

**PROPUESTA DEL DISEÑO CONCEPTUAL DE UN PROCESO PARA LA PIRÓLISIS  
DE BIOMASA POR MEDIO DE SIMULACIÓN**

**MANUEL ALEJANDRO BAYONA LEAL  
JUAN PABLO MARTINEZ RODRIGUEZ**

**Proyecto integral de grado para optar por el título de  
INGENIERO QUIMICO**

**Director**

**Cesar Augusto Sánchez Correa**

**Ingeniero Químico**

**Codirector**

**Juan Camilo Cely Garzón**

**Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTA D.C.**

**2021**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

---

---

---

IQ. Cesar Augusto Sánchez Correa

---

IQ. Juan Camilo Cely Garzón

---

Nombre  
Firma del Presidente Jurado

---

Nombre  
Firma del Jurado

---

Nombre  
Firma del Jurado

Bogotá D.C. Junio de 2021

## **DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD**

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

**DR. MARIO POSADA GARCÍA PEÑA**

Consejero Institucional

**DR. LUIS JAIME POSADA GARCÍA PEÑA**

Vicerrectora Académica y de investigaciones

**DRA. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN**

Vicerrector administrativo y Financiero

**DR. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO**

Secretaria General

**DR. JOSÉ LUIS MASÍAS RODRIGUEZ**

Decano Facultad de Ingeniería

**ING. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI**

Director Programa Ingeniería Química

**ING. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores de la presente investigación expresan su gratitud primeramente a la Fundación Universidad de américa por permitirles una educación de alta calidad durante su formación como ingenieros químicos, también agradecer a los profesores encargados de dirigir y asesorar el desarrollo de este proyecto.

## **DEDICATORIA**

Quiero dedicar este proyecto como símbolo del culmen de mi formación como ingeniero químico a Dios, a mi familia y a mis amigos, además de esto quiero invitar a las personas que comparten este amor por la ciencia a seguir ampliando nuestros conocimientos para asegurar un mejor mañana.

**Manuel Alejandro Bayona Leal.**

Dedico este trabajo a mis padres Paola Fernanda Rodriguez y Hernando Martinez, por el esfuerzo que realizaron en sacarme adelante, por ser mi ejemplo a seguir y por brindarme valores y sabiduría en mi formación como persona y como profesional.

Tambien dedico este proyecto a mis familiares y amigos que me acompañaron durante esta etapa.

**Juan Pablo Martinez Rodriguez.**

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterio e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	10
OBJETIVOS	13
1. TERMODINAMICA, CINETICA Y MODELOS MATEMATICOS QUE DESCRIBEN EL COMPORTAMIENTO DEL PROCESO DE PIROLISIS DE BIOMASA.	14
1.1 Contextualización acerca de la pirólisis de biomasa	14
1.1.1 <i>Pirólisis</i>	14
1.1.2 <i>Tipos de pirólisis.</i>	14
1.1.3 <i>Variables que afectan el proceso.</i>	15
1.1.4 <i>Biomasa.</i>	15
1.1.5 <i>Biomasa lignocelulósica.</i>	15
1.1.6 <i>Productos de la reacción de pirólisis.</i>	20
1.1.7 <i>Torrefacción.</i>	21
1.1.8 <i>Reactores pirolíticos.</i>	21
1.2 Mecanismos de pirólisis.	23
1.2.1 <i>Pirólisis de hemicelulosa.</i>	23
1.2.2 <i>Pirólisis de celulosa.</i>	24
1.2.3 <i>Pirólisis de lignina.</i>	26
1.3 Modelos cinéticos de reacción.	27
1.3.1 <i>Modelos de reacción sencilla.</i>	27
1.3.2 <i>Modelos de reacciones múltiples.</i>	27
1.3.3 <i>Modelos centrados en la formación de productos.</i>	28
1.3.4 <i>Modelos semi-globales de reacción.</i>	28
1.4 Modelos matemáticos.	29
1.4.1 <i>Modelo cinético de Koufopoulos (1989).</i>	29
1.4.2 <i>Metodología de solución de modelos cinéticos</i>	31
1.4.3 <i>Consideraciones sobre el modelo cinético de Koufopoulos (1989).</i>	33
1.4.4 <i>Modelo cinético de Michailos (2018).</i>	34
1.4.5 <i>Modelo cinético de Miljkovic (2019).</i>	37
1.4.6 <i>Modelo cinético de Koufopoulos (1991).</i>	39

