de operación del reactor.

Optimizar un reactor de lecho fluidizado no es tarea sencilla. No ha sido posible desarrollar una metodología que los investigadores acepten por consenso. Lo que se debe de optimizar es el proceso completo, incluyendo todos los equipos de separación “gas-sólido” (ciclones) y “líquido-gas” (condensadores). Optimizar únicamente el lecho fluidizado no tiene sentido.

En la tabla 3.4 se reportan los resultados del balance de materia. Como se mencionó anteriormente, este modelo considera que la biomasa nunca abandona el lecho del reactor, es por eso que solo hay alimentación de biomasa sin pérdidas. En un reactor real, hay pequeñas pérdidas pero el reactor modelado es ideal.

El N_2 (Nitrógeno) es el gas de fluidización, es inerte y por lo tanto no sufre ningún cambio en su composición química, su masa de entrada y de salida es la misma. Este proceso es diferente al proceso de gasificación de biomasa, la ausencia de oxígeno o de algún otro agente oxidante es un factor necesario, el objetivo es evitar reacciones de combustión.

La humedad (H_2O) contenida en la biomasa es considerada como un componente inerte, es decir, no cambia su composición química.

Con la finalidad de simplificar el modelo matemático, se asume que la humedad es un componente integrado a la biomasa y completamente inerte. En la literatura no se encontró ningún modelo con mecanismos de reacción donde participe el H_2O . En el balance de materia, la entrada y la salida de masa (kg/s) de H_2O es la misma (Ver tabla 3.4).

Analizando exclusivamente los compuestos orgánicos, se plantea que la cantidad de materia orgánica en la alimentación, es la misma que abandona el reactor. La entrada es en forma de biomasa y la salida en forma de alquitrán, gas y biocarbón (Ver tabla 3.4).

El alquitrán (Tar), es producto deseado y se obtiene un rendimiento del 51 %, el cual es aceptable. Los productos secundarios (Char y Gas) pueden ser aprovechados para suministrar energía térmica al proceso, mediante su combustión un reactor secundario.

3.4. Análisis interno del reactor

Para calcular la composición final de los componentes orgánicos, es necesario hacer un análisis del fenómeno en el interior del reactor. La cantidad de biomasa contenida en del reactor, se calcula invirtiendo el signo negativo de la ecuación 3.8 y se obtiene:

$$\frac{dB}{dt} = +(k_1 + k_2 + k_3)B \quad (3.11)$$

La ecuación 3.11 es hipotética porque la pirólisis de biomasa no es reversible. La derivada del la biomasa en función del tiempo, es sustituida por la una constante para mantener el balance de materia interno y se obtiene:

$$\frac{dB}{dt} = B_{al} \quad (3.12)$$

$$B_e = B_{al} \quad (3.13)$$

$B_e = 0.00025 \left[\frac{kg}{s} \right]$. Biomasa de alimentación al reactor.

B_{al} = Cantidad de biomasa que cambia con el tiempo dentro del reactor o cantidad de biomasa reaccionante.

Con el valor constante de biomasa reaccionante y los parámetros cinéticos, se calcula la cantidad de biomasa inicial dentro del reactor y se obtiene que:

$$B_{int1} = \frac{B_{al}}{(k_1 + k_2 + k_3)} \quad (3.14)$$

$B_{int1} = 0.0013982 \left[\frac{kg}{s} \right]$ Cantidad de biomasa inicial dentro del reactor.

La biomasa se acumula en el reactor, pero solo se calcula el tiempo de residencia de la biomasa reaccionante con:

$$tr = \frac{\ln \left(\frac{B_{int1} - B_{al}}{B_{int1}} \right)}{(k_1 + k_2 + k_3)} \quad (3.15)$$

$tr = 1.10173$ [s]. Tiempo de residencia de la biomasa reaccionante.

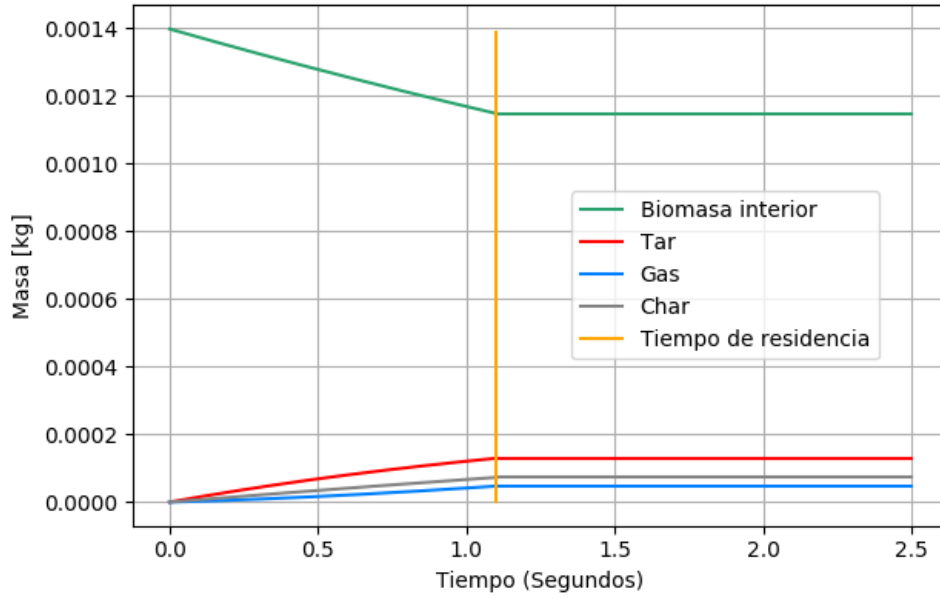


Figura 3.5: Operación Estado Estacionario
Fuente: Elaboración Propia

Dentro del reactor, se encuentra una cantidad de biomasa constante sin reaccionar, es decir una cantidad de reactivos que se desea mantener y se calcula con:

$$B_{int2} = B_{int1} \cdot e^{-(k_1+k_2+k_3) \cdot tr} \quad (3.16)$$

$B_{int2} = 0.001148 \left[\frac{kg}{s} \right]$. Cantidad de biomasa que se desea mantener dentro del reactor o biomasa no reaccionante.

La comprobación del balance de materia al interior del reactor se lleva a cabo con:

$$B_{int2} - (B_{int1} - Bal) = 0 \quad (3.17)$$

Para lograr el comportamiento lineal de la composición de los reactivos y productos dentro del reactor (Ver figura 3.5 y figura 3.6), es necesaria una alimentación constante de biomasa. Este comportamiento es llamado operación en “estado estacionario”, esta es la razón por la cual se calculó B_{int1} y B_{int2} .

Es notable la cantidad de artículos en donde se simula el proceso de pirólisis de biomasa con “CFD” (Computational Fluid Dynamics). Porque la hidrodinámica del lecho juega un rol muy importante en la distribución de los sólidos, la transferencia de calor y masa (Aramideh y cols., 2015; Ashcraft, Heynderickx, y Marin, 2012; Bruchmüller y cols., 2012; Liu y cols., 2017; Mellin, Yu, Yang, y Blasiak, 2015; Xiong y cols., 2017).

Este trabajo de investigación, supone una mezcla perfecta, distribución de sólidos y temperatura homogénea en todo el reactor, porque los lechos fluidizados son excelentes intercambiadores de calor (Zhang y Wei, 2017). La transferencia de calor es la principal ventaja de esta tecnología.

Las aplicaciones prácticas de la tecnología de fluidización pueden ser:

- Reactores químicos (Bridgwater y Peacocke, 2000).
- Eliminadores de humedad (Secadoras) (Idakiev, Lazarova, Bück, Tsotsas, y Mörl, 2017).
- Intercambiadores de calor (Rautenbach y Katz, 1997).
- Para el recubrimiento de superficies (T.-J. Wang, Tsutsumi, Hasegawa, y Mineo, 2001).

En este modelo, las propiedades del sistema no cambian con el tiempo (Ver figura 3.5 y figura 3.6). Se considera una cantidad constante de biomasa (reactivo), también, alquitranes, char, gases (productos). Las propiedades de la hidrodinámica, como el diámetro de partícula, también es constante.

Lo que se observa dentro del reactor, antes de transcurrido el tiempo de residencia, son propiedades del sistema que no pueden ser medidas experimentalmente (ver figura 3.6). Esta primera etapa, es el comportamiento de un reactor “semi-Batch” hipotético (sistema semi-abierto hipotético).

En la segunda etapa, es decir, después de transcurrido el tiempo de residencia, se observa el comportamiento de un reactor continuo (sistema abierto), el cual sus propiedades pueden ser medidas experimentalmente.

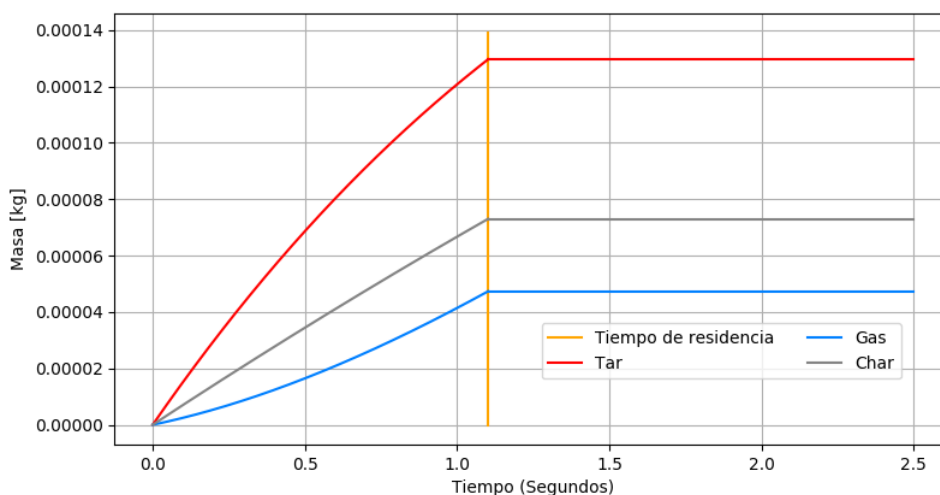


Figura 3.6: Operación Estado Estacionario. Solo productos
Fuente: Elaboración Propia

Como se comentó anteriormente, en un sistema real, el lecho pierde una pequeña cantidad de sólidos de forma constante, en forma de arena y biomasa. En el sistema de este trabajo no hay pérdidas. Los valores de la biomasa contenida dentro del reactor, pueden ser corregidos, calculando la variación del diámetro de partícula de biomasa en función del tiempo.

Este estudio, no abarca la variación del diámetro de partícula, transferencia de masa, transferencia de calor, ni otros efectos relacionados con la hidrodinámica. Incluir estos parámetros forma parte de un análisis más avanzado.

En el capítulo 5, se encuentra la gráfica de “*distribución de productos*” resultante del planteamiento de este capítulo. Después se llevará a cabo una comparación con la “*distribución de productos*” de otros modelos y con resultados experimentales.

Capítulo 4

Balance de Energía

El sistema no tiene perfiles de temperatura, debido a la agitación, es decir, la temperatura en el lecho es homogénea, es por eso que se fija una temperatura de 500 °C en el reactor.

Para el balance de materia, el sistema es un reactor “*semi-batch*” con agitación o sistema “*semi-abierto*”, para los componentes de forma individual, pero para el balance de energía, el planteamiento es un sistema abierto, como se observa en la figura 4.1). Los detalles del diagrama serán discutidos más adelante.

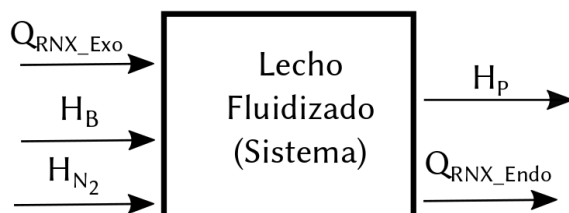


Figura 4.1: Diagrama del balance de energía

H_B =Entalpía de la biomasa, H_{N_2} =Entalpía del Nitrógeno, H_{N_2} =Entalpía de los productos, Q_{RNX_Exo} =Calor de reacción Exotérmico, Q_{RNX_Endo} =Calor de reacción Endotérmico

Fuente: Elaboración Propia

La temperatura de entrada de la biomasa es de 20 °C y la temperatura de salida de todos los productos es de 500 °C. Es necesario calcular la temperatura de entrada del gas de fluidización (N_2), la cual no se encuentra reportada en la literatura. Esto es importante porque el N_2 es el proveedor de energía.

Se llevó a cabo un análisis termodinámico, para el cálculo de la temperatura de entrada del N_2 . Se encontraron grandes diferencias y discrepancias entre las capacidades caloríficas reportadas en la literatura. Los parámetros y ecuaciones que mostraron los mejores resultados fue los reportados por Gronli (Gronli, 1996). El problema fue la capacidad calorífica del biocarbón (Char), el cual difiere mucho de un autor a otro (Hankalin, Ahonen, y Raiko, 2009; Koch, 1968; Gupta, Yang, y Roy, 2017; Harada, Hata, y Ishihara, 1998; Simpson y TenWolde, 1999; Fredlund, 1988).

Después de los 200 °C, no se cuenta con datos experimentales de la capacidad calorífica de la biomasa, solo existe información de los productos. Es evidente, que es muy complejo medir experimentalmente la capacidad calorífica de la biomasa, debido a la descomposición del material en función de la temperatura.

El análisis de la transferencia de calor no se llevó a cabo. Es razonable, suponer que la temperatura es homogénea en todo el reactor, porque el coeficiente de transferencia de calor es muy grande cuando existe agitación.

Cuando se incluye el análisis del diámetro de partícula, la transferencia de calor no puede ser ignorada, porque la energía térmica se conduce de la superficie hacia el centro de la partícula. El perfil de temperatura dentro de la partícula, depende del diámetro y el tiempo, por lo tanto, la temperatura dentro de la partícula no es homogénea. Los alcances este trabajo de investigación, no incluyen el análisis de diámetro de partícula.

4.1. Capacidades Caloríficas

Para el balance de Energía, se utilizaron los calores específicos reportados por Gronli (Gronli, 1996):

$$Cp_B = 1.5 + (1 \cdot (10^{-3}) \cdot T) \quad (4.1)$$

$$Cp_B = \text{Capacidad calorífica de la biomasa.} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

$$Cp_C = 0.42 + (2.09 \cdot (10^{-3}) \cdot T) - (6.85 \cdot (10^{-7}) \cdot T^2) \quad (4.2)$$

$$Cp_C = \text{Capacidad calorífica del biocarbón (Char).} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

$$Cp_{N_2} = 0.95 + (1.88 \cdot (10^{-4}) \cdot T) \quad (4.3)$$

$$Cp_{N_2} = \text{Capacidad calorífica del Nitrógeno (N}_2\text{).} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

$$Cp_M = 1.67 + (6.4 \cdot (10^{-4}) \cdot T) \quad (4.4)$$

$$Cp_M = \text{Capacidad calorífica de la humedad de la biomasa (H}_2\text{O).} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

$$Cp_{Tar} = -0.1 + (4.4 \cdot (10^{-3}) \cdot T) - (1.57 \cdot (10^{-6}) \cdot T^2) \quad (4.5)$$

$$Cp_{Tar} = \text{Capacidad calorífica del alquitrán (Tar).} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

$$Cp_G = 0.77 + (6.29 \cdot (10^{-4}) \cdot T) - (1.91 \cdot (10^{-7}) \cdot T^2) \quad (4.6)$$

$$Cp_G = \text{Capacidad calorífica del gas.} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

La capacidad calorífica del Nitrógeno (Cp_{N_2}) que se utilizó en este trabajo, es una aproximación de las propiedades termodinámicas del aire, debido a que el aire

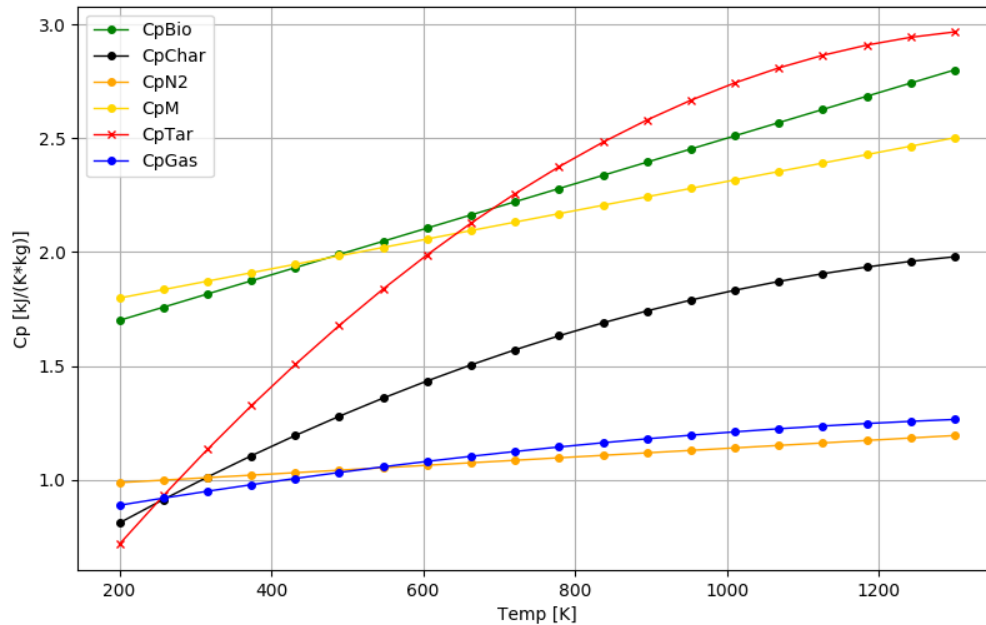


Figura 4.2: Capacidad calorífica de los componentes
Fuente: Elaboración Propia

es 80 % N_2 .

Se compararon los valores de la ecuación de la capacidad calorífica de la humedad (C_{pM}) de Gronli con valores de tablas de vapor (H_2O) y difieren en sus resultados, es decir, la capacidad calorífica del H_2O de las tablas de vapor, no es la misma que la reportada por Gronli. Es posible que esto resulte en un error, debido a que las ecuaciones son resultado de pruebas experimentales. En este trabajo, se utilizaron las ecuaciones como el autor las reportó.

En la literatura, se encuentran reportadas una gran diversidad de ecuaciones para calcular los calores específicos de la biomasa. Se debe tener presente que, la naturaleza de las plantas cambia de una región a otra y de una especie a otra. Por lo tanto, es difícil estandarizar las propiedades. Sin embargo, como estimación inicial, los resultados son razonables, pero deben ser corregidos o mejorados posteriormente.

Solo existen valores experimentales de C_p de biomasa (C_{pB}) en un rango aproximado de 273-500 K (0-230 °C). Probablemente esto se debe a que, por arriba de estas temperaturas se traslapan los valores de los C_p s de los productos y es complicado medir una diferencia.

Se calcularon valores hipotéticos del C_p de biomasa a 500 °C. Se desconoce si en algún punto, se asemejan a los valores del biocarbón (Char). La ecuación del C_p de biomasa es lineal (C_{pB}). Es muy probable que, en la realidad no sea de esta forma, pero como estimación inicial, es razonable.

Es posible que, el C_p de la biomasa, por encima de las temperaturas reportadas, sea una combinación de las capacidades caloríficas de los productos.

4.2. Entalpías en la pirólisis de biomasa

Gran parte de este trabajo, se apoyó en métodos numéricos (*Método Euler*) para resolver las ecuaciones diferenciales. Para el cálculo de las entalpías, se resolvieron las ecuaciones de forma analítica. Los todos los valores iniciales de las entalpías son “cero” a “0” grados Kelvin:

$$h_{i,0} = 0 \quad (4.7)$$

$$h_{i,0} = \text{Entalpía inicial del componente "i"} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

Las entalpías de los componentes fueron calculadas con:

$$h_B = (1.5 \cdot T) + \left(\frac{(1 \cdot 10^{-3}) \cdot T^2}{2} \right) + h_{BO} \quad (4.8)$$

$$h_B = \text{Entalpía de la biomasa} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

$$h_{N_2} = (0.95 \cdot T) + \left(\frac{(1.88 \cdot 10^{-4}) \cdot T^2}{2} \right) + h_{N_2O} \quad (4.9)$$

$$h_{N_2} = \text{Entalpía del Nitrógeno} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

$$h_M = (1.67 \cdot T) + \left(\frac{(6.4 \cdot 10^{-4}) \cdot T^2}{2} \right) + h_{M0} \quad (4.10)$$

$$h_M = \text{Entalpía de la humedad de la biomasa} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

$$h_C = (0.42 \cdot T) + \left(\frac{(2.09 \cdot 10^{-3}) \cdot T^2}{2} \right) - \left(\frac{(6.85 \cdot 10^{-7}) \cdot T^3}{3} \right) + h_{C0} \quad (4.11)$$

$$h_C = \text{Entalpía del biocarbón (Char)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

$$h_{Tar} = (-0.1 \cdot T) + \left(\frac{(4.4 \cdot 10^{-3}) \cdot T^2}{2} \right) - \left(\frac{(1.57 \cdot 10^{-6}) \cdot T^3}{3} \right) + h_{Tar0} \quad (4.12)$$

$$h_{Tar} = \text{Entalpía del alquitrán (Tar)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

$$h_G = (0.77 \cdot T) + \left(\frac{(6.29 \cdot 10^{-4}) \cdot T^2}{2} \right) - \left(\frac{(1.91 \cdot 10^{-7}) \cdot T^3}{3} \right) + h_{G0} \quad (4.13)$$

$$h_G = \text{Entalpía del gas} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right].$$

4.3. Ecuaciones de Balance de Energía

El balance de energía con el planteamiento propuesto es: la entalpía total de entrada menos la entalpía total de salida de los componentes. El signo de las entalpías de reacción, o calores de reacción, están en función de su contribución al proceso. La entalpía total de entrada se calculó con:

$$H_{Te} = H_{Me} + H_{Be} + H_{N_2e} + Q_{ExoRXN} - Q_{EndoRXN} \quad (4.14)$$

$$H_{Ts} = H_{Ms} + H_{Cs} + H_{N_2s} + H_{Tars} + H_{Gs} \quad (4.15)$$

$$\Delta H_{Bal} = H_{Te} - H_{Ts} = 0.0 \quad (4.16)$$

$$H_i = h_i \cdot F_i$$

h_i = Entalpía por unidad de masa del componente "i" $\left[\frac{kJ}{kg} \right]$

H_{Te} = Entalpía total de entrada $\left[\frac{kJ}{s} \right]$

H_{Ts} = Entalpía total de salida $\left[\frac{kJ}{s} \right]$

F_i = Flujo másico del componente "i" $\left[\frac{kg}{s} \right]$

Q_{ExoRXN} = Entalpía de reacción exotérmica $\left[\frac{kJ}{s} \right]$

$Q_{EndoRXN}$ = Entalpía de reacción endotérmica $\left[\frac{kJ}{s} \right]$

ΔH_{Bal} = Diferencia de entalpías (Balance de Energía) $\left[\frac{kJ}{s} \right]$

La entalpía total de salida solo incluye los productos y el gas de fluidización, es decir, alquitrán (Tar), biocarbón (Char), gas y N_2 . Porque, la biomasa queda atrapada o acumulada dentro del reactor.