<b>2. SELECCIÓN DE LOS CRITERIOS Y PARAMETROS PARA ESTABLECER EL PROCESO REACTIVO.</b>	43
2.1 <b>Discusión sobre el modelo cinético de Koufopoulos (1991).</b>	43
2.1.1 <i>Análisis estadístico del modelo cinético.</i>	47
2.2 <b>Modelo matemático de horno rotatorio con flujo pistón (PFR).</b>	48
2.2.1 <i>Suposiciones</i>	51
2.2.2 <i>Interpretación y planteamiento de balances de materia</i>	51
2.3 <b>Variables de operación</b>	56
2.4 <b>Resultados del balance de materia en el reactor.</b>	61
2.4.1 <i>Análisis de resultados de los balances de materia.</i>	62
2.5 <b>Propuesta conceptual del proceso reactivo.</b>	64
2.5.1 <i>Esquema del reactor.</i>	64
2.5.2 <i>Esquema del proceso.</i>	67
<b>3. EVALUACION DEL PROCESO SINTETIZADO MEDIANTE SIMULACION UTILIZANDO CRITERIOS ENERGETICOS.</b>	72
3.1 <b>Balance de energía</b>	72
3.1.1 <i>Horno rotatorio</i>	72
3.1.2 <i>Condensador</i>	77
3.2 <b>Análisis de sensibilidad.</b>	84
<b>4. CONCLUSIONES</b>	88
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	90
<b>ANEXOS</b>	97



## LISTA DE FIGURAS

	pág
<b>Figura 1</b> Esquematización de las fuentes de obtención de biomasa lignocelulósica.	17
<b>Figura 2</b> Estructura molecular de la celulosa.	18
<b>Figura 3</b> Ejemplo de los polímeros presentes en la hemicelulosa (Xileno).	18
<b>Figura 4</b> Proyección estructural de la lignina.	19
<b>Figura 5</b> Biochar.	20
<b>Figura 6</b> Reactor CFB.	22
<b>Figura 7</b> Reactor de lecho fijo.	23
<b>Figura 8</b> Mecanismo de reacción de la hemicelulosa.	24
<b>Figura 9</b> Mecanismo de reacción de la celulosa.	25
<b>Figura 10</b> Productos pirólisis de lignina.	26
<b>Figura 11</b> Secuencia de reacciones.	28
<b>Figura 12</b> Predicción del ajuste del modelo propuesto con datos experimentales.	33
<b>Figura 13</b> Esquema cinético del bagazo.	35
<b>Figura 14</b> Paralelo de comportamiento cinético.	36
<b>Figura 15</b> Gráficas Validando el ajuste del modelo propuesto a partir de datos experimentales.	38
<b>Figura 16</b> Ajuste de datos con respecto al modelo planteado.	46
<b>Figura 17</b> Correlación análisis estadístico.	47
<b>Figura 18</b> Configuración estándar de un horno rotatorio.	49
<b>Figura 19</b> Representación del horno para el modelo.	50
<b>Figura 20</b> Elemento diferencial de reactor de horno rotatorio.	52
<b>Figura 21</b> Efecto de la temperatura y el tamaño de partícula sobre la velocidad global de pirólisis	57
<b>Figura 22</b> Efecto de la presión hacia la formación de productos	59
<b>Figura 23</b> Distribución de fases en horno rotatorio a 623K.	61
<b>Figura 24</b> Distribución de productos de la pirólisis de aserrín a 623 K.	62
<b>Figura 25</b> Esquema del horno rotatorio previamente conceptualizado.	66
<b>Figura 26</b> Diagrama PFD del proceso de pirólisis isotérmica de aserrín	67
<b>Figura 27</b> Demanda energética de la unidad reactiva.	75
<b>Figura 28</b> Condensación isobárica del efluente gaseoso.	80
<b>Figura 29</b> Esquema de la simulación de la condensación del efluente gaseoso.	84
<b>Figura 30</b> Efecto de la temperatura sobre el comportamiento de los gases y volátiles como producto de la pirólisis.	86

## RESUMEN

El presente trabajo de grado realiza una propuesta de diseño conceptual de un proceso de pirólisis a partir de biomasa, para su “ejecución” se realiza una investigación dividida en tres fases, cada una complementaria y acumulativa para dar cumplimiento al desarrollo.