El signo del calor o entalpía de reacción exotérmica es positivo (Q_{ExoRXN}), porque es una contribución de energía hacia el sistema. El calor de reacción endotérmico ($Q_{EndoRXN}$) consume energía del sistema, es por eso, que su signo es negativo en la ecuación 4.14.

4.4. Entalpías de reacción

Para calcular las entalpías o calores de reacción, es necesario retomar el mecanismo de reacción propuesto por Shafizadeh (ver figura 3.2), en el cual se consideran cinco reacciones. Cada una de ellas está asociada a una energía de reacción (ver tabla 4.1).

Las primeras tres reacciones son endotérmicas y las restantes son exotérmicas. Como se observa en el mecanismo de reacción de Shafizadeh, las primeras tres son las reacciones primarias, corresponden exclusivamente a la descomposición de la biomasa (ver figura 3.2).

Las reacciones secundarias corresponden a la descomposición del alquitrán (Tar) y estas son reacciones exotérmicas.

Para calcular el calor de reacción endotérmico, se calcula la cantidad de biomasa que reaccionó con:

Tabla 4.1: Entalpías de Reacción

# Reacción	k_i	ΔH_{RXNi} (kJ/kg)	Referencia
1	k_1	64	(Di Blasi y Branca, 2001; Park y cols., 2010)
2	k_2	64	(Di Blasi y Branca, 2001; Park y cols., 2010)
3	k_3	64	(Di Blasi y Branca, 2001; Park y cols., 2010)
4	k_4	-42	(Liden, Berruti, y Scott, 1988; Chan, Kelbon, y Krieger, 1985)
5	k_5	-42	(Di Blasi, 1993; Chan y cols., 1985)

$$Q_{EndoRXN} = \left(\frac{B_{int1} - B_{int2}}{tr} \right) \cdot \Delta H_{RXNi} \quad (4.17)$$

También, es posible calcular la entalpía de reacción con la cantidad formada de productos:

$$Q_{EndoRXN} = \left(\frac{\Delta Tar + \Delta C + \Delta G}{tr} \right) \cdot \Delta H_{RXNi} \quad (4.18)$$

Las opciones anteriores, permiten el cálculo de la energía endotérmica, pero la ecuación 4.17 es más sencilla.

Para calcular la entalpía de reacción exotérmica es necesario calcular la cantidad de alquitrán formado y restar la cantidad que reacciona con:

$$Q_{ExoRXN} = \left(\frac{\Delta Tar}{tr} \right) \cdot \Delta H_{RXNi} \quad (4.19)$$

$$\Delta Tar = Tar_{PR} - Tar_{RL} \quad (4.20)$$

La cantidad de alquitrán formado en las reacciones primarias (Tar_{PR}) se calcula con:

$$\frac{dT_{arPR}}{dt} = k_2 B - ((k_4 + k_5) Tar \cdot 0) \quad (4.21)$$

Tar_{PR} = Alquitrán formado en las reacciones primarias (PR = Primaria) o alquitrán hipotético.

Tar_{RL} = Alquitrán formado en las reacciones primarias menos la cantidad en descomposición en las reacciones secundarias (RL = Real).

Los valores de las entalpías (ΔH_{RXNi}) se toman de la tabla 4.1, dependiendo si se trata de una reacción primaria o una secundaria.

Para calcular las entalpías de reacción de las reacciones secundarias, es necesario calcular la cantidad “primaria” o “hipotética” de alquitranes formados a partir de la descomposición de la biomasa, como si la reacción secundaria no se llevara a cabo (ver figura 4.3).

A la cantidad hipotética de alquitrán se le resta la cantidad real Tar_{RL} , de este modo, se calcula la cantidad de materia de alquitrán que reaccionó (ΔTar). Finalmente, se multiplica por su entalpía de reacción (ΔH_{RXNi}), la cual tiene unidades de (kJ/kg).

No es necesario calcular los calores de reacción de forma individual debido a que las reacciones 4 y 5 tienen el mismo valor, es decir, $\Delta H_{RXN4} = \Delta H_{RXN5}$.

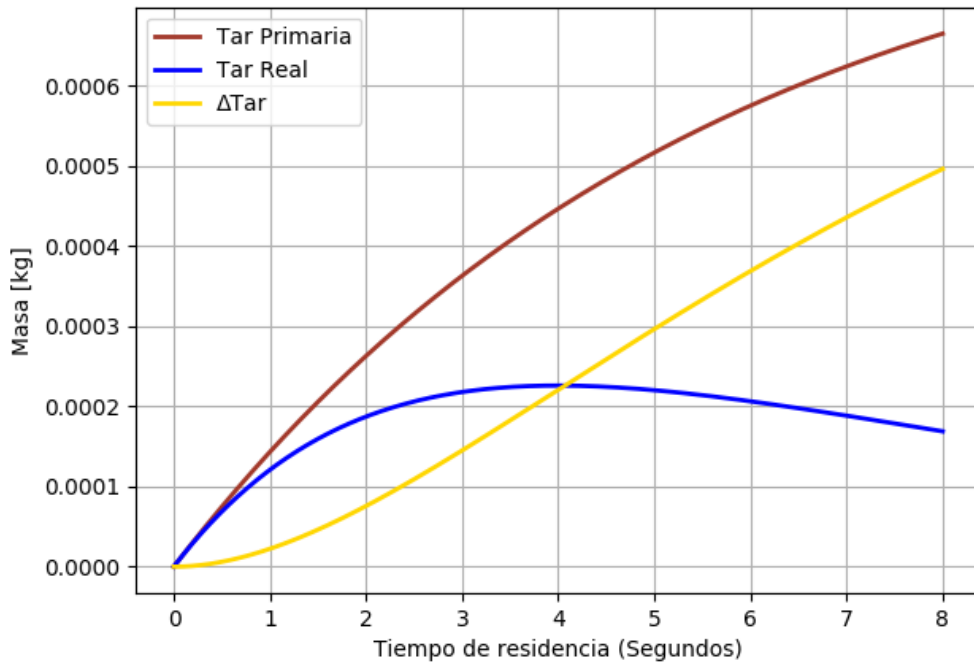


Figura 4.3: Composición Tar hipotética vs Tar real
Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.2: Balance de Energía (01) con entalpía de reacción

Componentes	Entrada				Salida				ΔH (kJ/s) (E-S)
	H(J/s)	h (kJ/kg)	T(K)	T°C	H(J/s)	h (kJ/kg)	T(K)	T°C	
N_2	623.18	1031.98	989.42	716.3	477.46	790.7	773.15	500	145.71
Biomasa	120.67	482.69	293.15	20	0	0	—	—	120.67
M	14.31	515.17	293.15	20	40.81	1469.3	773.15	500	-26.5
Tar	0	0	—	—	129.07	995.9	773.15	500	-129.07
Gas	0	0	—	—	35.69	753.9	773.15	500	-35.69
Char	0	0	—	—	61.62	843.9	773.15	500	-61.62
Q_{endo}	0	0	—	—	14.52	0	—	—	-14.52
Q_{exo}	1.01461903	0	—	—	0	0	—	—	1.01461903
Total	759.174	—	—	—	759.17	—	—	—	-2.75E-10
<i>Error %</i>								-3.62E-11	

[Fuente: Elaboración Propia]

Con esta metodología, se pueden llevar a cabo los cálculos para el balance de energía, basándose en el balance de materia. Este reactor de lecho fluidizado opera a 500 °C, se considera que la temperatura es homogénea en todo el reactor, resultado de un mezclado perfecto. Todos los productos abandonan el reactor a una temperatura de 500 °C, de forma análoga a los reactores CSTR. La biomasa y la humedad, entran al sistema a temperatura ambiente (20 °C).

En la tabla 4.2 se muestran los valores resultado del balance de energía, en el cual se consideran las contribuciones térmicas de las reacciones endotérmicas y exotérmicas.

La entalpía de reacción exotérmica, se considera como una entrada de energía, debido a que aporta energía al proceso. La entalpía endotérmica se considera como una salida de energía, porque es un requisito energético que demanda el proceso

Tabla 4.3: Balance de Energía (02) SIN entalpía de reacción [Segundo Balance]

Componentes	Entrada				Salida				$\Delta H(\text{kJ/s})$ (E-S)
	H (J/s)	h (kJ/kg)	T (K)	T °C	H (J/s)	h (kJ/kg)	T (K)	T °C	
N_2	609.67	1009.61	969.704	696.6	477.46	790.7	773.15	500	132.2
Biomasa	120.67	482.69	293.15	20	0	0	—	—	120.67
M	14.31	515.17	293.15	20	40.81	1469.3	773.15	500	-26.5
Tar	0	0	—	—	129.07	995.9	773.15	500	-129.07
Gas	0	0	—	—	35.69	753.9	773.15	500	-35.69
Char	0	0	—	—	61.62	843.9	773.15	500	-61.62
Q_{endo}	0	0	—	—	0	0	—	—	0
Q_{exo}	0	0	—	—	0	0	—	—	0
Total	744.651	2007.47	—	—	744.65	4853.6	—	—	-2.32E-10
<i>Error %</i>								-3.12E-11	

[Fuente: Elaboración Propia]

para dar lugar a las reacciones de pirólisis.

La temperatura de entrada del N_2 no es dato que aportó la literatura, está fue calculada para llevar a cabo el balance. El modelo predice que el N_2 debe de entrar a 716 °C (ver tabla 4.2).

El porcentaje de error del balance de energía (*Error %*) se calculó con:

$$Error \% = \frac{(H_{Te} - H_{Ts})}{H_{Ts}} \cdot 100 \% \quad (4.22)$$

Y se obtuvo el resultado de:

$$Error \% = -3.62397 \cdot 10^{-11} \%$$

El porcentaje de error del balance de energía es muy pequeño, prácticamente “cero”, pero esto no significa que nuestra metodología sea 100 % acertada. Como se ha comentado anteriormente, el modelo presentado es básico, simplificado e ideal, es decir, una aproximación inicial. Hay parámetros que no son considerados, uno de ellos es la transferencia de calor.

Este modelo, supone que la energía térmica del N_2 se transfiere de forma homogénea al lecho y a los reactivos. Para cambiar el carácter de “*modelo ideal*” a “*proceso realista*”, es necesario incluir otros parámetros, pero estos no se encuentran dentro de los alcances de este trabajo de investigación.

En la tabla 4.3 se muestran los valores resultado del segundo balance de energía, en el cual se ignoran las contribuciones térmicas de las reacciones endotérmicas y exotérmicas.

El propósito de hacer un segundo balance de energía, es observar los efectos de las entalpías de reacción. En este balance se excluyen los calores de reacción, es decir, las entalpías de reacción endotérmica y exotérmica son igual a “cero”.

$$Q_{\text{ExoRXN}} = Q_{\text{EndoRXN}} = 0.0 \text{ (Segundo Balance)}$$

Sin las entalpías de reacción, se calcula una nueva temperatura de entrada para el N_2 . La cual resultó en 696 °C (ver tabla 4.3). La temperatura del primer balance es mayor, lo que significa que el proceso demanda más energía. Con esto se pueden

concluir, que el efecto global de las reacciones endotérmicas es mayor que la contribución de las reacciones exotérmicas.

Tabla 4.4: Comparativa entre balances

	Balance 01	Balance 02	Δ (Diferencia)
T °C [Entrada N_2]	716.28	696.55	19.72
H (J/s) [Entrada N_2]	623.18	609.67	13.51
h (kJ/kg) [Entrada N_2]	1031.98	1009.61	22.37
Δ H(J/s) [E-S]	145.71	132.20	13.51
Δ (J/s) [E-S] %	100.00	90.73	9.27

[Fuente: Elaboración Propia]

Análisis de la comparación de los procesos “*con/sin*” entalpías de reacción (ver tabla 4.4), Balance 01 vs Balance 02:

- La diferencia de temperaturas de entrada del N_2 es de 19 °C. Esta diferencia es pequeña, pero es indicativa de que es necesario un buen control de la temperatura del proceso.
- La diferencia de las entalpías de entradas es pequeña, tan solo de 13.51 [J/s]. Este resultado es relativo, debido a que nuestro reactor es muy pequeño y la alimentación de biomasa es de solo 1 [kg/hr]. En procesos de mayor escala, este sería significativamente diferente. Por esta razón, se analiza la entalpía por unidad de masa, a pesar de ser pequeña no es despreciable.
- Comparativamente, la diferencia de las entalpías de los procesos, es del 9.27 %, cifra que si afecta la cantidad de energía necesaria para sostener el proceso.

4.5. Efecto autoinhibidor

Anteriormente, se concluyó que la reacción de pirólisis de biomasa es ligeramente endotérmica y que los efectos globales de las entalpías de reacción no son grandes, pero tampoco despreciables.

La descomposición de la biomasa opone resistencia a la reacción, es decir, si no se suministra suficiente energía al proceso, la reacción se inhibe o tiende a “*apagarse*”, porque se enfría. Por lo tanto, se le llama “*Efecto autoinhibidor*” al fenómeno que extingue la reacción de pirólisis, si no existe control de la temperatura.

Las reacciones exotérmicas, como la combustión, son energéticamente autosuficientes. Porque estas producen la energía necesaria para promover la reacción.

Sin importar que el efecto endotérmico de las reacciones sea pequeño, es necesario no despreciarlo, de lo contrario no se podría lograr un estado estacionario o un control adecuado del reactor. Porque las reacciones endotérmicas no son energéticamente autosuficientes.

4.6. Hallazgos experimentales relacionados con las entalpías de reacción

Los cálculos de este trabajo están en concordancia con los hallazgos experimentales de la literatura, los cuales reportan que las contribuciones endotérmicas son mayores que las exotérmicas, a la temperatura de operación de 500 °C. A temperaturas más elevadas, el efecto se invierte, es decir, el efecto autoinhibidor desaparece.

Park llevó a cabo una serie de experimentos, con la finalidad de entender con mayor profundidad los efectos endotérmicos, exotérmicos, transferencia de calor y presión interna de las partículas (Park y cols., 2010).

Los experimentos, modelos y conclusiones de Park son muy interesantes. Se concluye que, su trabajo es un paso adelante en la comprensión del fenómeno de la pirólisis de biomasa. Hasta desarrolló un nuevo modelo cinético, proponiendo un “*sólido intermedio*”.

El trabajo de Park, está más enfocado a la recolección de datos para el modelo de transferencia de calor y medición de presión interna de las partículas. “La pirólisis de biomasa es un proceso complejo. Involucra muchos procesos físicos y químicos como transferencia de calor, evaporación de la humedad, cinética de la descomposición, calores de reacción, cambios en las propiedades anisotrópicas, etc” (Park y cols., 2010). Park agrega a la extensa lista, presión y fisuras internas dentro de las partículas.

Park (2010) reportó las dificultades que se le presentaron para desarrollar su modelo, las cuales son:

- “Cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, la medición de la presión interna y de otras propiedades es muy complicada”.
- “El traslape de las contribuciones endotérmicas y exotérmicas dificulta la interpretación de los datos”.
- “La temperatura de la superficie es diferente a la temperatura del centro de las partículas. A veces, difiere significativamente”.
- “Durante el proceso, el centro de la partícula se enfría, después la temperatura se eleva junto con la presión hasta quebrar la partícula”.

En la figura 4.4 se observa a) El esquema del aparato experimental de Park y b) fotografías del antes y después del experimento de la muestra. También la locación de las termocómulas instaladas.

Los experimentos de Park, no se llevaron a cabo en un reactor de lecho fluidizado. La maquinaria experimental fue especialmente diseñada con el propósito de estudiar el comportamiento interno de una partícula, no para un proceso completo de la pirólisis rápida. Sin embargo, los resultados son de utilidad para diseñar un reactor de lecho fluidizado u otro aparato para pirolizar biomasa. Información más

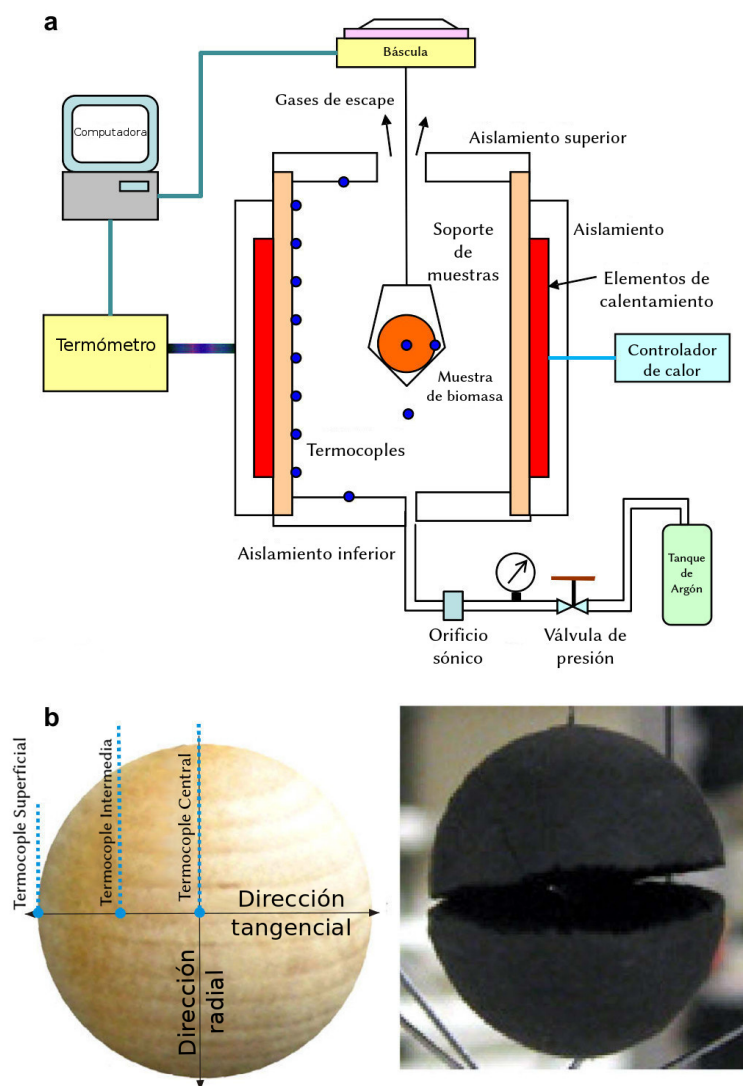


Figura 4.4: Dispositivo experimental de Park
Fuente: (Park y cols., 2010)

detallada del dispositivo, se encuentra reportada en los artículos de Park (Park y cols., 2010).

Hasta la fecha, no ha sido posible definir claramente los parámetros de los mecanismos de reacción. Debido a que la medición es muy complicada. Es posible que, en un futuro los métodos experimentales mejoren y con ellos los modelos matemáticos.

Como se comentó anteriormente, los experimentos y resultados de Park resultan muy interesantes y productivos. Pero hay un detalle muy importante, el cual se debe de tomado en cuenta y es que Park en ningún momento habla de las fases del alquitrán.

Park no distingue la fracción orgánica de la acuosa. Es posible que, no lo tenga presente. Además, construye un modelo cinético con esta interpretación de los datos.

Park presta mucha atención a la masa que pierde la muestra durante el proceso

de pirólisis. De la masa residual se derivan varias de sus conclusiones.

El modelo cinético de Park, incluye un nuevo paso con un nuevo producto, este es, un “*sólido intermedio*” o “*sólido intermediario*”. Este, no es ni biomasa ni biocarbón. Es un material con unas propiedades “*híbridas*” de la biomasa y del biocarbón.

Los coeficientes cinéticos de este modelo, solo agregan “ k_{is} ” y “ k_c ” (ver figura 4.5). Es decir, los coeficientes para la conversión de la biomasa al “*sólido intermedio*” y de este al biocarbón. Aun así, Park comenta, en repetidas ocasiones, que cree que el “*sólido intermedio*” desprende gases.