En principio, se recopila la información bibliográfica para determinar el estado de arte del proceso termoquímico en estudio, y realizar también la búsqueda de modelos cinéticos que fueron validados por los autores con el fin de encaminar la cinética dentro del proceso reactivo.

Se eligió el modelo cinético propuesto por Koufopoulos donde a partir de aserrín y a una temperatura de 623 K se obtienen productos en fase gaseosa (gases y volátiles) así como también en fase sólida (char), dando así paso a la determinación del reactor a utilizar y a su vez el modelo matemático que permitió establecer las ecuaciones que rigen el comportamiento de este proceso como tal. Luego del desarrollo utilizando el programa MATLAB, se determinó el uso de un horno rotatorio con medidas de longitud, diámetro y volumen de capacidad de 5.55m, 1m y 4.75m<sup>3</sup> respectivamente. La carga energética que demanda este equipo es de 7.23 x10<sup>4</sup> kilovatios.

Por último, se adecuó al proceso una fase de pretratamiento, así como una parte de separación y adecuación de productos para obtener el diseño esquematizado en su totalidad, de igual manera se realizó un análisis de sensibilidad donde se permitió observar el comportamiento del proceso en síntesis al cambiar valores de variables determinantes en la ejecución desde el punto de vista energético.

**Palabras Clave:** Pirólisis, Simulación, Horno rotatorio, Aserrín, Diseño conceptual.

## INTRODUCCIÓN

La alta demanda por parte del ser humano en el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía es una de las principales causas de problemas medioambientales, tales como emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, erosión de las tierras explotadas y contaminación de fuentes hídricas, entre otro tipo de afectación indirecta que pueda causar sobre el ecosistema.

Se ha demostrado que los residuos orgánicos son altamente aprovechables para gran cantidad de fines, tales como producción de energía, materias primas e insumos para nuevos productos sostenibles. La pirólisis de biomasa es un proceso termoquímico de descomposición en el cual a partir de la materia prima se obtienen productos sólidos y gaseosos los cuales pueden ser reincorporados a cadenas productivas o industriales. De no ser evaluada esta posibilidad, se estaría dejando de lado una alternativa viable para el aprovechamiento de biomasa.

Se evidencia escasez de herramientas para evaluar y tener en cuenta los procesos de pirólisis de biomasa para una escala industrial. Los simuladores y software disponibles no son capaces de realizar estimaciones del comportamiento de este proceso termoquímico de una manera global. Es decir, sin tener en cuenta factores tan específicos como la caracterización de la biomasa y los productos y equipos necesarios para llevar a cabo la transformación de la materia prima. Dificultando así tareas tales como la evaluación de este tipo de procesos de una forma abreviada.

Mediante la investigación bibliográfica es posible establecer la existencia de modelos que describen las reacciones de pirólisis de biomasa lignocelulósica con un buen índice de correlación entre los datos experimentales y el comportamiento estimado a través de dichos modelos matemáticos, esta descripción matemática del proceso presenta la facilidad de realizar primero la estimación del proceso reactivo y posteriormente determinar la caracterización de los productos resultantes, el potencial de esta propuesta radica en la aplicación de estos modelos mediante la simulación con la ayuda de software especializados en procesos químicos.

La metodología aplicada a la presente investigación consiste en tres fases clave, la primera es la recopilación bibliográfica acerca del proceso de pirólisis y los conceptos que lo definen para su entendimiento a partir de las bases de datos Elsevier, Google academic y Redalyc (se recomienda realizar la búsqueda en el gestor Google además de en idioma inglés, ya que fue donde se evidenció mayor cantidad de información disponible), posteriormente se realiza la estimación de los modelos

matemáticos obtenidos de la literatura y por último por medio de criterios energéticos se evalúa la operación de dicho proceso sintetizado de manera conceptual por medio del programa generado en MATLAB, y las herramientas proporcionadas por mathworks que permitieron la comprensión del lenguaje y creación del código de programación.

## **OBJETIVOS**

Objetivo General.

Proponer el diseño conceptual de un proceso para la pirólisis de biomasa por medio de simulación.

Objetivos Específicos.

1. Entender el proceso de pirólisis de biomasa de la forma termodinámica, cinética y los modelos matemáticos que describan su comportamiento.
2. Seleccionar los criterios y parámetros para establecer el proceso reactivo.
3. Evaluar el proceso sintetizado mediante simulación utilizando criterios energéticos.

# 1. TERMODINAMICA, CINETICA Y MODELOS MATEMATICOS QUE DESCRIBEN EL COMPORTAMIENTO DEL PROCESO DE PIROLISIS DE BIOMASA

En este capítulo se realiza una contextualización de manera global en cuanto a los conceptos necesarios para tener entendimiento claro del desarrollo del proyecto. En la primera sección se describe el proceso termoquímico en estudio, definición, clasificación y variables para una correcta ejecución. Luego, se hace mención del tipo de biomasa a estudiar, desprendiendo cada uno de los elementos que la componen y las diversas reacciones para determinar los productos resultantes. Por último, se presentan estudios antecedentes referentes al enfoque de esta investigación y se discute acerca de 3 modelos cinéticos en concreto (Koufopoulos, Michailos y Miljkovic).

## 1.1 Contextualización acerca de la pirólisis de biomasa

### 1.1.1 *Pirólisis*

La pirólisis es una descomposición termoquímica de la biomasa en un rango de productos útiles, ya sea en ausencia total de agentes oxidantes o con una limitada que no permite la gasificación en una medida apreciable. También forma varios pasos iniciales en la reacción de gasificación.[1]

Los resultados de este proceso comúnmente son Char, productos líquidos (Tar) y gaseosos.

Dependiendo de las condiciones de funcionamiento, los procesos de pirólisis pueden dividirse en tres subclases: Pirólisis convencional, pirólisis rápida y pirólisis Flash. [2]

### 1.1.2 *Tipos de pirólisis*

Basándose en la tasa de calentamiento, la pirólisis puede clasificarse en general como lenta y rápida. Se considera lento si el tiempo requerido para calentar el combustible a la temperatura de pirólisis es mucho más largo que el tiempo de reacción de pirólisis característico y viceversa.[3]

**Rápida:**  $t_{\text{calentamiento}} \gg t_{\text{reacción}}$

**Lenta:**  $t_{\text{calentamiento}} \ll t_{\text{reacción}}$

1.1.2.a. Pirólisis rápida. “En la pirólisis rápida, la biomasa se descompone muy rápidamente para generar principalmente vapores y aerosoles y algo de carbón y gas. Después de enfriarse y condensarse, se forma un líquido móvil homogéneo de color marrón oscuro que tiene un valor calorífico de aproximadamente la mitad de la del combustible convencional” [4].

1.1.2.b. Pirólisis lenta. Esta pirólisis se ha venido realizando desde hace muchos años, se caracteriza por ser un proceso en el que se lleva a velocidades de calentamiento muy bajas, (0.1-1 K/s) [5], y que no excede su operación a una temperatura mayor a los 400°C [3]. Por lo tanto, la materia llevada a cabo en este tipo de pirólisis se verá sometida a un tiempo de residencia mayor, permitiéndole adecuarse a una mayor producción de biochar a comparación de productos líquidos, los rendimientos porcentuales son de 30-40 y 25-30 respectivamente [6].

### 1.1.3 *Variables que afectan el proceso*

Las principales variables que se deben tener en cuenta a la hora de un diseño de pirólisis para que este no se vea afectado, ni los productos emergentes de este proceso se mencionan a continuación [7].

- Tasas de calentamiento muy altas y tasas de transferencia de calor muy altas a la interfaz de reacción de las partículas de biomasa.
- La temperatura de reacción de pirólisis cuidadosamente controlada de alrededor de 500°C para maximizar el rendimiento líquido de la mayoría de la biomasa.
- Los cortos tiempos de residencia de los vapores calientes. típicamente menos de 2 segundos, lo que conlleva a minimizar las reacciones secundarias.
- Rápida remoción del char del producto para minimizar el agrietamiento de los vapores.
- Rápido enfriamiento de los vapores de la pirólisis para dar el producto bio-aceite.

### 1.1.4 *Biomasa*

“La biomasa puede definirse en general como cualquier material de hidrocarburos que consiste principalmente en carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. El azufre también está presente en menores proporciones. Algunos tipos de biomasa también llevan proporciones significativas de

especies inorgánicas. La concentración de la ceniza que surge de estos cambios inorgánicos es de menos del 1% en las maderas blandas al 15% en la biomasa herbácea y residuos agrícolas.” [8]

La biomasa se refiere a cualquier material orgánico derivado de plantas que usan la luz solar para crecer. Cuando se queman, la energía almacenada en la biomasa se libera para producir calor o la electricidad [9].