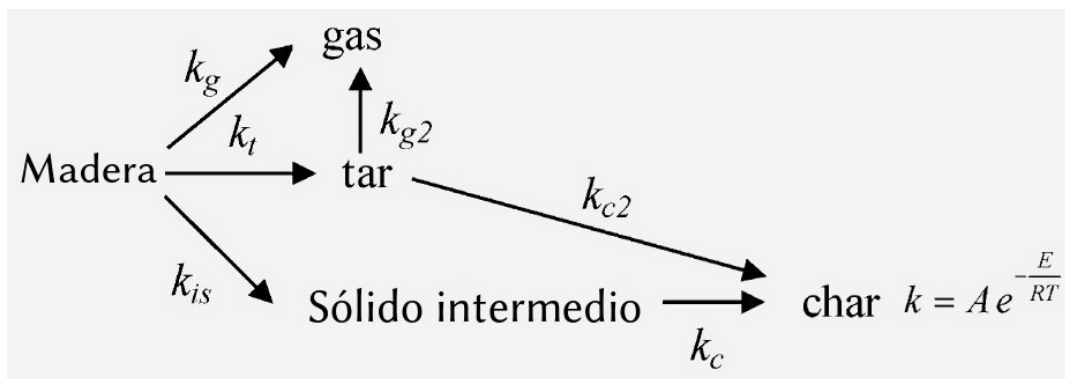


Figura 4.5: Mecanismo de reacción de Park

Fuente: (Park y cols., 2010)

En la figura 4.5 se observa el mecanismo de reacción de pirólisis de madera propuesto por Park (Park y cols., 2010), el cual considera 6 reacciones simultáneas y es posible observar la transición de la biomasa al “*sólido intermedio*”. El modelo de Shafizadeh considera solo 5 reacciones (Shafizadeh y Chin, 1977).

Los hallazgos de Park, ayudan a sostener la hipótesis de que la biomasa no logra una conversión completa. La biomasa llega al colector de sólidos y pierde masa en forma de gases y vapores. Es posible que, biomasa sin reaccionar y/o “*sólido intermedio*” sean confundidos con biocarbón.

Sería de gran utilidad, contar con los cierres de balance de materia de Park. También, el porcentaje de la fracción *orgánica-acuosa*, sería un dato fundamental para mejorar el análisis.

Llama la atención que, las gráficas de Park son muy parecidas a los experimentos practicados en reactores de lecho fluidizado. La hipótesis comentada y la problemática de los cierres de balance de materia serán discutidos en una sección más adelante.

4.7. Cálculos para la distribución de productos

Para construir las gráficas de distribución de productos en función de la temperatura, es necesario calcular la distribución del reactivo, es decir, la cantidad de

biomasa interna es el reactivo.

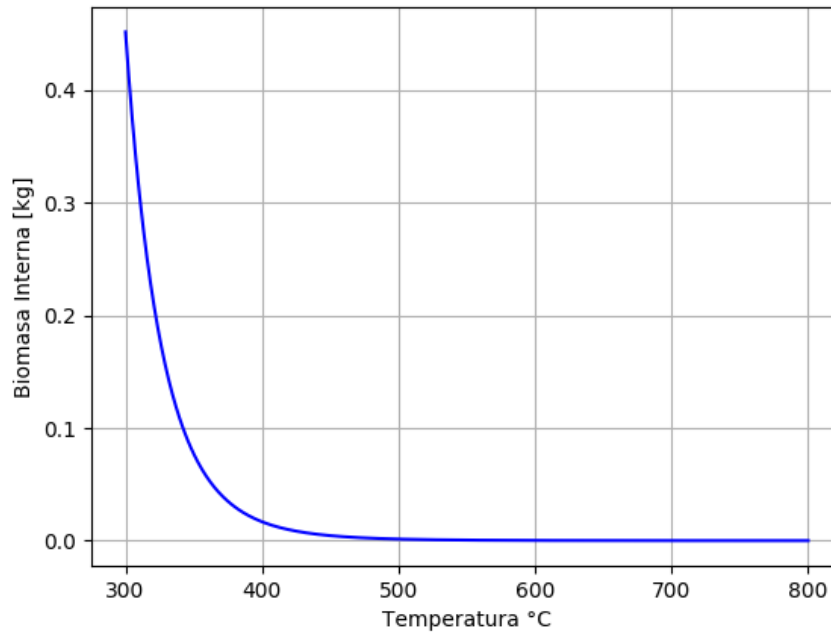


Figura 4.6: ΔB_3 vs Temperatura
Fuente: Elaboración propia

En la figura 4.6 se observa la cantidad de biomasa interna calculada en función de la temperatura. Este cálculo se llevó a cabo con las ecuaciones reportadas en el capítulo 3.

La ecuación 3.14 se utilizó para calcular la cantidad de biomasa interna inicial (B_{int1}), solo para una operación a 500 °C. En esta sección, se calculó B_{int1} para un rango de temperaturas que va de 300 a 800 °C.

$$B_{int1} = \frac{Bal}{(k_1 + k_2 + k_3)}$$

Se observa que, a menor temperatura, es mayor la cantidad de biomasa interna inicial calculada (ver figura 4.6). La alimentación es de $Be = Bal = 0.00025$ (kg/s).

Para mantener el balance de materia, los productos de la reacción deben de ser equivalentes a la cantidad de biomasa que reaccionó. A menor temperatura, menor formación de productos, porque la cinética de reacción está en función de la temperatura. A mayor temperatura, B_{int1} tiende a cero, porque la rapidez de reacción aumenta.

El siguiente paso es calcular el tiempo de residencia de la cantidad de biomasa que reaccionó, con la ecuación 3.15:

$$tr = \frac{\ln\left(\frac{B_{int1}-Bal}{B_{int1}}\right)}{(k_1 + k_2 + k_3)}$$

En este paso, fue muy problemático. Porque, el modelo arrojaba errores y no se podía llevar a cabo el cálculo. El código no regresaba resultados. Después de numerosos intentos, el problema fue identificado. Para explicar la problemática es necesario calcular ΔB_3 con:

$$\Delta B_3 = B_{int} - B_{al} \quad (4.23)$$

ΔB_3 = Cantidad de biomasa interna menos la cantidad reaccionante de biomasa.

Se observó que, ΔB_3 arroja valores negativos, después de los 587.84 °C (ver figura 4.7). Esto significa que, la temperatura de operación es demasiado alta y la biomasa interna necesaria es menor que la alimentación. Esto es resultado de que la cinética de reacción es elevada.

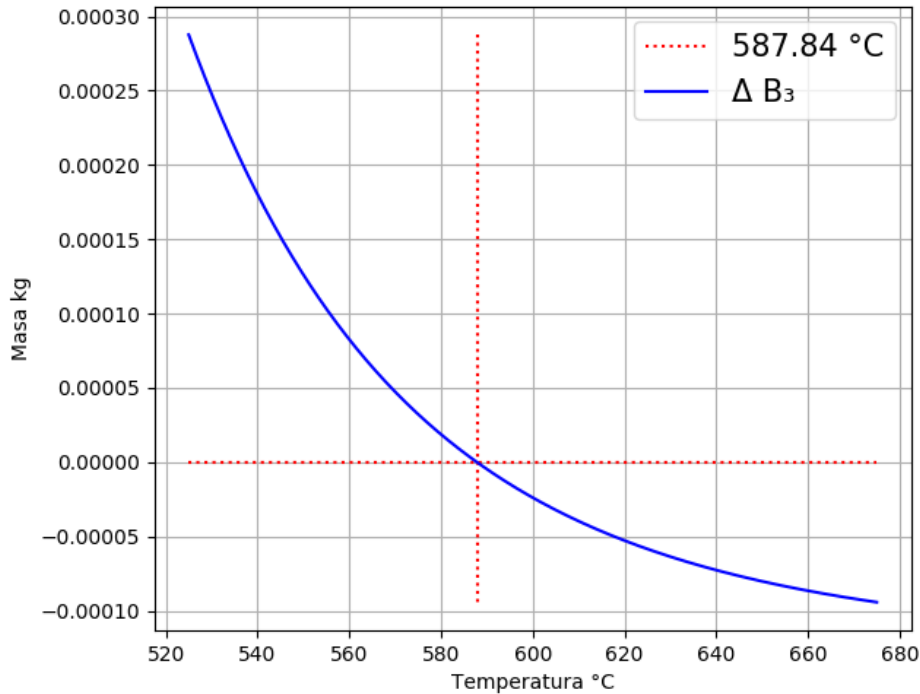


Figura 4.7: ΔB_3 vs Temperatura (Eje $y = 0$)

Fuente: Elaboración propia

Fue necesario, modificar la ecuación 3.15, calculando el *valor absoluto* del argumento del logaritmo natural para obtener:

$$tr = \frac{\ln \left(\text{abs} \left(\frac{B_{int1} - B_{al}}{B_{int1}} \right) \right)}{(k_1 + k_2 + k_3)} \quad (4.24)$$

En la 4.8 se observa que a los 587.84 °C, los valores del tiempo de residencia se van al infinito. Después de esta temperatura, los valores del tiempo de residencia son negativos.

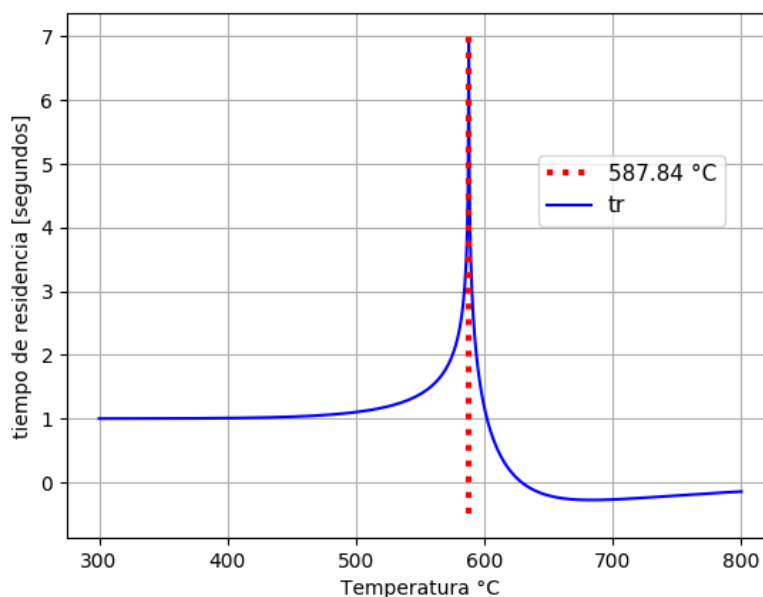


Figura 4.8: Tiempo de residencia vs Temperatura

Fuente: Elaboración propia

Lo que se concluye de este análisis, es que, los valores a partir de 587.84 °C no tienen sentido físico. Es necesario introducir el término que elimine las asíntotas y los valores de tiempo negativos.

Otra conclusión, es que, efectivamente, la biomasa es expulsada del reactor. Los valores tendrían sentido físico si se modela un reactor donde la biomasa abandona el reactor, a pesar de que son cantidades muy pequeñas.

La hipótesis de un reactor de lecho fluidizado que no expulsa biomasa, tiene su origen, en la observación de modelos de autores que no reportan la biomasa sin reaccionar.

Posteriormente, la literatura confirmó el hecho de que sí pasa. Es posible que no se reporte la biomasa sin reaccionar, debido a que la materia en el colector de sólidos tenga una apariencia de biocarbón. Tal vez, distinguir entre biomasa sin reaccionar y biocarbón sea una tarea complicada.

En la siguiente sección, se encuentra la gráfica de la distribución de productos, resultado del planteamiento del capítulo 3. Se encuentran semejanzas con los datos experimentales reportados, pero el modelo definitivamente debe de contemplar una cantidad de biomasa sin reaccionar en el flujo de salida, según el primer planteamiento.

Se encuentran reportados muchos tipos de configuraciones, que tratan de replicar el fenómeno de la pirólisis de biomasa en los reactores de lecho fluidizado. En este trabajo, se trabajó con la filosofía del “*CSTR*” (Reactor de tanque agitado). Porque se cree que es la más apropiada. También, se considera que los reactor de flujo pistón (“*PFR*”) no son apropiados para modelar el proceso.

Westerhof, reportó que utilizó 8 termocómulas para medir las temperaturas den-

tro del reactor. Encontró que: “los gradientes de temperatura, entre el centro y las paredes del reactor, son de máximo 10 °C” (Westerhof y cols., 2009).

En muchos otros reportes de la literatura, se documenta que en los reactores de lecho fluidizado, los gradientes de temperatura radiales son mínimos, pero medibles. Los gradientes axiales son más desafiantes de medir, porque prácticamente no los hay. Esto quiere decir que, los reactores de lecho fluidizado burbujeante tienen un excelente índice de mezclado radial y axial. Por este motivo, se considera que la mejor analogía son los reactores “*CSTR*”.

Tabla 4.5: Comparativa entre gradientes

Temperatura de Operación °C	Temp Inferior °C	Diferencia (inferior) %	Temp Superior °C	Diferencia (Superior) %
300	290	3.33	310	3.33
400	390	2.50	410	2.50
500	490	2.00	510	2.00
600	590	1.67	610	1.67
700	690	1.43	710	1.43

Fuente: Elaboración Propia

En la tabla 4.5 se observa lo pequeños que son los gradientes de temperatura. Cuando el reactor opera a 400 °C, las temperaturas mínimas y máximas son 390 °C y 410 °C. Esto es equivalente a diferencias del 2.5% en el límite inferior, de igual forma en el límite superior. En la tabla 4.5 se reportan otras equivalencias.

Las diferencias de temperatura son mínimas, a pesar de los traslapes de las reacciones endotérmicas y exotérmicas. En un reactor de flujo pistón (“*PFR*”), debería de ser apreciable una diferencia de temperaturas a lo largo del reactor. Un enfriamiento en función de la distancia debería de ser el comportamiento observado.

En este caso, la temperatura puede ser el mejor indicador de una excelente distribución de sólidos. Porque no hay muestras experimentales de la composición de la biomasa para comprobarlo.

Capítulo 5

Datos experimentales y operación a distintas temperaturas

En este capítulo, se hablará de datos experimentales documentados y se hará una comparación con los resultados del modelo del planteamiento del capítulo 3, es decir, el modelo ideal.

Westerhof, utilizó en sus experimentos, los equipos típicos que componen un reactor de lecho fluidizado para la pirólisis (ver figura 5.1) (Westerhof y cols., 2009)

Los equipos que componen el reactor de Westerhof, también conocido como reactor Waterloo (ver figura 5.1), son:

1. Tolva de biomasa.
2. Mezclador mecánico.
3. Sistema de Alimentación
4. Intercambiador primario (Enfriador).
5. Sistema de alimentación y almacenamiento de arena.
6. Reactor de lecho fluidizado.
7. Controlador de derrames.
8. Separador de sólidos primario.
9. Ciclones.
10. Enfriador con aspersores. Intercambiador Secundario
11. Intercambiador Terciario (Enfriador)

Las figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5, son representaciones gráficas de resultados experimentales de sus respectivos autores. Estas gráficas son las llamadas gráficas de “*distribución de productos*”. Todas son de reactores de lecho fluidizado burbujeante. Se hace énfasis en esto, porque en la literatura están documentados datos de reactores de lecho fluidizado circulante y de tambores giratorios, los cuales son

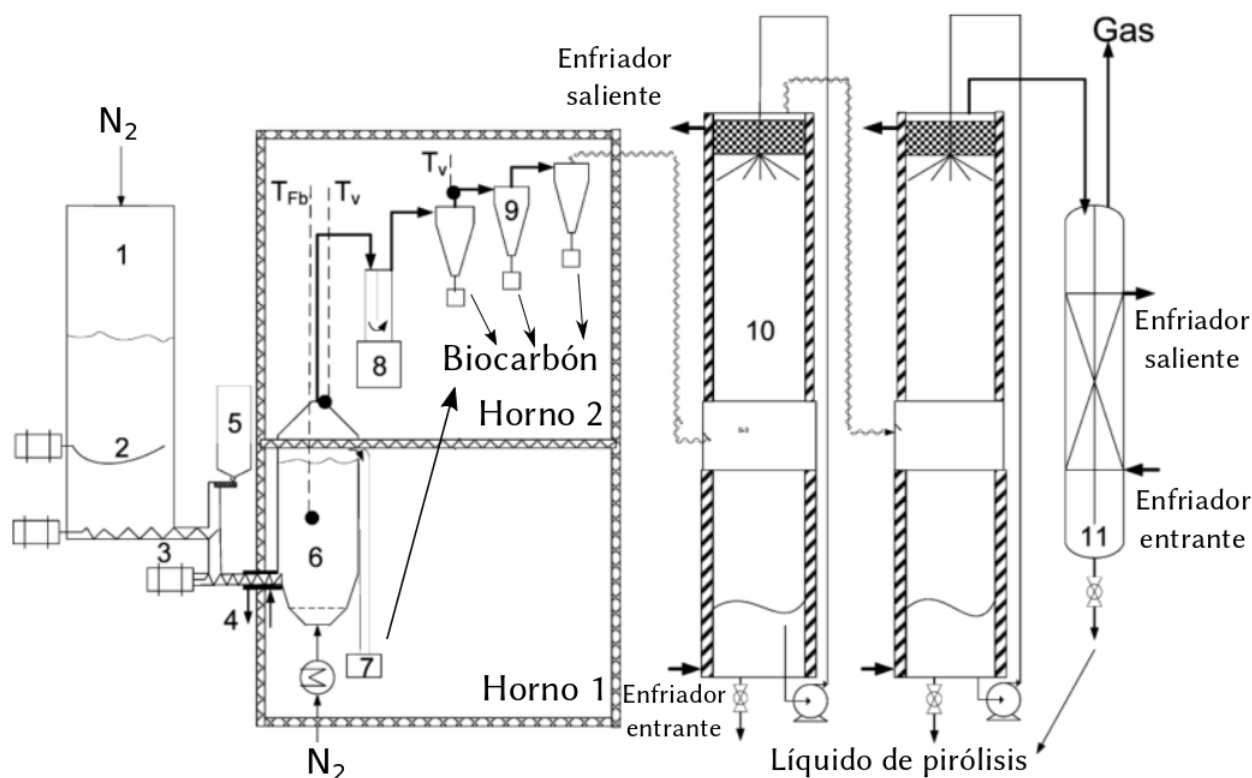


Figura 5.1: Reactor Waterloo
Fuente: (Westerhof y cols., 2009)

muy parecidos. La figura 5.6 es de elaboración propia, resultado del modelo ideal, del planteamiento del capítulo 3. Para identificarlo su utilizará la etiqueta: “*Aspiazu01*”.

Como se ha comentado anteriormente, el alquitrán se compone de dos fracciones, una acuosa y una orgánica. Esto es algo que no toman en cuenta Wagennar, Liden y Park.

Estos autores, claramente solo se enfocan que el volumen total del líquido recuperado. A diferencia de Westerhof y Aguado, quienes si marcan una diferencia entre una fracción de la otra.

Liden toma los datos de Scott, quien si toma en cuenta la fase acuosa (Liden y cols., 1988; D. S. Scott y cols., 1988). Sin embargo, la interpretación y el análisis de Liden, es como si el alquitrán fuese una solo fase homogénea.

A pesar de que el análisis de Park es muy interesante y un paso adelante en el entendimiento de la pirólisis de biomasa, en ningún momento habla de las fracciones del alquitrán (Tar). El modelo cinético propuesto por Park no toma en cuenta esto. Claramente, el modelo de Shafizadeh solo toma en cuenta la fracción orgánica.

De todos los modelos cinéticos revisados, no se encontró ninguno con reacciones químicas que formen H_2O . Por lo tanto, se cree que el agua recuperada es en su totalidad la humedad contenida en la biomasa.

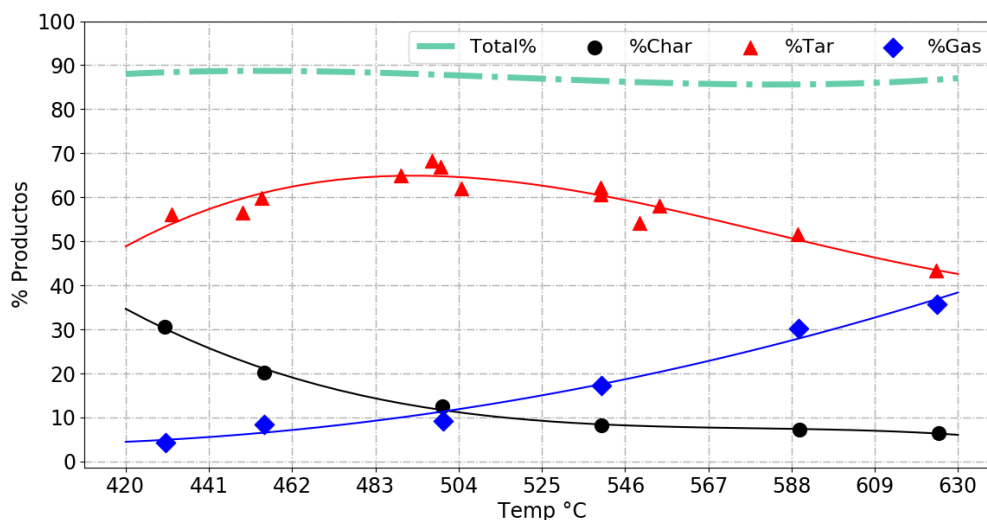


Figura 5.2: D.P. Experimental Liden Modificado
Fuente: (Liden y cols., 1988)

Para evitar confusiones y dirigir de forma más eficiente al lector, proponemos el siguiente formato para reportar los datos:

1. Reportar el cierre final de los balances de materia completos. Sin importar que no sean del 100 %.
2. Reportar el porcentaje de líquidos totales recuperados.
3. Reportar el porcentaje de la fracción acuosa recuperada.
4. Reportar el porcentaje de la fracción orgánica recuperada.
5. Reportar el porcentaje de biocarbón y gas recuperados.

Por supuesto, que cada autor tiene la libertad de reportar sus datos con el formato deseado. Sin embargo, para un lector novato, sobretodo en este tema, puede ser muy complicado entender el enfoque del autor. Como ejemplo, está este mismo trabajo de investigación. Tomó mucho tiempo de lectura y análisis entender lo importante que es diferenciar las fases del alquitrán (Tar). No todos los autores lo hacen. No se sabe porque, pero es posible que este punto pase desapercibido.

Se considera que la forma más práctica de analizar los resultados experimentales, es reportando los datos del modo mostrado en la figura 5.3 y la figura 5.5. Porque de este modo, se obtiene una perspectiva más amplia que de los que sucede en el proceso.

En la figura 5.5, se observa que en la última medición, el porcentaje de la fracción orgánica desaparece casi por completo. Como consecuencia de este comportamiento, se propone un experimento que estudie la evolución de la fracción de orgánicos hasta su momento de desaparición total.

Cuando se habla de una planta de pirólisis igual a la utilizada por Westerhof (ver figura 5.1), es común que los autores la llamen “Planta Waterloo” o “Tecnología Waterloo”. Porque, esta planta fue desarrollada en la Universidad de Warterloo,

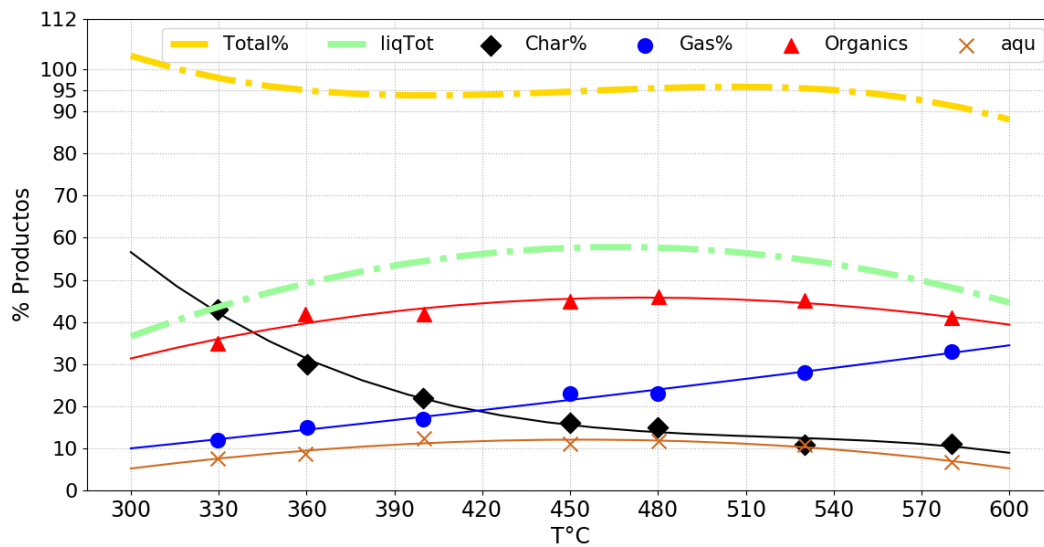


Figura 5.3: D.P. Experimental Westerhof
Fuente: (Westerhof y cols., 2009)

Canadá, en la década de 1980 (Bridgwater y Peacocke, 2000). Desde entonces, este es el diseño más utilizado para unidades experimentales y comerciales para la pirólisis rápida de biomasa.

Un ejemplo de como se utiliza esta referencia, es el artículo de Piskorz titulado: “*Liquid Fuels from Canadian Peat by the Waterloo Fast Pyrolysis Process*”. Con la intención de dar a entender: características del proceso y maquinaria utilizada, diferenciándolo de otros métodos (Piskorz, Majerski, y Scott, 1990).

El porcentaje de cada uno de la componentes en las gráficas de “*distribución de productos*”, fue calculado con:

$$Prod_i \% = \frac{W_i}{W_B} \times 100 \quad (5.1)$$

$Prod_i \%$ = Porcentaje del componente o producto “i”.

W_i = Masa del componente o producto “i” (kg).

W_B = Masa de la alimentación de biomasa(kg).

Cada autor, debe de especificar, si la masa (kg) de la biomasa se reporta en base seca o en base húmeda. Independientemente de que se reporten los resultados en base seca, la suma de los porcentajes debe aproximarse al 100 %, es por eso que se recomienda tener cuidado con estos porcentajes.

Una medida de precaución que se tomó, en este trabajo de investigación, fue incluir en las gráficas la suma total de los porcentajes. Por ejemplo, en la gráfica reportada por Liden, los resultados se encuentran en base seca, independientemente de esto, la suma de los porcentajes debería ser más alta, también, Liden no considera la fase acuosa (ver figura 5.2).

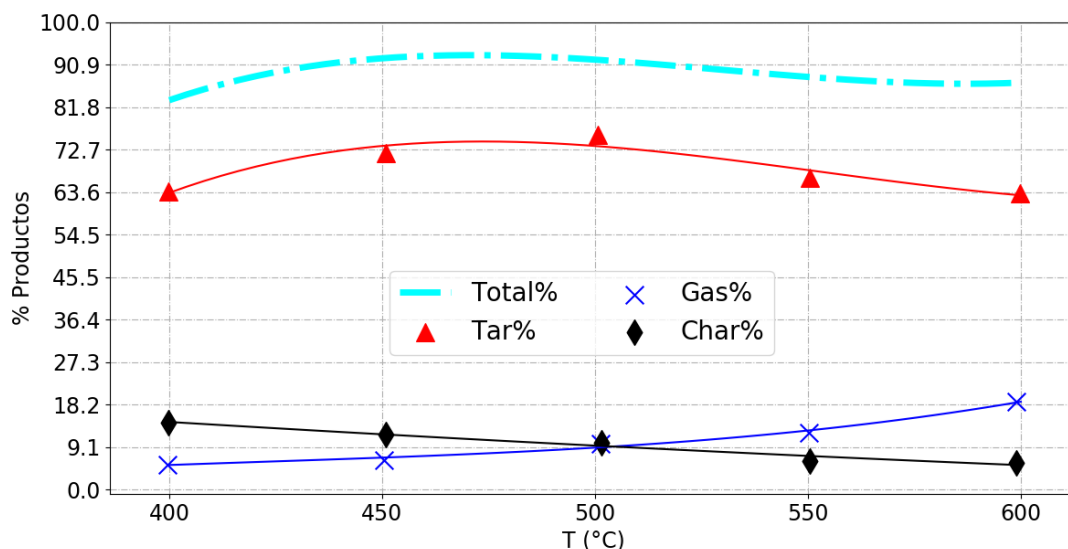


Figura 5.4: D.P. Experimental Wagenaar
Fuente: (Wagenaar, Prins, y van Swaaij, 1993)

El producto de interés es el líquido producido en la pirólisis, cada autor tiene su propia forma para referirse a este. Por ejemplo, Wagenaar y Liden llaman a este líquido “*Tar*” (Alquitrán) (Wagenaar y cols., 1993; Liden y cols., 1988). Roberto Aguado lo llama “*líquido de pirólisis*” y describe detalladamente la composición del líquido y lo divide en fracciones (Aguado, Olazar, San José, Aguirre, y Bilbao, 2000). A una la llama la fracción acuosa y a la otra la fracción orgánica. Del mismo modo, Westerhof analiza la fracción acuosa y orgánica pero al líquido él lo llama “*Aceite de pirólisis*”. Por el momento, no hay consenso para nombrar este líquido.

Las formas más utilizadas para nombrar al líquido producto de la pirólisis de biomasa, por los autores en la literatura son:

- Líquido o Aceite de pirólisis. (Pyrolysis Oil)
- Líquido Pirolítico.
- Bio-Oil. (Bioaceite)
- Biocrudo.
- Tar (Alquitrán)

5.1. Problemática del Balance de Materia en los experimentos

El balance de materia reportado en los resultados experimentales tiene la particularidad de que no “*cierra en cero*”, es decir, la entrada menos la salida en la ecuación de balance no es igual a cero.

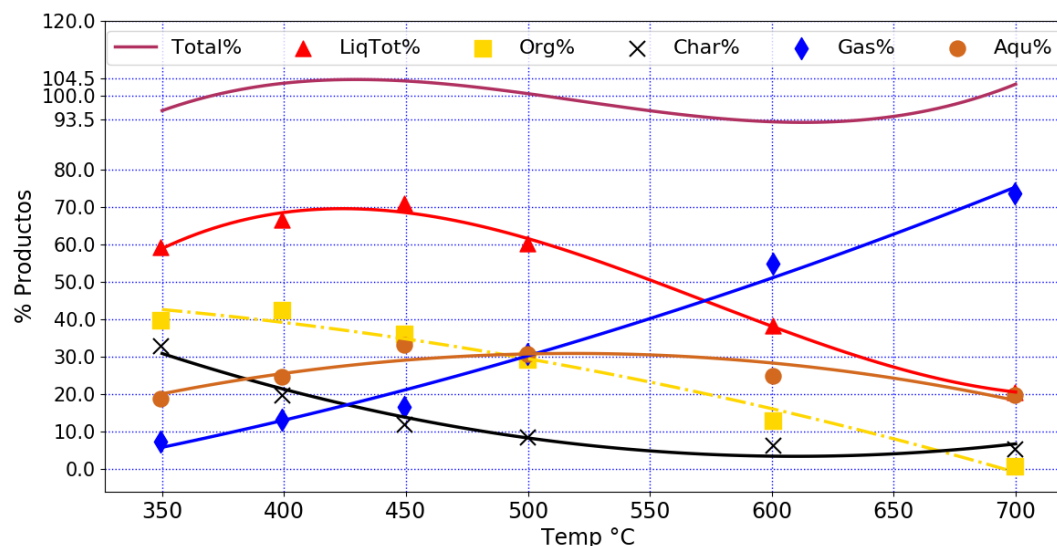


Figura 5.5: D.P. Experimental Aguado
Fuente: (Aguado y cols., 2000)

La mayoría de los investigadores reportan el porcentaje de materia que no se logró recuperar. Por ejemplo, en los resultados de Liden (ver figura 5.2), la suma del porcentaje total nunca llega al 100 %. Del mismo modo, la curva de Wagenaar únicamente logra un promedio del 89 % (ver figura 5.4).

Liden y Wagenaar, reportan que no fue posible recuperar el 100 % de los productos.

Boateng, tampoco logra dar una explicación de qué es lo que pasa, él cree que es posible que un porcentaje de sólidos (biocarbón y biomasa) queden atrapados en el lecho.

Los experimentos de García-Pérez arrojan un rango de 86-96 % en los cierres de balance de materia, Westerhof considera que esta recuperación es muy pobre. Sin embargo, los datos de García-Pérez se encuentran cerca de un promedio general entre la mayoría de los investigadores (García-Pérez y cols., 2008). García-Pérez tampoco está seguro de cuál es la razón por la cual se pierde materia. Él cree que, es posible que los alquitranes (Tar) se impregnen en zonas del equipo y den lugar a la formación de coque. Pero esta explicación llevaría a un escenario de rendimientos bajos de la producción de líquido.

Wang utilizó el criterio de solo aceptar los experimentos que estuvieran dentro del rango de 94 % a 104 %, en los cierres del balance de materia. Finalmente, rechazó en el 15 % y obtuvo un total de 150 experimentos exitosos (X. Wang, Kersten, Prins, y van Swaaij, 2005).

Westerhof y Aguado, comentan en sus reportes, que los cierres de balance de materia alcanzan un máximo de 102 % (Westerhof y cols., 2009). Obviamente, es imposible crear materia. Existen dos explicaciones para cuando los porcentajes exceden el 100 %:

- Porcentaje de tolerancia de los instrumentos de medición ($\pm 2\%$ o mayores)

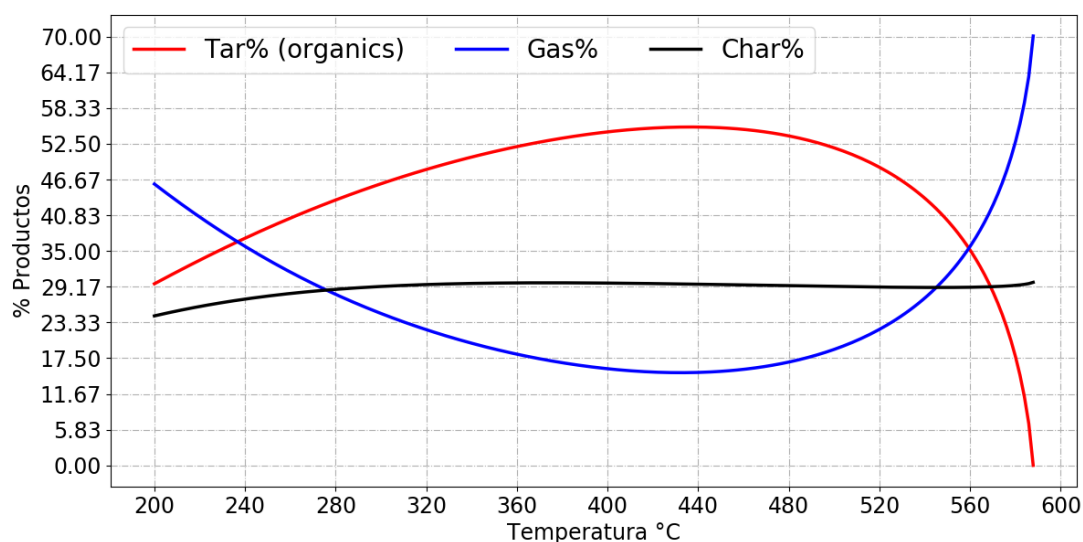


Figura 5.6: Modelo Aspiazu 01
Fuente:Elaboración Propia

- Partículas de arena expulsadas del lecho que se mezclan con el biocarbón (Char) en los colectores de sólidos

Cuando la recolección de materia excede el 100 %, es porque el lecho expulsó sólidos. Pero, hasta la fecha, no hay explicación del porque no se recupera toda la materia, es decir, no se sabe que pasa cuando la recolección de materia es menor al 100 %.

5.2. Similitudes de la materia prima

A pesar de que, cada uno de los experimentos reportados en la literatura se llevaron a cabo con una materia prima diferente, en cada caso, las curvas de los productos tienen patrones similares.

Es posible utilizar la cinética química del pino para calcular los rendimientos del árbol de eucalipto, pero solo como primera aproximación. Independientemente de que las curvas experimentales tienen patrones reconocibles, cada fuente de materia prima es distinta en su naturaleza (Garcia-Perez y cols., 2008).

A continuación, se listarán los distintos tipos de materia prima y los investigadores respectivos:

- García-Pérez utilizó “Mallee woody”, (*Eucalyptus loxophleba*) (Garcia-Perez y cols., 2008). Es un eucalipto australiano de la región de Malle.
- Park utilizó madera de “Pino Pinaster” de Michigan EEUU. (Park y cols., 2010).
- Westerhof utilizó material leñoso de pino Europeo (Westerhof y cols., 2009).



Figura 5.7: Árbol de Mallee Australiano
Materia prima potencial para la producción de biocombustibles con pirólisis
(Florabank, 2015)

- Scott y Piskorz utilizaron varios materiales de origen canadiense:
 1. Poplar de Aspen (D. Scott y Piskorz, 1982).
 2. Maple canadiense (D. S. Scott y cols., 1988).
 3. Paja de trigo (D. S. Scott y Piskorz, 1984).
 4. Turba joven de tipo sphagnum Sogovex y turba Premier de bajo grado (Piskorz y cols., 1990).
 5. Bagaso de sorgo dulce (Piskorz, Majerski, Radlein, Scott, y Bridgwater, 1998).
- Wang utilizó pino, bambú, madera de demolición y fagus silvatica (X. Wang y cols., 2005).
- Wagenaar utilizó aserrín de pino (Wagenaar y cols., 1993).
- Sutcu utilizó turba de la región de Bolu, Turquía (Sutcu, 2007).

D. Scott reportó que: “Los resultados de los productos de la pirólisis de la turba Sogovex y de la turba negra Premier son sorprendentemente similares, a pesar de las distintas propiedades físicas de la materia prima” (Piskorz y cols., 1990).

Si se compilan todos los resultados experimentales, de todas las materias primas estudiadas en el laboratorio, se observa que el patrón es muy parecido en todos los casos.

Cuando se comenzó este trabajo de investigación, se tenía la idea de cada material produciría un resultado distintivo. Efectivamente, esto es lo que sucede, pero los máximos y mínimos, en las gráficas de distribución de productos, se observa una geometría similar de los materiales comparados. Esto es algo que realmente llama la atención.



Figura 5.8: Recolección de turba en Escocia
Fuente:(Killofin-Home, 2013)

5.3. Problemática de los modelos matemáticos

Los modelos matemáticos de reactores de lecho fluidizado, deberían de priorizar la búsqueda de la reproducción de los datos experimentales de la materia recolectada y dejar de lado otros parámetros, como la distribución de los sólidos en el reactor.

Los modelos “*CFD*” en lechos fluidizados burbujeantes, se enfocan demasiado en los parámetros internos del reactor, como la hidrodinámica. Se reconoce que logran aproximarse cada vez más a reproducir el comportamiento real. Sin embargo, los resultados de estas simulaciones, no explican el fenómeno de forma integral.

Según Wang, “la cinética química, la transferencia de calor, de masa y otros parámetros fisicoquímicos han sido estudiados exhaustivamente”. Desgraciadamente, todavía no existe ningún modelo que logre reproducir satisfactoriamente los datos experimentales (X. Wang y cols., 2005).

Liden comenta que “los parámetros cinéticos para operar a distintas condiciones en la pirólisis no son completamente satisfactorios”. Señala que, “es necesario un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción” (Liden y cols., 1988).

Con los comentarios y observaciones de Liden, se concluye que los investigadores no saben a qué atribuir las desviaciones y errores de los modelos. Después de analizar distintos puntos de vista, se cree que el problema se encuentra en la medición y la instrumentación. Al parecer, no es posible tomar muestras dentro del reactor. Si esto fuese posible, alguien lo hubiera llevado a cabo y no existirían tantas controversias.

La conclusión es que, hasta el momento, no hay modelo que explique con claridad el proceso completo. Afortunadamente, hay aproximaciones y correlaciones muy útiles. No hay un camino definido el cual resuelva las dudas, es decir, no se sabe si es necesario estudiar a más profundidad la hidrodinámica, la transferencia de calor o la cinética química.

5.4. Comparación Biocarbón (Char)

En el modelo ideal propuesto en este trabajo, la producción de biocarbón (Char) logra un 30 % y se estabiliza. En los resultados experimentales de los investigadores, la producción de biocarbón (Char) logra un máximo de 40 % pero nunca se estabiliza, la composición siempre tiende a disminuir (ver figura 5.9).

García-Pérez supone que los alquitranes se impregnan en el equipo y forman coque. Pero los rendimientos experimentales de biocarbón (Char), son los que se ven disminuidos. Los rendimientos de líquido de pirólisis (Tar) son altos, no se ven afectados en las pruebas de laboratorio, es decir, no se pierden alquitranes.

La hipótesis que se formula para explicar este fenómeno es:

Hechos:

- El tiempo de residencia de las partículas dentro del lecho fluidizado burbujeante está en función del diámetro de partícula y de la velocidad de fluidización.
- El diámetro de partícula de la biomasa está en función de la temperatura.
- A mayor temperatura, la rapidez de reacción es mayor, pero su tiempo de residencia dentro del lecho disminuye considerablemente. Por lo tanto, la biomasa es expulsada del reactor y continua su trayecto hasta los recolectores del sistema.

Suposiciones:

- En el recolector de sólidos, es posible confundir biomasa (sin reaccionar) con biocarbón (Char). Tal vez, porque en la superficie existe una capa de recubrimiento compuesta de biocarbón (Char).
- La biomasa (sin reaccionar) continúa desprendiendo gases y Tar (alquitrán), porque su temperatura sigue siendo elevada.
- Los productos gaseosos y vapores no se recuperan, porque se encuentran en el sistema de recolección de sólidos y no logran llegar al sistema de recolección de líquidos.

Si la hipótesis anterior es cierta, entonces se tendría que modelar los procesos físicos y químicos que ocurren en el sistema de recolección de sólidos, con la finalidad de mejorar los modelos de los reactores de lecho fluidizado burbujeante para la pirólisis de biomasa.

En la figura 5.9 se observa el comportamiento de las curvas experimentales de biocarbón (Char) y se comparan con el modelo ideal (*Aspiazu01*). Se observa claramente, que en el modelo ideal el porcentaje de biocarbón (Char) no cambia y que los datos experimentales muestran lo contrario.