“Las fuentes de biomasa incluyen diversos materiales naturales y derivados, como especies leñosas y herbáceas, desechos de madera, bagazo, residuos agrícolas e industriales, papel de desecho, residuos municipales residuos sólidos, aserrín, biosólidos, hierba, residuos de la elaboración de alimentos, residuos animales, plantas acuáticas y algas, etc.” [10].

Diversos estudios e investigaciones referentes al uso de esta nueva materia prima como fuente primaria en procesos termoquímicos apoyados de herramientas de simulación se han venido realizado a lo largo de los últimos años, la Tabla 1 recolecta algunas de estas investigaciones.

**Tabla 1**

*Cuadro de estudios de simulación de biomasa.*

	Nombre	Autores	Descripción	Referencia
1	Pyrolysis of municipal green waste: A modelling, simulation, and experimental analysis.	Mohammed J. Kabir, Ashfaque Ahmed Chowdhury and Mohammad G. Rasul	Proceso de pirólisis a partir de residuos verdes, donde realizan una simulación y un análisis experimental para validar su ajuste. Para el desarrollo de la simulación utilizan el método de cuatro segmentos de estado estacionario.	[11]
2	Overview of computational fluid dynamics simulation of reactor-scale biomass pyrolysis.	Qingang Xiong, Yang Yang, Fei Xu, Yaoyu Pan, Jingchao Zhang Kun Hong, Giulio Lorenzini and Shurong Wang	Ilustran mediante una herramienta de simulación de dinámica de fluidos computacional (CFD) el comportamiento y formación de la biomasa en los diferentes productos descritos por la cinética en un pirolizador.	[12]
3	A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus.	Jens F. Peters, Scott W. Banks, Anthony V. Bridgwater, Javier Dufour	Presentan un novedoso y detallado modelo cinético con más de 149 reacciones, describiendo la descomposición de todos los componentes lignocelulósicos. Con una fácil adaptación de implementarse al simulador Aspen Plus con el fin de determinar rendimientos de los productos.	[13]

**Nota.** La tabla 1 muestra de manera breve los estudios previos a partir de los cuales se planteó la presente investigación.

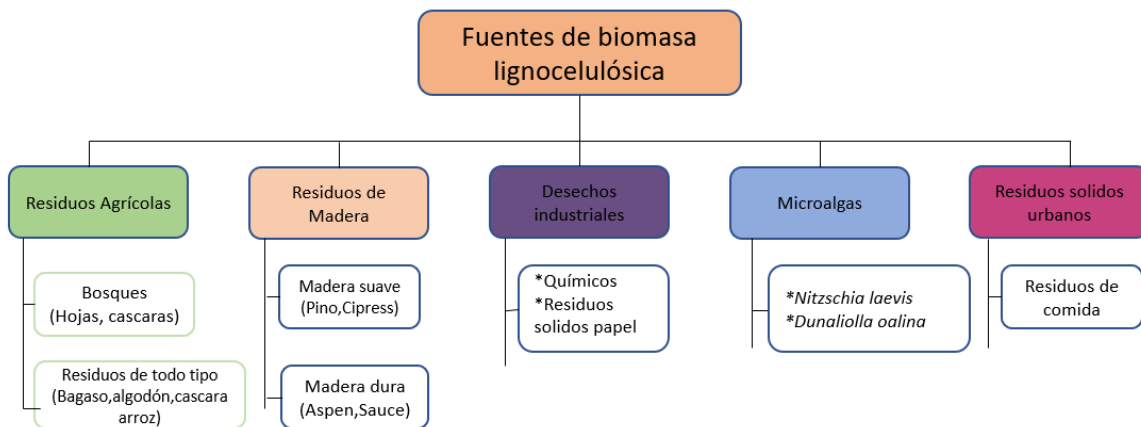


### 1.1.5. Biomasa lignocelulósica

Es la biomasa más abundante y disponible compuesta principalmente de paredes celulares vegetales, ya que en ella se encuentran mayoritariamente componentes como la lignina, hemicelulosa y celulosa. Lo que permiten obtener una estructura sólida y fuerte, esta biomasa tiene un porcentaje de ceniza que es determinante a la hora utilizar esta biomasa como materia prima. El porcentaje de estos compuestos presentes en la biomasa pueden verse variados acorde con la naturaleza de la biomasa, la obtención de biomasa lignocelulósica se puede ver presente en varios sectores ilustrados en la figura 1.