La curva comienza en puntos cercanos al modelo ideal. Después, la curvas presentan un descenso muy claro, hasta aproximadamente 10 %. Este comportamiento fue lo llevo a la conclusión de que la biomasa es expulsada del

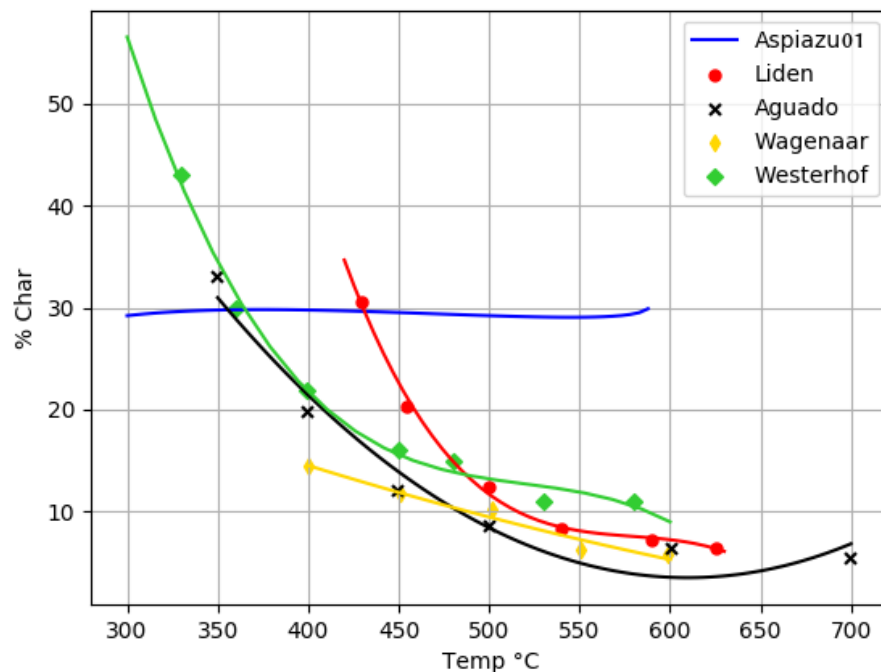


Figura 5.9: Comparación biocarbón
Fuente:Elaboración Propia

reactor. En las etapas tempranas del trabajo, se creía que los sólidos (partículas de biomasa) permanecen en el lecho, esto no sucede y la literatura también lo confirma.

Kostrin trabajó en las ecuaciones de los tiempos de residencia de partículas de biomasa dentro de un reactor de lecho fluidizado (Kostrin, 1980). Berruti, también publicó estudios detallados sobre el comportamiento de la hidrodinámica de las partículas en reactor de lecho fluidizado (Berruti, Scott, y Rhodes, 1986).

Gracias a una hipótesis errada, se modeló el reactor que no expulsa biomasa. Se obtuvieron resultados que no van acorde con los datos experimentales, pero correcciones futuras al modelo pueden empatar con los resultados reales.

En la literatura, es posible encontrar diversos modelos y simulaciones. La mayoría solo simulan el lecho burbujeante. Otros simulan una planta completa, es decir, lecho burbujeante, *Freeboard*, ciclones y condensador.

Se detectó que los trabajos que simulan o modelan plantas completas, solo consideran reacción química en el lecho burbujeante y solo algunos logran modelar el "*Freeboard*", pero esto es insuficiente. Es decir, en los ciclones, condensadores y recolector de sólidos no hay reacción química según el modelo.

Es necesario plantear reacciones químicas en todos los equipos. Además, la necesidad de modelar todos los equipos para poder construir un modelo que logre reproducir los datos experimentales.

El modelo de Hejazi, es muy sofisticado y realmente logra reproducir resultados cercanos a los experimentales (Hejazi y cols., 2016). Sin embargo, el mismo es cons-

ciente de lo problemático que ha sido el desarrollo de un modelo.

Hejazi comentó que, “casi la totalidad de los modelos para la gasificación y pirólisis de biomasa, que se reportan en la literatura, arrojan valores de la composición de los gases y del alquitrán, (Tar) que no satisfacen los balances de materia, pocos modelos logran esto. Tampoco, se reporta, la información inicial de la composición del líquido de pirólisis” (Hejazi y cols., 2016).

Este problema es común, pero pocos autores reportan la problemática. Este es un problema experimental, que alguna forma se traslada a los modelos matemáticos.

Hejazi indicó en su estudio que, “es necesario señalar los vacíos en el conocimiento y clarificar cuáles son las áreas que requieren mayor escrutinio” (Hejazi y cols., 2016). Hejazi tiene razón en sus señalamientos. Sin embargo, los investigadores no logran un consenso de cual es realmente el problema.

Desde la perspectiva de este trabajo de investigación, el escrutinio es suficiente. El problema ha sido identificar los errores de los modelos. Este trabajo de investigación, supone que los parámetros son correctos y que es posible que el problema se encuentra en las condiciones de la frontera de los volúmenes de control definidos.

Otro señalamiento de Hejazi es que, “las predicciones de los mecanismos de reacción de la cinética de estado sólido, son limitadas. Tal vez, deberían estar asociadas con los parámetros de ajuste, para de este modo, poder desarrollar un modelo integral” (Hejazi y cols., 2016).

En esta investigación, no se encontró ningún experimento en donde se tomen muestras dentro del reactor, “*Freeboard*” o ciclones. Todas las muestras analizadas provienen de los sistemas de recolección de sólidos, líquidos y gases.

Otro señalamiento de Hejazi es sobre, “las discrepancias que hay entre los datos experimentales y las predicciones de los modelos, pueden tener su origen en los parámetros de la cinética y/o los mecanismos de reacción de las reacciones secundarias. Es muy probable que las reacciones secundarias tengan lugar en los ciclones y otros equipos al final del proceso. También, el efecto catalítico de la ceniza en la reacción de descomposición de la biomasa y el alquitrán, conlleva sobrestimar la cantidad de líquido en las predicciones de los modelos” (Hejazi y cols., 2016).

La hipótesis de que las reacciones químicas ocurren en todos los equipos, es casi un hecho, pero debe de ser probada experimentalmente.

Muchos investigadores instalaron termocómulas en sus dispositivos experimentales y reportaron lo siguiente:

- Westerhof instaló termocómulas en el “*Freeboard*” y en los ciclones. La temperatura promedio reportada de estos equipos fue de 400 °C (Westerhof y cols., 2009).
- García-Pérez instaló termocómulas en el “*Freeboard*”, ciclones y en el colector de sólidos. Reportó que la temperatura del reactor y del “*Freeboard*” mostró variaciones de entre 350 °C y 580 °C. La temperatura de los ciclones varió de 390 a 420 °C. También instaló termostatos y calentadores eléctricos en

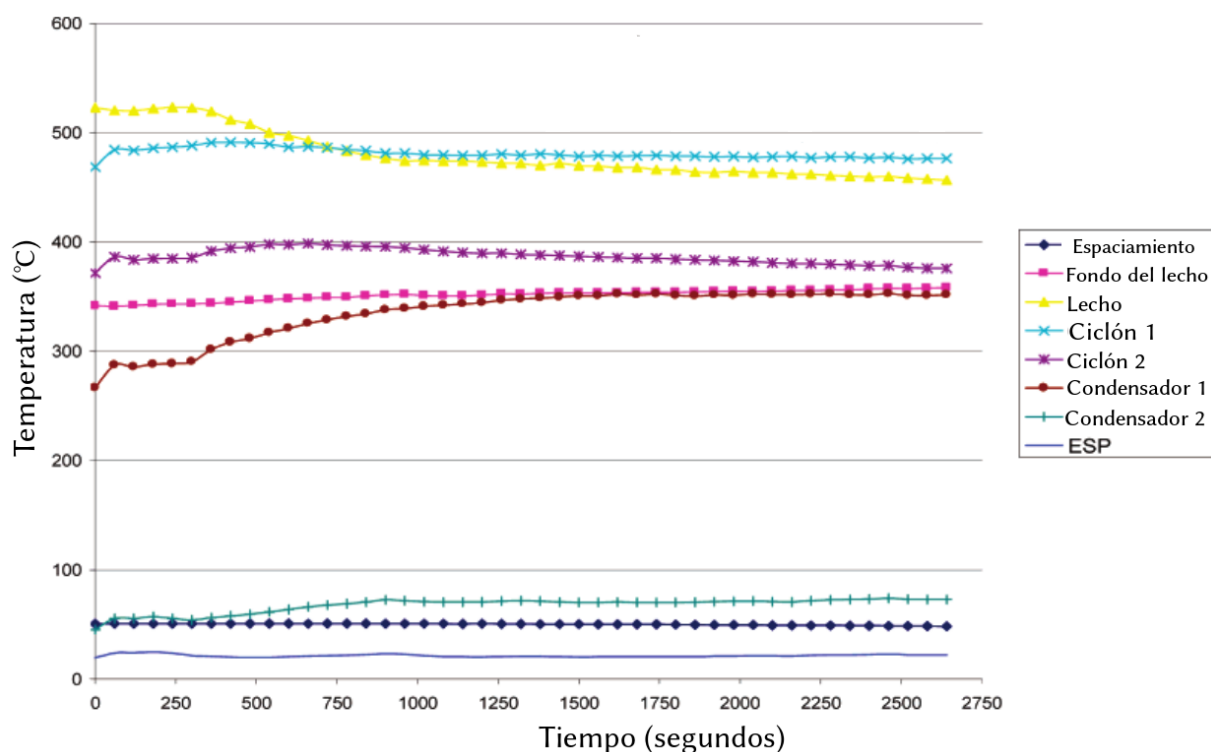


Figura 5.10: Perfil de temperaturas en equipos de Boateng
Fuente: (Boateng y cols., 2007)

el equipo, con la finalidad de mantener la temperatura de los ciclones a 420 °C, buscando evitar la condensación de alquitranes. El colector de sólidos lo mantuvo a temperatura ambiente. En experimentos alternos, calentó los sólidos recuperados (Char) y encontró que estos desprendieron componentes volátiles (García-Pérez y cols., 2008).

- Boateng no reportó la temperatura del recolector de sólidos. Pero sus datos son igual de interesantes que los de García-Pérez. En el primer ciclón obtuvo una temperatura aproximada de 480 °C. En el segundo ciclón una temperatura de 400 °C. Esto es una diferencia de casi 100 °C de un ciclón a otro. El primer condensador operó a 350 °C. El último condensador a 80 °C. Se intuye que los condensadores restantes operaron a temperaturas intermedias (Boateng y cols., 2007).

Los datos documentados, por los investigadores anteriores, ayudan a soportar la hipótesis de que hay presencia de reacciones químicas en todos los equipos.

La cinética de reacción está en función de la temperatura y hasta que la temperatura no sea lo suficientemente baja, la conversión de los productos continuará.

En los resultados de Boateng, se observa una caída drástica de la temperatura de un ciclón a otro. Boateng reportó que no está seguro de cuál es la causa. Sin embargo, comentó que cree que se debe a “una ineficiencia de los ciclones” (Boateng y cols., 2007).

La probabilidad de que biomasa sin reaccionar logre llegar al colector de sólidos es alta. También, es probable que las caídas de temperatura en el equipo se deben al “*efecto autoinhibidor*” de las reacciones endotérmicas de la biomasa.

Se puede concluir que, todos los equipos son reactores químicos, hasta el condensador. Sin importar que las contribuciones sean pequeñas, deben ser modeladas.

El experimento realizado por García-Pérez, puede llevar a resolver la duda del porque se pierde materia y porque los cierres de los balances de materia no llegan al 100 %.

Según todos los modelos cinéticos, solo es posible que la biomasa desprenda alquitrán (Tar). También, existe la posibilidad de que se condensen los alquitranes (Tar). Sería pertinente llevar a cabo experimentos para demostrarlo.

5.5. Primer paso en el análisis de la composición del líquido de pirólisis

¿Qué es el líquido producido durante la pirólisis de biomasa?. La mejor forma de responder esta pregunta es como se comentó anteriormente, el líquido de pirólisis es una emulsión (L-L-S) (“*Líquido-Líquido-Sólido*”).

Scott y Piskorz son investigadores que prestan atención al contenido de agua. Su enfoque, podría ser considerado el mejor. Definitivamente, tienen las ideas correctas para interpretar los datos. Pero ninguno de los artículos revisados, mencionan la palabra “*emulsión*”. También, algunos autores que citan a Scott y Piskorz, no comentan sobre emulsiones o fase acuosa (Piskorz y cols., 1990).

Hasta la fecha, es posible encontrar publicaciones que no consideran la emulsión ni la fase acuosa. Por este motivo, se hace énfasis en subrayar y repetir, que es importante tener presente estos conceptos.

Los conceptos que Piskorz y Scott consideran:

- El líquido de pirólisis está compuesto por una fase acuosa y orgánica.
- En la fase acuosa es posible encontrar componentes orgánicos solubles en agua.
- Los componentes insolubles en H_2O se encuentran la fase orgánica.

Algunos autores, no hacen énfasis en diferenciar o aclarar que la naturaleza del líquido cambia en función de la temperatura de operación del reactor. Otros autores, reportan hallazgos interesantes en la composición del alquitrán. Por ejemplo:

- Westerhof señala que los compuestos orgánicos desaparecen después de los 580 °C. También, hace énfasis en que a distintas temperaturas la calidad del “*Bio-Oil*” cambia y la aplicación de este varía según sea su calidad (Westerhof y cols., 2009).

- García-Pérez reporta la evolución de la composición del líquido de pirólisis, en un rango de temperatura de 350 a 580 °C (Garcia-Perez y cols., 2008).
- Piskorz y Scott comentan que por encima de los 550 °C, la fase orgánica disminuye significativamente (Piskorz y cols., 1998).
- Aguado realizó sus experimentos en el rango de 350 °C a 700 °C. Reporta que los mejores rendimientos se obtienen aproximadamente a los 450 °C. Comenta que, “a partir de los 600 °C, la cantidad CO_2 es muy alta”. En sus datos experimentales se observa que, por encima de los 600 °C la fracción orgánica se ve disminuida significativamente (Aguado y cols., 2000).
- Wang y Scott, coinciden en sus respectivas conclusiones. Reportan que, la mejor calidad de líquido de pirólisis (“*Bio-Oil*”) solo puede existir dentro del rango de 450 a 550°C (X. Wang y cols., 2005; D. S. Scott y cols., 1988).
- Wagenaar hizo pruebas dentro del rango de 400 a 600 °C y reportó una metodología exitosa para llevar a cabo mediciones en lecho fluidizados (Wagenaar y cols., 1993).

Estudiando a los autores que contribuyen a la investigación de la pirólisis de biomasa y también a los investigadores de la gasificación, se concluye que en la literatura, no existen experimentos que busquen, exclusivamente, el punto de desaparición de la fase orgánica.

Llama la atención que muchos experimentos de la pirólisis solo llegan hasta 580-600 °C, como temperatura máxima. Otros experimentos, elevan las temperaturas por encima de estos puntos y subrayan que la calidad del líquido se vuelve indeseable.

En el campo de la gasificación, en la gran mayoría de los casos, los investigadores reportan experimentos por encima de los 600°C.

En el modelo ideal presentado (Aspiazu01), se observa que la máxima producción de alquitranes, se encuentra cercanos los 450 °C. También, a partir de esta temperatura la composición de alquitranes (fase orgánica) desaparece rápidamente. Esto coincide con lo reportado en la literatura. Cuando la temperatura se eleva hasta los 587.84 °C, la cantidad de alquitranes (fase orgánica) disminuye hasta cero. Extrañamente, esta temperatura es un punto límite, según la cinética de Shafizadeh dentro del planteamiento del modelo ideal (Aspiazu01). Este modelo requiere de mejoras y correcciones. 587.84 °C es un punto teórico, sin embargo, encaja perfectamente con los datos experimentales, justo donde hay cambios importantes en la composición del alquitrán.

Generalmente, los experimentos realizados se encuentran dentro de un rango de 350 a 650 °C y los saltos en la escala son de 50 en 50 °C. En este trabajo de investigación se propone que, en un futuro, se lleven a cabo en un rango de temperaturas de 570 a 610 °C y que los saltos de temperatura sean los más pequeños posible, para obtener la mayor cantidad de puntos de medición. Este experimento, tendría la finalidad de estudiar la evolución del volumen de líquidos recuperados y la distribución fase orgánica-acuosa. La mayoría de los experimentos realizados tienen la finalidad

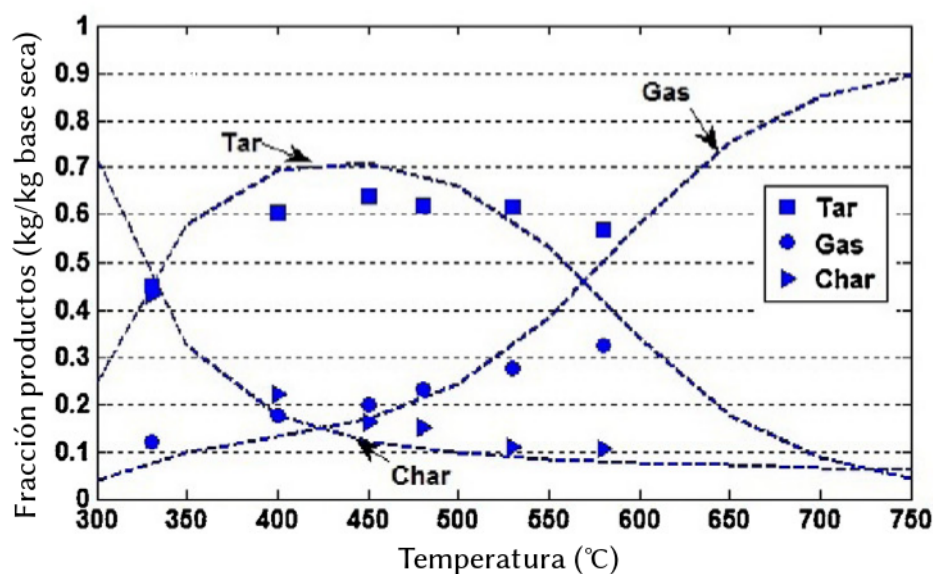


Figura 5.11: Distribución de Productos del modelo de Hejazi
Fuente: (Hejazi y cols., 2016)

de optimizar la producción de líquidos.

Los resultados de esta propuesta podrían dar lugar a:

- Un mejor entendimiento de la cinética de la reacción de la biomasa.
- Encontrar un punto de “transición pirólisis-gasificación”. Es decir, un punto donde la operación para la producción de líquidos no sea apropiada, el cual indique cual es la mejor temperatura para producir gases.
- Posibles mejoras en los equipos de gasificación para eliminar alquitranes.

En conclusión, el primer paso para entender e interpretar el líquido de pirólisis, es identificar sus fases: Acuosa y Orgánica.

El siguiente paso, es estudiar a detalle la composición del líquido. Cada fase tiene su propia composición química, composición elemental, propiedades físicas y químicas. Los reportes de Aguado y Oasmaa, contienen información más detallada sobre este tema (Aguado y cols., 2000; Oasmaa y Czernik, 1999).

En la figura 5.11, se observan los resultados del modelo de Hejazi. Las predicciones se aproximan a los datos experimentales. Sin embargo, la producción de líquido de pirólisis (Tar) está sobrestimada. Una producción de 70% de orgánicos, es demasiado alta. Westerhof es la fuente experimental de los puntos en la gráfica, estos son la suma de la fase orgánica más la acuosa.

La evolución de la curva del alquitrán (Tar) simula la desaparición de la fracción orgánica del alquitrán. Independientemente de que Hejazi aclara en sus publicaciones, los parámetros que tomó en cuenta, simplemente, observando la figura 5.11 se puede concluir que solo está modelando la fracción orgánica del líquido de pirólisis.

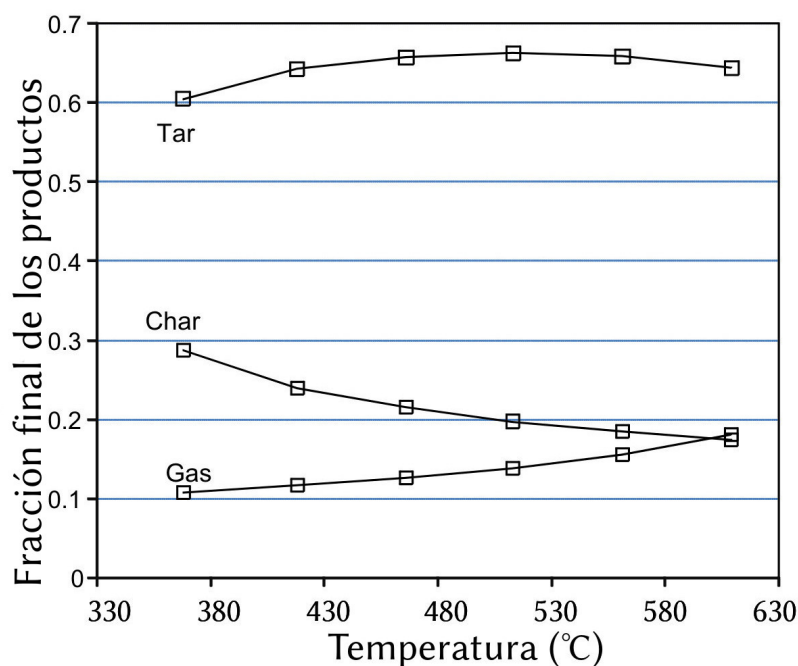


Figura 5.12: Distribución de Productos del modelo de Park
Fuente: (Park y cols., 2010)

La evolución de la fracción orgánica del alquitrán (Tar) y su punto mínimo es lo que se desea estudiar.

En la figura 5.12 se observa la gráfica de las predicciones del modelo de Park. Esta no contiene datos experimentales. Comparándola con la gráfica de Hejazi, se observa que la composición del alquitrán también está un poco sobreestimada. La diferencia es que Park no considera al líquido de pirólisis como una mezcla homogénea. Cuando la temperatura se eleva hasta los 600 °C (875 °K) no se observa la tendencia descendente.

Basándose en los resultados experimentales, es posible que el mejor indicador de que el modelo utiliza los parámetros correctos, es cuando cercanos los 600 °C, la composición de la fracción orgánica exprese un tendencia descendente.

Capítulo 6

Evolución del Planteamiento

A lo largo del texto se ha comentado, en varias ocasiones, que el planteamiento del balance de materia es problemático. El primer planteamiento, propuesto en el capítulo 3, no satisface los resultados experimentales. Sin embargo, las conclusiones del análisis de las curvas que arrojó el modelo, llevaron a conclusiones productivas, las cuales ayudaron a mejorar el planteamiento.

Finalmente, se construyó un modelo simplificado, el cual puede ser utilizado con fines académicos. Este planteamiento, era uno de los propósitos de este trabajo de investigación. Esta es la forma más comprensible de explicar el proceso de pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fluidizado, Batch o semi-Batch

Es posible, que el nuevo enfoque logre explicar el proceso de pirólisis de biomasa en su forma más simplificada. Este modelo puede servir como base para reproducir procesos experimentales, pero para ello es necesario aumentar la cantidad de parámetros.

Este capítulo abordará los detalles del nuevo planteamiento, comparándolo con el modelo anterior y otros modelos reportados en la literatura. También, se proponen mejoras, es decir, las bases para un tercer modelo.

El modelo consiste en cuatro tanques de acumulación con reacción química, un ciclón y un condensador, seis equipos en total (Ver figura 6.1). Los reactores de acumulación también son llamados “ *Reactores Semi-Batch* ”.

Las características fundamentales de los equipos son:

- *Tanque A* :En este reactor se lleva a cabo la reacción de pirólisis. La biomasa solo entra, pero no tiene salidas, es decir, la biomasa es acumulada en el “*tanque A*”. El gas o medio de fluidización entra por este tanque pero, se acumula en el “*tanque D*”.
- *Tanque B*: Este es el tanque acumulador de biocarbón.
- *Tanque C*: Este es el tanque acumulador de alquitrán (Tar) y H_2O .
- *Tanque D*: Este es el tanque acumulador de gases incondensables.

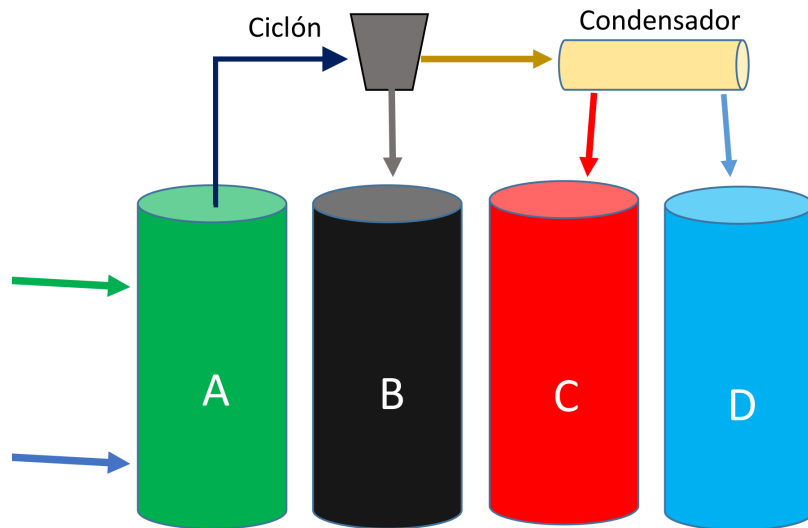


Figura 6.1: Esquema del nuevo planteamiento

A) Acumulador de Biomasa B) Acumulador de biocarbón C) Acumulador de líquidos
D) Acumulador de gases incondensables

- *Ciclón*: Este equipo separa los sólidos de los gases y vapores.
- *Condensador*: Este equipo separa los vapores condensables (Tar) de los gases incondensables (Syngas)

6.1. Tanque A: Reactor de Biomasa

En este tanque se lleva a cabo la reacción de pirólisis de biomasa. Tiene dos flujos de entrada. El primer flujo es la materia prima, es decir, la biomasa. El segundo flujo es el gas o medio de fluidización, el cual debe de ser inerte para evitar reacciones de combustión. Este gas, es solo para proporcionar un medio de transporte para los productos de la pirólisis.

En el interior de este tanque se encuentra el lecho fluidizado. A pesar de que se ha demostrado experimentalmente que la biomasa abandona el lecho fluidizado, en este modelo la biomasa se acumula en el “*tanque A*”, con la finalidad de simplificar el planteamiento. El gas de fluidización no se acumula y sale del reactor.

Como primera estimación, no se modela el flujo de entrada del gas de fluidización, esto se lleva a cabo en pasos posteriores. En este tanque, la reacción de pirólisis produce gases incondensables, biocarbón y alquitrán. Estos evacúan el “*reactor A*” y se dirigen al ciclón.

$$\frac{dB}{dt} = -k_a \gamma B + B_e - B_s \quad (6.1)$$

La ecuación 6.1 es el balance de materia de la biomasa en el “*tanque A*”.

$$B_e = \text{Flujo másico de alimentación de biomasa al reactor} \frac{kg}{s}$$

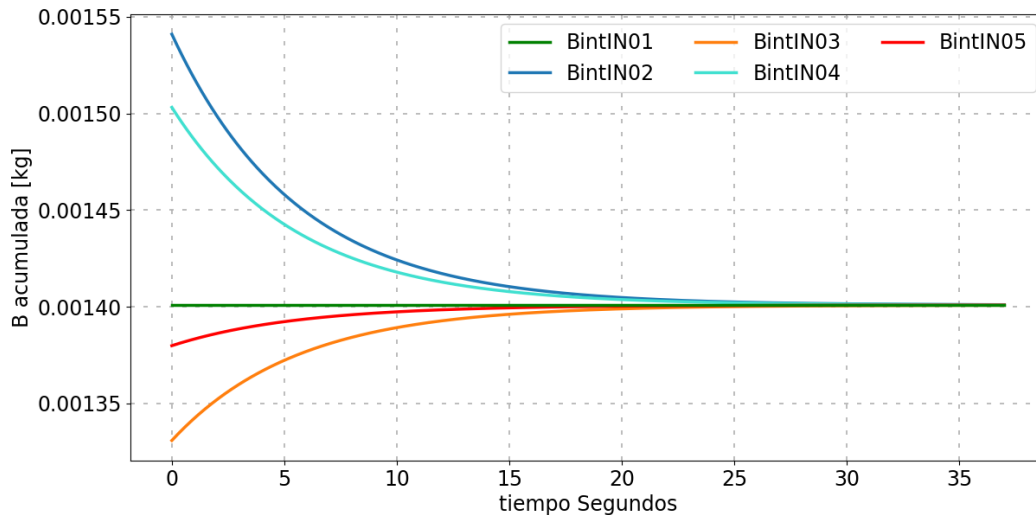


Figura 6.2: Biomasa acumulada Reactor A.
Elaboración Propia

Tabla 6.1: Cantidad de biomasa interna inicial Reactor A (500°C)

	kg	g
BintlN01	0.00140086	1.4009
BintlN02	0.00154094	1.5409
BintlN03	0.00133082	1.3308
BintlN04	0.00150312	1.5031
BintlN05	0.00137985	1.3798

B_s = Es el flujo másico de salida de biomasa del reactor, pero como la biomasa es acumulada dentro del reactor, este flujo es igual a cero. ($B_s = 0$).

$k_a = k_1 + k_2 + k_3$. Es la constante cinética de reacción de la biomasa. Estos valores fueron previamente reportados en el capítulo 3.

γ = (gamma) es un factor de corrección volumétrica ($\gamma=1$). Por el momento, utilizaremos valores de *gamma* igual a uno. Más adelante, se explicará a detalle la función de este parámetro de corrección.

En el reactor A, la biomasa acumulada es constante en el tiempo. Independientemente de la cantidad inicial de biomasa interna, los valores de las cantidades internas se estabilizan con el tiempo (Ver Figura 6.2). Se llevaron a cabo pruebas con distintas cantidades iniciales de biomasa interna y en todas se estabilizó. Las condiciones de operación del reactor de la Figura 6.2 son: 500 °C y en todas las curvas una alimentación constante de $B_e = 0.00025 \frac{kg}{s}$.

$$B_{st} = \frac{B_e}{k_a \gamma} \quad (6.2)$$

Con la ecuación 6.2 se calcula la cantidad de biomasa constante cuando se estabiliza la reacción de pirólisis.

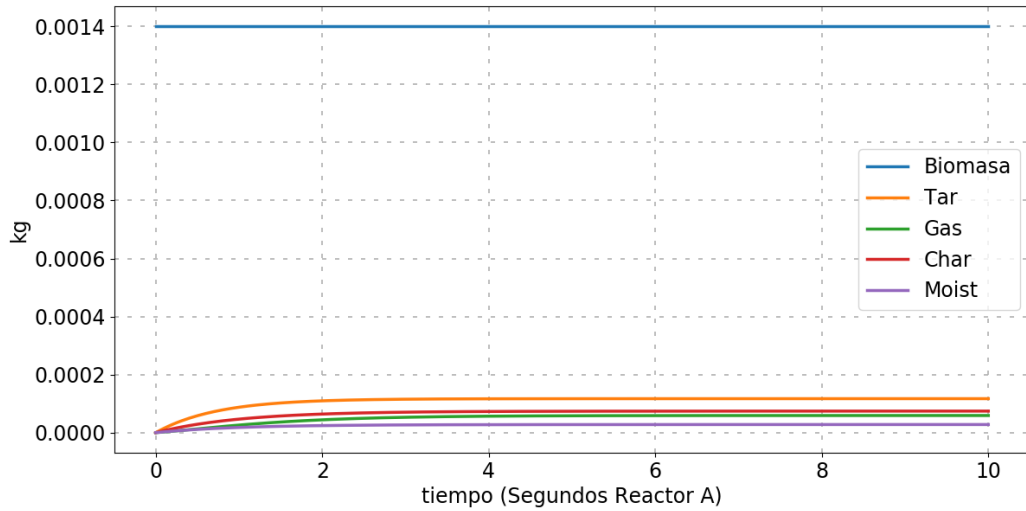


Figura 6.3: Comportamiento interno 500 °C
Elaboración Propia

B_{st} = Cantidad de biomasa estable o constante dentro del reactor de pirólisis.

Las ecuaciones de balance de materia de los productos dentro del *reactor A* son las siguientes:

$$\frac{dT_A}{dt} = (k_2 B - k_b T_A) \gamma + T_{Ae} - T_{As} \quad (6.3)$$

$$\frac{dG_A}{dt} = (k_1 B - k_4 T_A) \gamma + G_{Ae} - G_{As} \quad (6.4)$$

$$\frac{dCh_A}{dt} = (k_3 B - k_5 T_A) \gamma + Ch_{Ae} - Ch_{As} \quad (6.5)$$

En el *reactor A*, las variables T_{Ae} , G_{Ae} y Ch_{Ae} son los flujos másicos de entrada de alquitrán (Tar), Gas y biocarbón (Char), respectivamente. Estos flujos son igual a cero. Las ecuaciones anteriores, se utilizan para calcular los flujos de salida y las cantidades constantes dentro del reactor A.

$$\frac{dM_A}{dt} = M_{Ae} - M_{As} \quad (6.6)$$

También, es necesario calcular la cantidad interna de humedad dentro del reactor, Esto se lleva a cabo con la ecuación 6.9 (M=Humedad de la biomasa (Moisture)). La relación de humedad/biomasa se encuentra reportada en el capítulo 3 (10 %).

La figura 6.3 es la representación gráfica del comportamiento interno de los productos y reactivos, en el reactor A. La condiciones de operación son: 500 °C y $B_{intin} = 0.0014009 \text{ kg}$ (Biomasa interior inicial). Es por eso, que la cantidad de

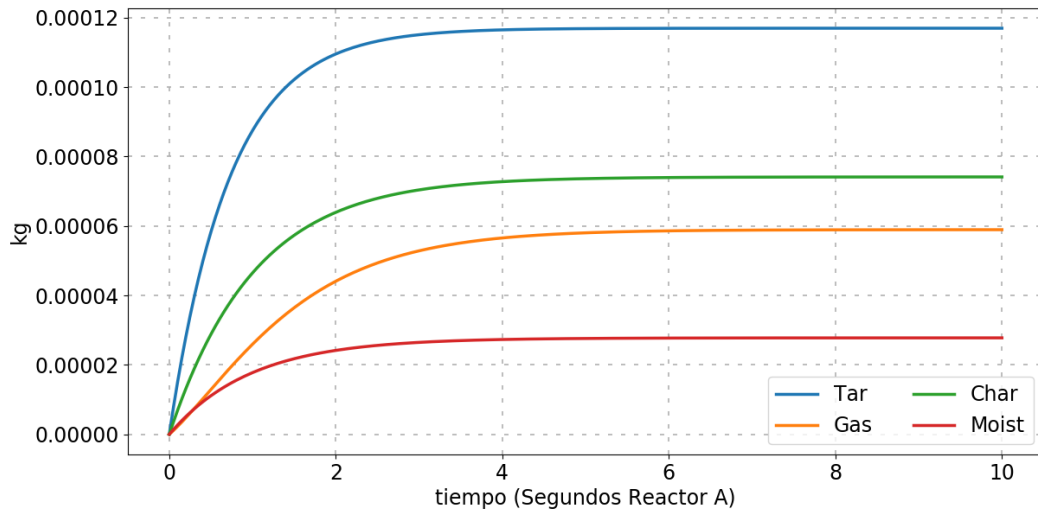


Figura 6.4: Comportamiento interno 500 °C (Solo Productos)
Elaboración Propia

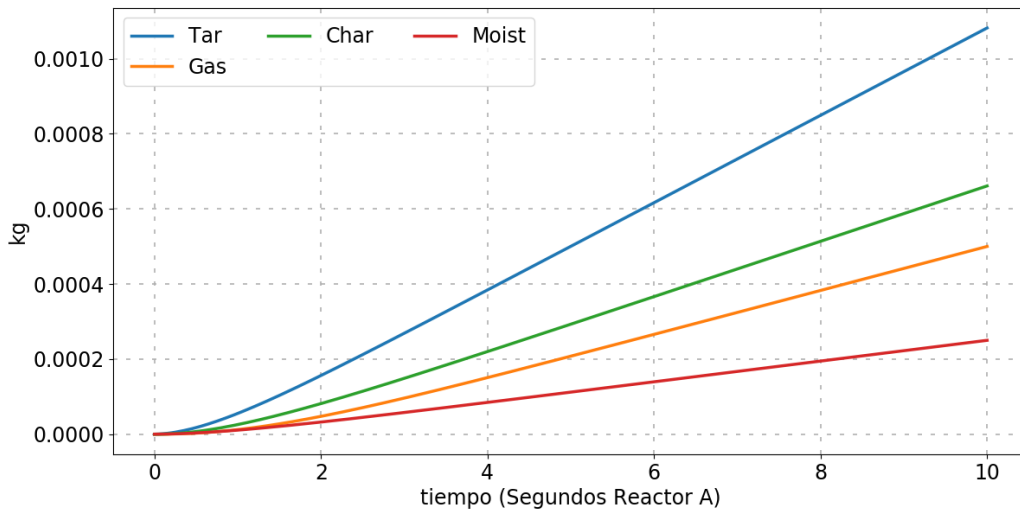


Figura 6.5: Productos Salida Reactor A
Elaboración Propia

biomasa se mantiene constante en el tiempo.

La figura 6.4 es la representación gráfica del comportamiento interno, exclusivamente de los productos, del reactor A. Se observa que en el arranque ($t = 0$ segundos), la cantidad inicial es “cero” para todos los productos, después incrementa y se estabiliza con el tiempo.

La figura 6.5 es la representación gráfica de la cantidad de producto de cada componente en función del tiempo a la salida del reactor. La cantidad de alquitrán (Tar) producido en el tiempo, siempre aumenta, del mismo modo, los demás productos incrementan en el tiempo.

La proporción de estos resultados, son los que se utilizarán para generar las gráficas de distribución de productos.

6.2. Ciclón (Separador de Sólidos)

El ciclón es el equipo que separa los sólidos de los gases y vapores, funciona como un filtro, que solo es permeable para fluidos.

En primera instancia, se modela el ciclón con una eficiencia del 100 % ($\eta = 1$.) Esto es físicamente imposible. Ningún ciclón tiene la capacidad de separar todos los sólidos. Sin embargo, esto se hace con la finalidad de ajustar una curva para generar una ecuación, en donde la eficiencia del ciclón sea función de la temperatura.

La eficiencia real del ciclón es función de la temperatura, de la velocidad del flujo de los productos, el diámetro de partícula de los sólidos, la geometría del ciclón, etc. Sin embargo, no se cuenta con estos datos experimentales, por lo tanto, solo fue posible generar una ecuación en función de la temperatura de operación del reactor de lecho fluidizado.

Los productos y el medio de fluidización que salen del reactor A son las entradas del ciclón. Los flujos de salida son los sólidos que se dirigen al colector de sólidos (Tanque B) y los demás productos se dirigen al condensador.

6.3. Tanque B: Colector de sólidos

El tanque B es el recolector de sólidos. Es el tanque acumulador de biocarbón (Char). El contenido de este equipo depende de la eficiencia de eficiencia del ciclón. En un proceso “*no ideal*” este equipo acumula biomasa sin reaccionar, biocarbón (Char), arena y alquitranes (Tar). Esto está documentado en los experimentos de García-Perez (García-Perez y cols., 2008).

García-Perez, calentó los sólidos recolectados y observó que estos desprendieron compuestos volátiles, los cuales deben de provenir de alquitranes condensados y pequeñas cantidades de biomasa sin reaccionar.

Para mejorar el modelo, es necesario contar con el volumen experimental del colector de sólidos, ciclón y del condensador. También, es necesario modelar el ciclón como reactor de flujo continuo. Por el momento, solo consideramos al “*tanque B*” (“*reactor B*”) como un acumulador de biocarbón (Char).

$$\frac{dCh_B}{dt} = (k_{3B}B - k_{5B}T_A)\gamma + Ch_{Be} - Ch_{Bs} \quad (6.7)$$

Para el “*tanque B*” (“*reactor B*”), se utiliza la ecuación de balance 6.7. En este equipo, no hay biomasa ni alquitrán (Tar). En este modelo, la temperatura de operación de este equipo es de 20 °C.

$$dCh_{Be} = \text{Flujo másico de entrada de biocarbón al “tanque B”} \quad \left(\frac{kg}{s}\right)$$

k_{3B} = Coeficiente cinético Biomasa a Biocarbon a las condiciones de operación del tanque B (s^{-1}).

k_{5B} = Coeficiente cinético “*Tar*” a Biocarbon a las condiciones de operación del tanque B (s^{-1}).

El flujo de entrada de biocarbon al tanque B, es la cantidad formada por la descomposición de la biomasa y del alquitrán que reaccionaron en el “*tanque A*” (“*reactor A*”).

$$dCh_{Bs} = 0. \text{ Flujo másico de salida de biocarbon del “tanque B” } \left(\frac{kg}{s} \right).$$

Debido a que el “*tanque B*” es un acumulador de sólidos, el flujo de salida de biocarbon del “*tanque B*” es igual a cero.

La cantidad acumulada de biocarbon es variable. Como se comentó anteriormente, es función de la eficiencia del ciclón, la cual es función de varios parámetros. El primer paso para generar una ecuación de la eficiencia del ciclón en función de la temperatura, es modelar el proceso con una eficiencia del 100 % ($\eta = 1$). Después, el error o las desviaciones generadas servirán de guía para determinar cual es la función apropiada.

6.4. Condensador

El condensador es el equipo que enfría el flujo de vapores y gases. Este condensa los componentes que tienen una temperatura de condensación igual o mayor a la temperatura de operación del equipo. En términos simples, el condensador es el separador de gases incondensables de los vapores condensables.

Experimentalmente es posible que se utilicen uno o más condensadores. En el caso de los experimentos de Boateng, se utilizaron cuatro condensadores, porque la finalidad es recolectar distintas fracciones de líquido de pirólisis (Tar) (Boateng y cols., 2007). Con el nuevo planteamiento, no es posible modelar el condensador porque no contamos con las dimensiones de los equipos. Para modelar esta sección del proceso se evaluarán las reacciones a 20 °C. Para modelar este equipo de forma avanzada, es necesario modelarlo como un reactor químico, muy probablemente como un “*PFR*” con enfriamiento.

El flujo de entrada de materia al condensador es el flujo másico de salida del ciclón sin sólidos. El flujo másico de salida de este equipo, es el líquido de pirólisis condensado, el cual se dirige al “*reactor C*” (“*tanque C*”). El flujo de gases incondensables si dirigen al “*Tanque D*”.

6.5. Tanque C (Reactor C): Acumulador de líquidos

El “*tanque C*” (“*Reactor C*”) es parte del condensador, en esta sección se recolectan líquidos. Como primera estimación, se calcula que el “*tanque C*” solo recolecta líquidos y “*cero*” sólidos, debido a que se utiliza una eficiencia de ciclón del 100 %

($\eta = 1$). Una vez generada la función de la eficiencia del ciclón, la cantidad de líquidos varía según la cantidad de sólidos que acumule el dispositivo.

Físicamente, es inevitable que el recolector de líquidos atrape sólidos, debido a que el alquitrán reacciona la salida del ciclón y a lo largo del condensador. Si la temperatura es elevada la reacción seguirá presente. Experimentalmente, se ha demostrado que la pequeñas partículas de biomasa sin reaccionar logran llegar a este equipo. Por este motivo, el líquido de pirólisis es una emulsión “**L-L-S**” (Yang y cols., 2014).

La consideración de que la biomasa es acumulada en el reactor de lecho fluidizado (Reactor A), es solo con el propósito de modelar el proceso de forma simplificada, debido a que el lecho tiene una excelente retención de la biomasa.