**Figura 1**

*Esquematzación de las fuentes de obtención de biomasa lignocelulósica.*

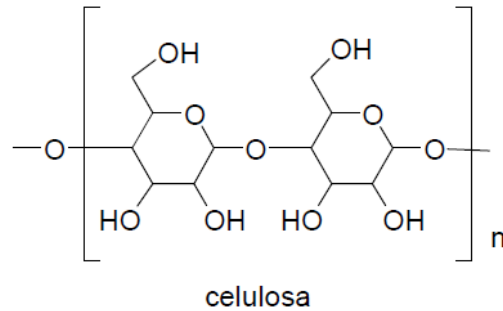


**Nota.** Este esquema permite ver la variedad de fuentes en donde se la biomasa lignocelulósica puede ser tomada en cuenta. Tomado de: S.F, Lignocellulosic Biomass: A sustainable Bioenergy Source for future, 25 Dec 2017, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/5b2jTSd> [8 Oct 2020 ].

1.1.5.a. Celulosa. Es el polímero más abundante de la biosfera, su estructura Figura 2 se forma por la unión de moléculas D-glucosa a través de enlaces 1-4 glucosídicos. Posee dos estructuras una cristalina o nativa, caracterizada por un alto grado de cristalinidad u ordenamiento y de polimerización. Por lo cual, es insoluble, amorfa y modificada, permitiéndola ser soluble y con un grado de cristalinidad y polimerización menor [14].

**Figura 2**

*Estructura molecular de la celulosa.*

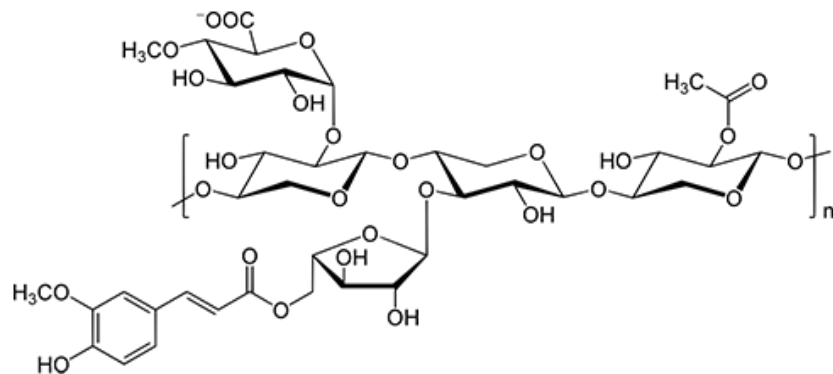


**Nota.** Representa una proyección de la estructura de la celulosa. Tomado de: A.S, Tecnología de la celulosa. La industria papelera, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/Eb4EeXz> [15 May 2021]

1.1.5.b. Hemicelulosa. Estructura similar a la celulosa en cuanto a su cadena, varía en que es una cadena corta y presenta una estructura amorfa y ramificada tal como se puede apreciar en la figura 3. En la hemicelulosa se encuentran monosacáridos como hexosas, pentosas, ácidos urónicos y grupos acetilo en su estructura. [15].