Modelar todos los fenómenos físicos y químicos que ocurren dentro del reactor es muy complicado, esto es el resultado del alto grado de complejidad para realizar mediciones experimentales a altas temperaturas. Es por eso, que el nuevo planteamiento busca reproducir el fenómeno incluyendo todos los equipos. Esta es la diferencia principal entre el planteamiento del capítulo 3 y el nuevo. El planteamiento anterior solo considera el lecho fluidizado y no analiza los equipos restantes.

$$\frac{dT_C}{dt} = (k_{2C}B - k_{bC}T_C)\gamma + T_{Ce} - T_{Cs} \quad (6.8)$$

Para el balance de materia del alquitrán en el “*tanque C*” (“*Reactor C*”) se utilizó la ecuación 6.8. Los coeficientes cinéticos se evalúan a la temperatura de operación del “*tanque C*”.

$$T_{Ce} = \text{Flujo másico de entrada de Tar al reactor } C \left(\frac{kg}{s} \right)$$

$$T_{Cs} = \text{Flujo másico de salida de Tar del reactor } C \left(\frac{kg}{s} \right) = 0$$

El flujo másico de entrada de alquitrán al “*tanque C*” es la cantidad producida en el “*Reactor A*”. Y el flujo de salida es igual a cero, porque es un acumulador. Este tanque fue modelado como un reactor químico que opera a 20 °C. En este equipo, también se acumula la humedad contenida en la biomasa. Para este cálculo se utiliza la ecuación 6.9. En este equipo el flujo másico de salida de la humedad es igual a “*cero*”

$$\frac{dM_C}{dt} = M_{Ce} - M_{Cs} \quad (6.9)$$

$$M_{Ce} = \text{Flujo másico de entrada de humedad al reactor } C \left(\frac{kg}{s} \right)$$

$$M_{Cs} = \text{Flujo másico de salida de humedad del reactor } C \left(\frac{kg}{s} \right) = 0$$

En este planteamiento solo se utiliza un condensador, por lo tanto, la fase orgánica y acuosa son almacenadas juntas en el mismo contenedor. Como se comentó anteriormente, la terminología es complicada y no ha sido estandarizada. Por lo tanto, para referirse al H_2O se utilizará el término “Contenido de agua”, “humedad” o “Moisture” (Moist). Para referirse a los compuestos orgánicos se utilizarán los términos “Tar”, “alquitrán” u “orgánicos”. Para hacer referencia al líquido total, se le llamará “líquido total recolectado” o “emulsión”. Todo esto, para evitar confusiones e interpretar con claridad los resultados.

6.6. Tanque D: Acumulador de gases incondensables

El “*tanque D*” es el equipo que no requiere ser modelado como un reactor químico. Este simplemente almacena los gases incondensables formados a partir de la reacción de pirólisis de biomasa y de alquitrán. Sin embargo, para futuras mejoras al modelo se plantea la ecuación con cinética química. Por lo tanto, para el balance de materia del “*tanque D*”, se utiliza la ecuación 6.10.

$$\frac{dG_D}{dt} = (k_{1D}B - k_{4D}T_D)\gamma + G_{De} - G_{Ds} \quad (6.10)$$

$$G_{De} = \text{Flujo másico de entrada de gas al “reactor D”} \left(\frac{kg}{s} \right)$$

$$G_{Ds} = \text{Flujo másico de salida de gas del “reactor D”} \left(\frac{kg}{s} \right) = 0$$

Del mismo modo como fueron modelados los demás tanques, este último tiene un flujo másico de salida igual a “cero”. Su flujo másico de entrada es constante y proviene del “*reactor A*”.

6.7. Gráficas de distribución de productos

Las “*gráficas de distribución de productos*” que se generan con el nuevo planteamiento, tienen más coherencia y sentido físico. Se logró eliminar la asíntota observada en el primer planteamiento. Ahora, es posible computar más allá de los 587.84 °C. La problemática reportada en el capítulo 4, se resuelve planteando dos reactores semi-batch consecutivos.

El nuevo planteamiento funciona apropiadamente después de los 587.84 °C (Ver Figura 6.6). Como primera estimación, se modela con $\gamma=1$ y $\eta=1$ (Eficiencia del ciclón). Posteriormente, comparando con los datos experimentales disponibles, se modificaron los valores de estos parámetros.

La figura 6.6 es la representación gráfica de los porcentajes de los productos que se acumulan en cada tanque. El líquido total recuperado es la suma de la fase orgánica (Tar) más la fase acuosa (Humedad).

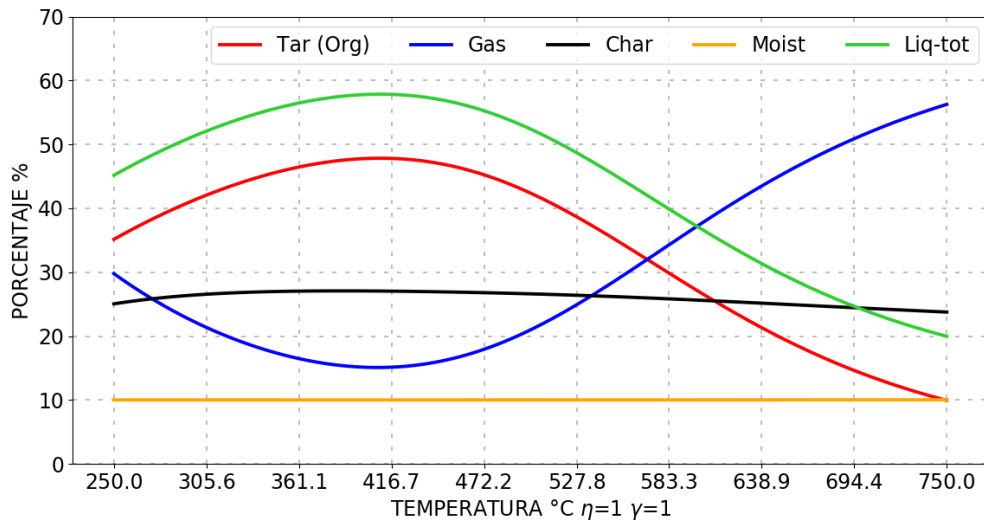


Figura 6.6: Distribución de productos $\eta=1$ $\gamma=1$.
Elaboración Propia

6.8. Parámetro γ (gamma)

El parámetro “ γ ” (gamma) es el volumen de diseño del reactor entre el volumen experimental:

$$\gamma = \frac{V_d}{V_{exp}} = \frac{\text{Volumen de diseño del reactor}}{\text{Volumen experimental}} = \frac{m^3}{m^3} \quad (6.11)$$

El parámetro γ (gamma) es adimensional, porque la cinética química es de primer orden y las unidades de la constante cinética son s^{-1} . El volumen de diseño “ V_d ”, es la geometría con la que se pretende diseñar el equipo. El volumen experimental “ V_{exp} ” es el volumen en el cual se llevó a cabo el experimento para determinar los parámetros cinéticos “ k_i ”.

Levenspiel, reporta en su texto la ecuación de diseño de un reactor CSTR (Levenspiel, 1999a):

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)V \quad (6.12)$$

o

$$vC_{A0} = vC_A + k_i C_A V \quad (6.13)$$

Las ecuaciones 6.12 y 6.13, son llamadas ecuaciones de diseño de un reactor CSTR. Pueden estar en términos del flujo molar o de la concentración molar de los reactivos. Las ecuaciones presentadas para la pirólisis de biomasa están en términos del flujo másico.

Si se agrega el término de la acumulación, se obtiene una ecuación análoga a la empleada en el planteamiento de este capítulo (ver ecuación 6.14).

$$\frac{dN_A}{dt} + F_{A0} = F_A + (-r_A)V \quad (6.14)$$

La ecuación 6.15 significa: el cambio en el número de moles, por unidad de tiempo, dentro de un volumen de control. La ecuación 6.16 es una variación de la anterior.

$$\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = (-r_i) \quad (6.15)$$

o

$$\frac{dN_i}{dt} = (-r_i)V \quad (6.16)$$

Referencia: (Levenspiel, 1999b)

Las unidades de la constante de cinética química pueden ser (m^3/s), pero es variable. Las unidades depende del orden de la reacción.

En la ecuación 6.17 se observa el análisis dimensional de una cinética de *primer orden*:

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{mol}{m^3 \cdot s} = kC_i = \frac{1}{s} \frac{mol}{m^3} \quad (6.17)$$

La ecuación 6.17 es similar a las empleadas para la pirólisis de biomasa, a lo largo de este reporte. No se sabe porque, Kaushal reporta ecuaciones de cinética sin unidades de volumen (Kaushal y Abedi, 2010), pero los resultados numéricos observados en la gráficas de este capítulo, indican que son adecuadas. Es por eso, que en este trabajo de investigación de se propone el factor de corrección γ (gamma). De este modo, las ecuaciones para la pirólisis de biomasa, emulan el planteamiento de Levenspiel.

Para construir un modelo no idealizado es necesario contar con el volumen del ciclón, “Freeboard”, condensador, etc. También, es necesario modelar el proceso en cada equipo con su respectiva temperatura. El modelo presentado es idealizado y solo utiliza un valor de γ (gamma) global, el cual representa la relación de la suma del volumen de todos los equipos entre el volumen experimental. Más adelante se explicará como se generó la función de la eficiencia del ciclón.

En resumen, el parámetro γ (gamma) fue incluido porque no se cuenta con el volumen del ciclón ni del condensador.

La figura 6.6 es la representación gráfica de los porcentajes de los productos que se acumulan en cada tanque. El líquido total recuperado es la suma de la fase

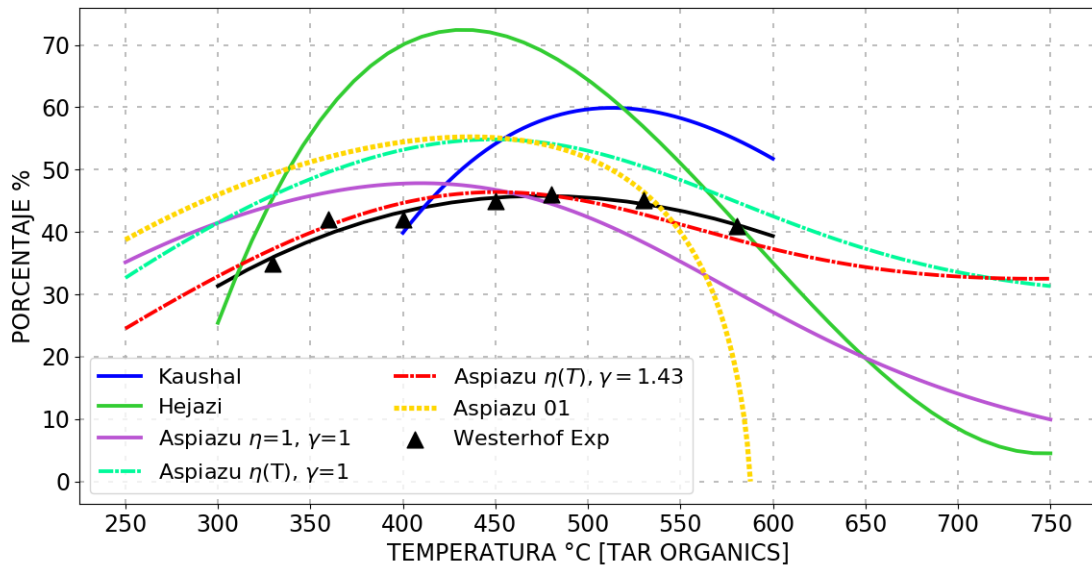


Figura 6.7: Distribución de productos Tar
Elaboración Propia

orgánica (Tar) más la fase acuosa (Humedad).

$$Liq_{tot} = Tar + Moist \quad (6.18)$$

Tar = Fase orgánica o compuestos orgánicos. (Alquitrán)

$Moist$ = Humedad de la biomasa. (Moisture) Fase Acuosa

En la figura 6.6 el líquido total recuperado es una emulsión L-L (Líquido-Líquido) sin sólidos. La curva del biocarbón es muy estable y se mantiene cerca del 25% porque todos los sólidos quedan atrapados en el colector de sólidos (*tanque B*). Cuando el reactor opera, aproximadamente, a los 420 °C, se logra la producción máxima de orgánicos.

6.9. Distribución de productos: Alquitrán (Tar)

En la figura 6.7 se graficó la distribución de productos exclusivamente de los componentes orgánicos. La curva de alquitrán (Tar) con la eficiencia del ciclón en función de la temperatura ($\eta(T)$) forma una emulsión L-L-S (Líquido-Líquido-Sólido), porque un porcentaje de sólidos es acumulado en el "*tanque C*".

$$Liq_{tot} = Tar + (1 - \eta) \cdot Char + Moist \quad (6.19)$$

La ecuación 6.19 se utiliza para calcular el líquido total recuperado. Los componentes orgánicos son la suma del alquitrán recuperado (Tar) más el porcentaje de sólidos que no filtró el ciclón.

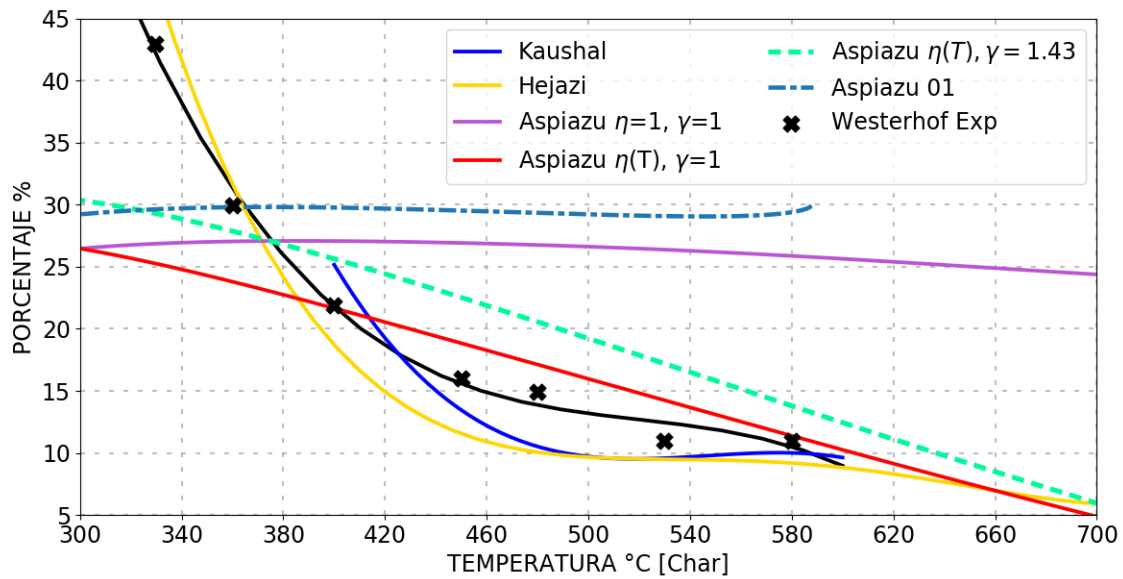


Figura 6.8: Distribución de productos Char
Elaboración Propia

La cantidad de sólidos recuperados en el “*tanque B*” se calcula con la ecuación 6.20.

En la figura 6.7 se graficó el primer planteamiento (*Aspiazu 01*), las curvas del modelo de Hejazi (Hejazi y cols., 2016) y de Kaushal (Kaushal y Abedi, 2010), con la finalidad de observar las diferencias con el segundo planteamiento.

Los valores de γ (gamma) fueron modificados hasta lograr el ajuste más adecuado. Con el valor de $\gamma=1.43$, se observa que la curva del modelo se ajusta satisfactoriamente con los datos experimentales proporcionados por Westerhof (Westerhof y cols., 2009).

6.10. Distribución de productos: Biocarbón (Char)

En la figura 6.8 se observa la comparación entre el primer planteamiento (*Aspiazu 01*), el modelo de Hejazi, Kaushal, los datos experimentales de Westerhof y el segundo planteamiento, para la distribución de productos del biocarbón (Char).

Se utilizó la ecuación 6.20 para calcular la cantidad de sólidos de biocarbón recuperados en el “*tanque B*” en función de la eficiencia del ciclón.

$$Char_{sol} = \eta \cdot Char \quad (6.20)$$

En el primer planteamiento y cuando se utiliza una eficiencia de ciclón $\eta = 1$, la curva del biocarbón (Char) es estable y no baja más allá del 25%. En el segundo planteamiento, cuando $\eta = f(T)$ y $\gamma = 1$, la curva se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales.

En el siguiente caso, cuando $\eta = f(T)$ y $\gamma = 1.43$, la cantidad de biocarbón es sobrestimada. Sin embargo, el ajuste del alquitrán (Tar) es excelente. En trabajos

posteriores, se deberá buscar la forma de ajustar la curva de alquitrán (Tar) sin sobrestimar la cantidad de biocarbón.

$$\eta = -0.002 \cdot T(K) + 1.6 \quad (6.21)$$

La eficiencia del ciclón es calculada con la ecuación 6.21. Solo funciona en un rango de 250 °C a 750 °C (523-1023 K). Es una ecuación simple con un comportamiento lineal. Para generar esta función, se toma como referencia la curva del biocarbón resultado del segundo planteamiento con $\eta = 1$ y $\gamma = 1$. Esta esta curva es muy estable y sus valores varían del 25 % al 30 %. Estos porcentajes son producto de un ciclón ideal que filtra todos los sólidos y los dirige hacia el recolector de sólidos, debido a que no se cuenta con la geometría, parámetros de diseño y de rendimiento del ciclón, la ecuación 6.21 solo es función de la temperatura.

6.11. Distribución de productos: Gas

En la figura 6.9 se observa el resultado de la distribución de los gases incondensables. Se graficó el primer planteamiento, el modelo de Hejazi, Kaushal, los datos experimentales de Westerhof y el segundo planteamiento. Todos los modelos presentan un comportamiento similar a los datos experimentales. Se puede concluir que, para calcular la cantidad final de gases incondensables, el modelo sin modificaciones reproduce los datos experimentales de forma satisfactoria.

Con lo observado en este capítulo, se concluye que los parámetros cinéticos no son el origen de las dificultades para modelar el fenómeno de pirólisis de biomasa. Todos los modelos de operación continua, con los que se trabajó durante este trabajo de investigación, arrojaron asíntotas similares a las del primer planteamiento (*Aspiazu 01*), es decir, no fue posible modelar el proceso con reactores de operación de flujo continuo. Este problema se resolvió con los acumuladores.

6.12. Representación final

En la figura 6.10 se observan los puntos experimentales reportados por Westerhof, en donde la materia prima utilizada fue pino (Westerhof y cols., 2009). Estos datos son comparados con el modelo propuesto, con las modificaciones *Aspiazu04*, es decir, $\eta = f(T)$ y $\gamma = 1.43$.

El mecanismo de reacción utilizado en el modelo *Aspiazu04*, es el propuesto por Shafizadeh (Shafizadeh y cols., 1979), con los parámetros cinéticos reportados por Kaushal (Kaushal y Abedi, 2010). Material leñoso de pino, fue la materia prima utilizada para generar el mecanismo y los parámetros cinéticos.

Este trabajo de investigación concluye que el mecanismo y los parámetros cinéticos son aptos para modelar el proceso de pirólisis de biomasa en reactores de lecho fluidizado, porque en la gráfica 6.10 se muestra un comportamiento congruente con los resultados obtenidos en el experimento de Westerhof.