**Figura 3**

*Ejemplo de los polímeros presentes en la hemicelulosa (Xilano).*

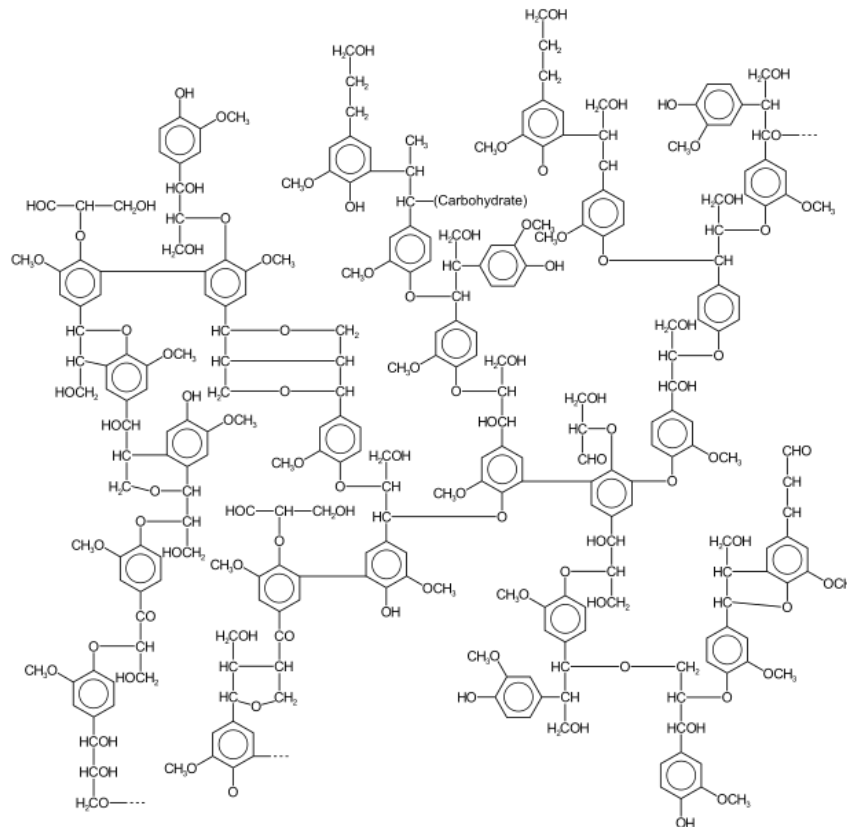


**Nota.** Representa un ejemplo de una proyección de Haworth de la estructura de la hemicelulosa mediante la estructura del Xilano. Tomado de: Alternatve fuels from biomass sources, hemicellulose [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/Eb4Rugb> [15 May 2021]

1.1.5.c. Lignina. Polímero que a diferencia de la celulosa y hemicelulosa tiene en su estructura una matriz aromática (figura 4), lo que le permite ser una pared celular más fuerte y rígida. Es un amorfo compuesto de tres unidades básicas (p-coumaril, coniferilo y sinapilo) que son unidas mediante enlaces carbono-carbono, éster y éter, este último es el que más se encuentra presente en la molécula [15].

**Figura 4**

*Proyección estructural de la lignina.*



**Nota.** La figura 4 representa un ejemplo de una proyección estructural de la lignina. Tomado de: *Alternative fuels from biomass sources, Lignin* [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/Qb4Tfhj> [15 May 2021]

### 1.1.6 *Productos de la reacción de pirólisis*

1.1.6.a. Char. El char, aunque es un residuo de carbono de pirólisis o desvolatilización, no es carbón puro; tampoco es el carbono fijo de la biomasa. Conocido como carbón pirolítico, contiene algunos compuestos volátiles y cenizas además del carbono fijo. El char de biomasa es muy reactivo. Es muy poroso y no se prensa [3].

1.1.6.b. Biochar. El biochar Figura 5, es el producto sólido de la pirólisis de la biomasa. Esto proporciona una alternativa a la quema completa de productos agrícolas o residuos forestales que liberan el carbono a la atmósfera. Este producto puede retener una parte de ese carbono en forma sólida estable en el suelo durante cientos de años [3].

**Figura 5**

*Biochar*



*Nota.* Presentación comercial del Biochar Tomado de: P.G, Biochar a “Baterry” for soil, livestock, 24 Ago 2018, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/gb3N5cb> [20 May 2021].

Algunos de los principales usos de este producto son: La remediación y mejora de suelos en donde son altamente contaminados por metales pesados en el suelo, el biochar mediante el proceso de adsorción permite la remoción de dichos metales mediante el uso de atracciones electrostáticas. Además, tiene como uso complementario “la retención de carbono” la cual consiste en mitigar emisiones de dióxido de carbono presentes en el suelo debido a que el biochar contiene resistencia a la biodegradación por su alto contenido aromático y su estructura condensada [16].

Otro uso del biochar es el de aditivo para el compostaje de residuos sólidos donde estudios confirman [17], que el biochar incrementa positivamente el compostaje debido a que genera un hábitat óptimo de crecimiento para los microorganismos y por consiguiente enriquecer la diversidad microbiana en este. Por último, el Biochar se usa para la descontaminación de aguas residuales ya que se ha comprobado la acción positiva en cuanto a la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, mediante adsorción [17].

1.1.6.c. Tar. El tar o bio-aceite es el condensado de los vapores resultantes de la reacción de pirólisis. “es un complejo oxigenado compuesto de agua, compuestos solubles en agua, como ácidos, ésteres, etc., y compuestos insolubles en agua, normalmente llamados lignina pirolítica porque provienen de la fracción de lignina de la biomasa. La composición elemental del bio-aceite es similar al de la biomasa madre, y como tal, a veces se le llama "materia vegetal líquida".