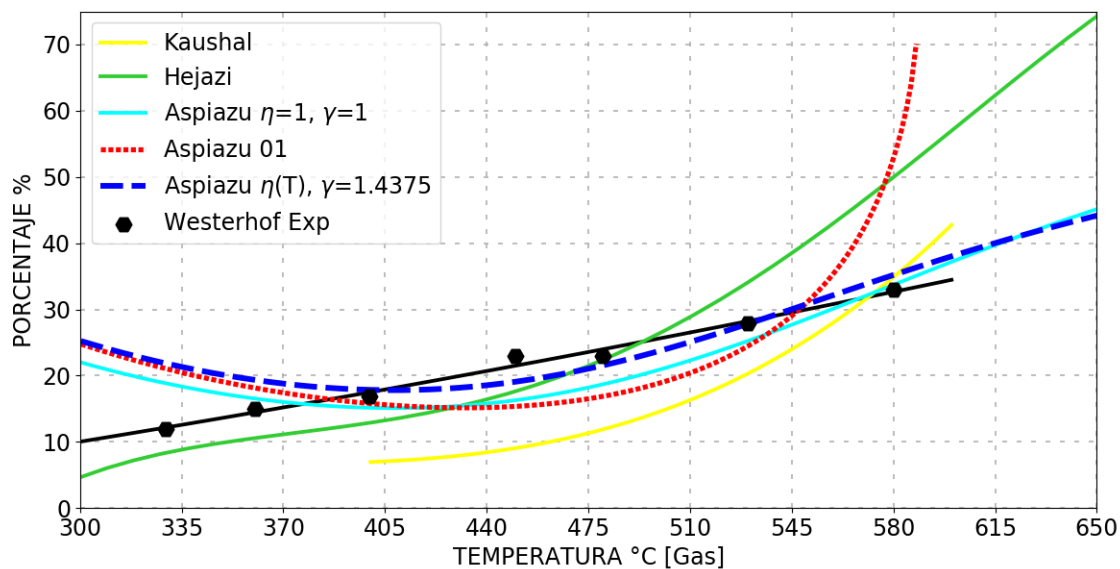


Figura 6.9: Distribución de productos Gas
Elaboración Propia

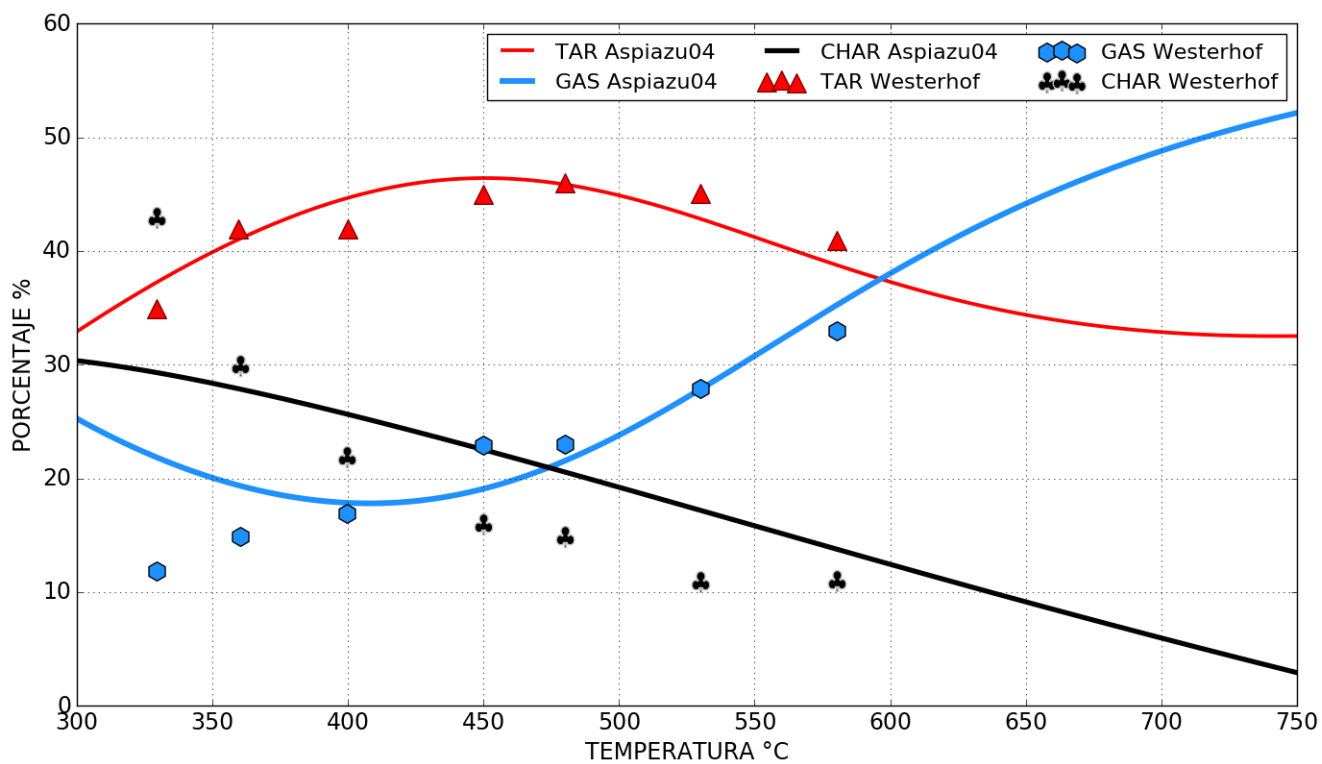


Figura 6.10: Distribución de productos *Aspiazu04* vs Westerhof
Elaboración Propia

Capítulo 7

Conclusiones y recomendaciones

7.1. Conclusiones

- La aportación más significativa de este trabajo de investigación es incluir el ciclón, condensador y equipos de acumulación en el modelo, porque la mayoría de los modelos reportados en la literatura no lo contemplan, como los reportados en el capítulo 5. Para el planteamiento presentado en el capítulo 6, es fundamental incluir dichos equipos, porque los divisores de flujo, como el ciclón y el condensador, determinan el equipo en el cual será almacenado cada producto y los porcentajes de distribución de la composición del líquido recuperado. Todo esto se demuestra en el resultado observado en la gráfica 6.10.
- La fracción acuosa y orgánica fueron identificadas desde la década de 1990, sin embargo, la discusión de este concepto no ha sido exitosa. Considerar este concepto, en trabajos futuros, permitirá un mejor acercamiento a los parámetros de la composición del líquido de pirólisis y sus propiedades. Es por eso, que en este trabajo de investigación, se hace un gran énfasis en la consideración de este aspecto, con el fin de simplificar el estudio de este tema. En conclusión, **SIEMPRE** se debe de tener presente que el líquido de pirólisis es una emulsión “*L-L-S*” (*Líquido-Líquido-Sólido*).
- El factor de corrección volumétrico γ , es una herramienta muy importante que influye en los valores de la composición final de los productos. En este trabajo, se reportó una $\gamma = 1.43$, esto significa que el volumen de diseño es 43 % más grande que el volumen experimental. Lo que se interpreta como un mayor tiempo de reacción en la generación de especias. El parámetro γ (gamma) fue incluido porque no se cuenta con el volumen del ciclón ni del condensador.
- El modelo propuesto en el capítulo 6, logró exitosamente, ajustar la composición del alquitrán (Tar), sin sobreestimar la cantidad final, el cual es un problema común en los modelos de pirólisis, algunos modelos llegan a sobreestimar esta cantidad, con un error de hasta un 30 %. Sin embargo, la cantidad de biocarbón (Char) si está ligeramente sobreestimada. El error varía entre el 3 % y 9 %, a diferencia del modelo de Hejazi, el cual si logra ajustar la composición del biocarbón de forma más precisa. El error del modelo de Hejazi nunca supera el 5 %.

- Se concluye que los reactores experimentales de lecho fluidizado para la pirólisis de biomasa, funcionan como una “caja negra”, es decir, se conoce la composición de entrada y de salida, pero se desconoce lo que pasa internamente. En la literatura, no se encontraron experimentos que reporten la composición de los productos dentro del lecho. Al parecer, no es posible tomar muestras de flujo biomásico en el lecho, “Freaboard”, ciclón y condensador, solo existe la información de los componentes recolectados en los acumuladores.

Es posible encontrar reportadas lecturas de presión y temperatura interna de los equipos. Boateng reporta, de forma detallada, lecturas de temperatura en casi todos los equipos (Boateng y cols., 2007). Por lo tanto, los reactores de lecho fluidizado, no son “cajas negras” cuando se trata de temperatura y presión, pero si lo son cuando se trata de la composición.

- Este estudio concluye que los parámetros cinéticos y mecanismos de reacción son correctos o adecuados. Porque, la numerosa cantidad de experimentos reportados muestran patrones similares, como los que fueron discutidos en el capítulo 5. También, los errores y desviaciones de los modelos, no son significativamente diferentes a los datos experimentales, como se observa en la gráfica 6.10.
- Este trabajo de investigación concluye que todos los equipos son reactores químicos y deben de ser modelados como reactores individuales. Las temperaturas registradas en el condensador, varían de 100 °C a 400 °C, estas son suficientemente altas para la descomposición del alquitrán (Tar). Las reacciones químicas no son exclusivas del lecho fluidizado.
- La ecuación de la eficiencia del ciclón, presentada en el capítulo 6 (ecuación 6.21), solo considera la temperatura, lo cual es insuficiente, debido a que no se dispone de los parámetros de diseño del ciclón. Dicha ecuación, es una correlación que solo considera valores experimentales en función de la temperatura reportada por Westerhof (Westerhof y cols., 2009), por lo tanto, para mejorar esta ecuación, es necesario incluir el análisis del diámetro de partícula y su comportamiento cuando el flujo de productos atraviesa el ciclón.

7.2. Recomendaciones

- Este estudio utilizó la cinética química reportada por Kaushal (Kaushal y Abedi, 2010). En la literatura, existen reportadas muchas otras alternativas a esta. Es recomendable, estudiar otros mecanismos, como el de Park (Park y cols., 2010), y probarlos con el modelo reportado en el capítulo 6.
- Es necesario llevar a cabo un experimento de pirólisis de biomasa con las siguientes condiciones:
 - A) Rangos de temperatura de 570 a 610 °C.
 - B) Saltos de temperatura muy pequeños. Si es posible hacerlos de 5 °C.

Con la finalidad de estudiar el punto donde la fase orgánica desaparece. En la literatura, no hay estudios de este tipo, los cuales potencialmente ayudarían al campo de la gasificación, porque de este modo se podrían minimizar los alquitranes.

- Se concluyó que la mayoría de los investigadores no reportan la gráfica de caída de presión contra velocidad superficial (ΔP vs U_o). La razón se desconoce, a pesar de ser una herramienta muy útil para el análisis y el diseño de los reactores de lecho fluidizado, estas herramientas son utilizados por los investigadores Kunni y Levenspiel. Se hace la recomendación de que este instrumento sea utilizado en el futuro.
- Se concluyó que la presión y la temperatura (T, P) del gas de fluidización, tampoco son reportadas con frecuencia. Desde el enfoque de este estudio, son necesarias estas variables para calcular las propiedades termodinámicas. Se hace la recomendación de que estos datos sean publicados.
- Para mejorar el modelo propuesto en el capítulo 6, es fundamental incluir la hidrodinámica y los efectos de la reducción del diámetro de partícula de la biomasa.
- Es posible que el dispositivo de Park proporcione más información de utilidad (Park y cols., 2010). En el futuro, esta técnica experimental puede resolver las dudas que no han logrado contestar los reactores de lecho fluidizado. El concepto de un sólido “intermedio” significa un avance en el estudio de la pirólisis de biomasa. Se recomienda llevar a cabo experimentos con el dispositivo de Park, en un rango de 300°C a 900°C. Para estudiar el comportamiento de la fase acuosa a altas temperaturas.
- El tesista no entendió de forma inmediata la importancia de las fases del líquido de pirólisis, tomó tiempo, mucha lectura y observación, debido a que muchos autores no comentan sobre el tema. Posiblemente, el responsable de que el concepto pase desapercibido, es la estabilidad de la emulsión del líquido de pirólisis, la cual es de una naturaleza muy estable, como se reporta en el capítulo 2. Por lo que se recomienda tomar en cuenta este fenómeno en trabajos futuros.
- Hasta el momento, no hay modelo general que explique con claridad el proceso de la pirólisis de biomasa, de forma integral. Afortunadamente, hay aproximaciones y correlaciones muy útiles. No hay un camino definido, el cual resuelva las dudas, es decir, no se sabe si es necesario estudiar con más profundidad la hidrodinámica, la transferencia de calor o la cinética química. Este trabajo profundizó en el estudio de la cinética química y se concluye que el siguiente paso es profundizar en la transferencia de calor en la partículas sólidas de biomasa.

Referencias

- Aguado, R., Olazar, M., San José, M. J., Aguirre, G., y Bilbao, J. (2000). Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. yields and product composition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), 1925–1933.
- Ambientum. (2016). *Paja de arroz*. Descargado de <http://www.ambientum.com/boletino/noticias/Nueva-gestion-para-la-paja-del-arroz.asp>
- Anca-Couce, A. (2016). Reaction mechanisms and multi-scale modelling of ligno-cellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 53, 41–79.
- Aramideh, S., Xiong, Q., Kong, S.-C., y Brown, R. C. (2015). Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor. *Fuel*, 156, 234–242.
- Ashcraft, R. W., Heynderickx, G. J., y Marin, G. B. (2012). Modeling fast biomass pyrolysis in a gas–solid vortex reactor. *Chemical Engineering Journal*, 207, 195–208.
- Babu, B., y Chaurasia, A. (2004). Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. *Energy conversion and Management*, 45(9), 1297–1327.
- Basu, P. (2013). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic press.
- Berruti, F., Scott, D., y Rhodes, E. (1986). Measuring and modelling lateral solid mixing in a three-dimensional batch gas—solid fluidized bed reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(1), 48–56.
- Blanco, A., y Chejne, F. (2016). Modeling and simulation of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 105–114.
- Boateng, A. A., Daugaard, D. E., Goldberg, N. M., y Hicks, K. B. (2007). Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(7), 1891–1897.
- Bridgwater, A., y Peacocke, G. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(1), 1–73.
- Bridgwater, A., Toft, A., y Brammer, J. (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(3), 181–246.
- Bruchmüller, J., van Wachem, B., Gu, S., Luo, K., y Brown, R. (2012). Modeling the thermochemical degradation of biomass inside a fast pyrolysis fluidized bed reactor. *AIChE Journal*, 58(10), 3030–3042.
- Chan, W.-C. R., Kelbon, M., y Krieger, B. B. (1985). Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 64(11), 1505–1513.

- Coffel, E. D., Thompson, T. R., y Horton, R. M. (2017). The impacts of rising temperatures on aircraft takeoff performance. *Climatic Change*, 1–8.
- Depree, J., y Savage, G. (2001). Physical and flavour stability of mayonnaise. *Trends in Food Science & Technology*, 12(5), 157–163.
- Dessens, O., Kohler, M. O., Rogers, H. L., Jones, R. L., y Pyle, J. A. (2014). Aviation and climate change. *Transport Policy*, 34, 14–20.
- Di Blasi, C. (1993). Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. *Combustion Science and Technology*, 90(5-6), 315–340.
- Di Blasi, C., y Branca, C. (2001). Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(23), 5547–5556.
- Di Blasi, C., y Lanzetta, M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 287–303.
- Florabank, A. (2015). *Eucalyptus loxophleba*. Descargado de http://www.florabank.org.au/lucid/key/Species20Navigator/Media/Html/Eucalyptus_loxophleba.htm
- Fredlund, B. (1988). A model for heat and mass transfer in timber structures during fire: a theoretical, numerical and experimental study.
- Garcia-Perez, M., Wang, X. S., Shen, J., Rhodes, M. J., Tian, F., Lee, W.-J., ... Li, C.-Z. (2008). Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(6), 1846–1854.
- Gronli, M. (1996). *A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass*. (Tesis Doctoral no publicada). Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (Norway).
- Gupta, M., Yang, J., y Roy, C. (2017). Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel*, 82, 919–927.
- Hankalin, V., Ahonen, T., y Raiko, R. (2009). On thermal properties of a pyrolysing wood particle. *Finnish-Swedish Flame Days*, 16, 1–16.
- Harada, T., Hata, T., y Ishihara, S. (1998). Thermal constants of wood during the heating process measured with the laser flash method. *Journal of Wood Science*, 44(6), 425–431.
- Hejazi, B., Grace, J. R., Bi, X., y Mahecha-Botero, A. (2016). Coupled reactor and particle model of biomass drying and pyrolysis in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 213–229.
- Hileman, J. I., De la Rosa Blanco, E., Bonnefoy, P. A., y Carter, N. A. (2013). The carbon dioxide challenge facing aviation. *Progress in Aerospace Sciences*, 63, 84–95.
- Idakiev, V. V., Lazarova, P. V., Bück, A., Tsotsas, E., y Mörl, L. (2017). Inductive heating of fluidized beds: Drying of particulate solids. *Powder Technology*, 306, 26–33.
- Kaushal, P., y Abedi, J. (2010). A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 748–755.
- Killofin-Home, G. I. P. (2013). *Modern-day peat harvesting in ireland*. Descargado de <http://whisky tastings.com/blog/2013/01/24/for-peats-sake-in-scotch-whisky-and-beyond/>
- Kivits, R., Charles, M. B., y Ryan, N. (2010). A post-carbon aviation future:

- Airports and the transition to a cleaner aviation sector. *Futures*, 42(3), 199–211.
- Koch, P. (1968). Specific heat of oven-dry spruce pine wood and bark. *Wood Science Vol. 1 (4): 203-214*.
- Kosstrin, H. (1980). Direct formation of pyrolysis oil from biomass. En *Proceedings specialists workshop on fast pyrolysis of biomass* (Vol. 19, pp. 105–121).
- Koufopoulos, C., Lucchesi, A., y Maschio, G. (1989). Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67(1), 75–84.
- Kunii, D., y Levenspiel, O. (2013). *Fluidization engineering* (2.^a ed.). USA: Elsevier. (Capítulo 3, pag:61-94)
- Lerkkasemsan, N. (2017). Fuzzy logic-based predictive model for biomass pyrolysis. *Applied Energy*, 185, 1019–1030.
- Levenspiel, O. (1999a). Chemical reaction engineering. En (3.^a ed., p. 175). USA: John Wiley & Sons. (Capítulo 8)
- Levenspiel, O. (1999b). Chemical reaction engineering. En (3.^a ed., p. 92). USA: John Wiley & Sons. (Capítulo 4)
- Liden, A., Berruti, F., y Scott, D. (1988). A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. *Chemical Engineering Communications*, 65(1), 207–221.
- Liu, B., Papadikis, K., Gu, S., Fidalgo, B., Longhurst, P., Li, Z., y Kolios, A. (2017). Cfd modelling of particle shrinkage in a fluidized bed for biomass fast pyrolysis with quadrature method of moment. *Fuel Processing Technology*, 164, 51–68.
- Martin, J. A., Mullen, C. A., y Boateng, A. A. (2014). Maximizing the stability of pyrolysis oil/diesel fuel emulsions. *Energy & Fuels*, 28(9), 5918–5929.
- Mederos, F. S., Ancheyta, J., y Chen, J. (2009). Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Applied Catalysis A: General*, 355(1), 1–19.
- Mellin, P., Yu, X., Yang, W., y Blasiak, W. (2015). Influence of reaction atmosphere (h₂o, n₂, h₂, co₂, co) on fluidized-bed fast pyrolysis of biomass using detailed tar vapor chemistry in computational fluid dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8344–8355.
- Meng, J., Moore, A., Tilotta, D. C., Kelley, S. S., Adhikari, S., y Park, S. (2015). Thermal and storage stability of bio-oil from pyrolysis of torrefied wood. *Energy & Fuels*, 29(8), 5117–5126.
- Mettler, M. S., Vlachos, D. G., y Dauenhauer, P. J. (2012). Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7797–7809.
- Mrcorfe. (2017). *Emulsión*. Descargado de <https://www.mrcorfe.com/KS4/AQA/Chem1/PlantOils/Emulsions.php>
- Oasmaa, A., y Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users. *Energy & Fuels*, 13(4), 914–921.
- Onarheim, K., Solantausta, Y., y Lehto, J. (2014). Process simulation development of fast pyrolysis of wood using aspen plus. *Energy & Fuels*, 29(1), 205–217.
- Papadikis, K., Gu, S., Bridgwater, A. V., y Gerhauser, H. (2009). Application of cfd to model fast pyrolysis of biomass. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 504–512.
- Park, W. C., Atreya, A., y Baum, H. R. (2010). Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion*

- and Flame*, 157(3), 481–494.
- Patra, T. K., y Sheth, P. N. (2015). Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 583–593.
- Peeters, P., Higham, J., Kutzner, D., Cohen, S., y Gössling, S. (2016). Are technology myths stalling aviation climate policy? *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 44, 30–42.
- Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Scott, D. S., y Bridgwater, A. (1998). Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46(1), 15–29.
- Piskorz, J., Majerski, P., y Scott, D. (1990). Liquid fuels from canadian peat by the waterloo fast pyrolysis process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68(3), 465–472.
- Rautenbach, R., y Katz, T. (1997). Survey of long time behavior and costs of industrial fluidized bed heat exchangers. *Desalination*, 108(1), 335–344.
- Revello, M., y Aguero, T. (2010). *Embudo de decantación*. Descargado de <http://fisicoquimicaies.blogspot.mx/2010/10/elementos-de-laboratorio.html>
- Scott, D., y Piskorz, J. (1982). The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(5), 666–674.
- Scott, D. S., y Piskorz, J. (1984). The continuous flash pyrolysis of biomass. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62(3), 404–412.
- Scott, D. S., Piskorz, J., Bergougnou, M. A., Graham, R., y Overend, R. P. (1988). The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(1), 8–15.
- Shafizadeh, F., y Chin, P. P. (1977). Thermal deterioration of wood. En (cap. 5). ACS Publications.
- Shafizadeh, F., Furneaux, R. H., Cochran, T. G., Scholl, J. P., y Sakai, Y. (1979). Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(12), 3525–3539.
- Shen, D., Jin, W., Hu, J., Xiao, R., y Luo, K. (2015). An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 761–774.
- Simpson, W., y TenWolde, A. (1999). Physical properties and moisture relations of wood. *Chapter*, 3, 2–1.
- Sutcu, H. (2007). Pyrolysis of peat: Product yield and characterization. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(5), 736–741.
- Wagenaar, B., Prins, W., y van Swaaij, W. P. M. (1993). Flash pyrolysis kinetics of pine wood. *Fuel processing technology*, 36(1-3), 291–298.
- Wang, T.-J., Tsutsumi, A., Hasegawa, H., y Mineo, T. (2001). Mechanism of particle coating granulation with res process in a fluidized bed. *Powder Technology*, 118(3), 229–235.
- Wang, X., Kersten, S. R., Prins, W., y van Swaaij, W. P. (2005). Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. part 2: Experimental validation of model results. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(23), 8786–8795.
- Westerhof, R. J., Brillman, D. W., van Swaaij, W. P., y Kersten, S. R. (2009). Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: oil quality assessment

- in test units. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3), 1160–1168.
- Winchester, N., Malina, R., Staples, M. D., y Barrett, S. R. (2015). The impact of advanced biofuels on aviation emissions and operations in the us. *Energy Economics*, 49, 482–491.
- Xiong, Q., Yang, Y., Xu, F., Pan, Y., Zhang, J., Hong, K., . . . Wang, S. (2017). Overview of computational fluid dynamics simulation of reactor-scale biomass pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4), 2783–2798.
- Yang, S., Wu, M., y Wu, C. (2014). Application of biomass fast pyrolysis part i: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, 66, 162–171.
- Yilmaz, N., y Atmanli, A. (2017). Sustainable alternative fuels in aviation. *Energy*.
- Zhang, Y., y Wei, Q. (2017). Cfd simulation of bed-to-wall heat transfer in a gas-solids bubbling fluidized bed with an immersed vertical tube. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 116, 17–28.