“Debido a su alto contenido de oxígeno, el valor calorífico (Btu por galón) de bio-aceite es menor que el combustible fósil, típicamente sólo la mitad del valor calorífico de los fósiles crudo como el combustible pesado. Sin embargo, contiene menos nitrógeno y sólo algunas trazas de metales o azufre” [18].

#### 1.1.7 *Torrefacción*

La torrefacción de biomasa es un proceso termoquímico últimamente usado como pretratamiento al cual se lleva la biomasa a una temperatura entre los (200-300) °C, bajo una atmosfera inerte ausente de oxígeno [19]. Durante este proceso de torrefacción, se remueven compuestos como el agua y algunos componentes volátiles. Este último, por medio de la despolimerización de largas cadenas de polisacáridos presente en la biomasa [20]. El producto final denominado como biomasa torreficada, es un material sólido con un alto valor calorífico y seco, similar al carbón.

#### 1.1.8 *Reactores pirolíticos*

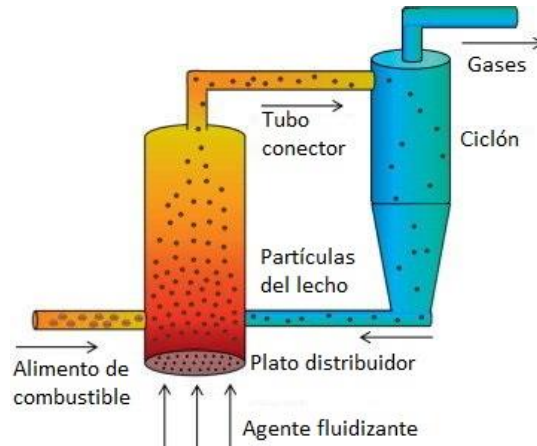
Para la pirólisis existen diversos equipos, son conocidos mayoritariamente como pirolizadores, en los cuales el proceso termoquímico es llevado a cabo. Lo que los diferencia entre si a otros equipos, son sus características de diseño para: su modo de operación específico, el tipo de biomasa, el producto que se desea obtener en mayor cantidad e incluso la presentación y tamaño en el que la

biomasa se va a tratar. Estos son factores determinantes a la hora de elegir equipo para la pirólisis. A continuación, se mencionan algunos reactores utilizados ampliamente para este proceso.

1.1.8.a Reactor de lecho fluidizado con circulación (CFB). Este reactor (Figura 6), funciona bajo la modalidad de fluidización bien sea a través de un gas o un líquido. El fluido es suministrado a altas velocidades de manera que cuando la biomasa ingrese al reactor estas sean suspendidas y por consiguiente la reacción se efectúe, la biomasa que ingresa al reactor puede venir acompañada de catalizadores o arena inerte con el fin de facilitar el proceso cinético [21].

**Figura 6**

*Reactor CFB.*



**Nota.** Esquema general de un reactor de lecho fluidizado con circulación. Tomado y adaptado de: F.C, Circulating fluidized bed combustor simulation in ANSYS fluent contents, 1 Sep 2019, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/RnHyTvT>. [5 Oct 2020].

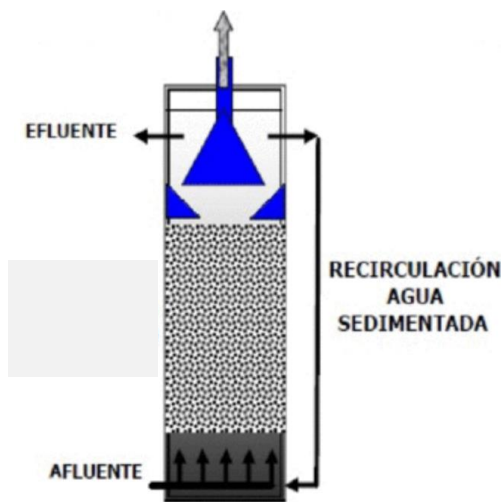
Adherido al reactor se encuentra presente un ciclón, esto con el fin de mantener circulando el material constantemente a manera de bucle, el funcionamiento de este reactor permite tener mezcla uniforme de toda la unidad y a su vez un buen control en la temperatura, una ventaja de este reactor es la buena separación de productos de fase sólida y gaseosa [3].

1.1.8.b Reactor de lecho fijo. Fue el primer reactor (Figura 7) diseñado para realizar pirólisis de madera, utilizado ampliamente en la época preindustrial para obtener carbón, producto que se obtiene debido a la baja velocidad de calentamiento [3]. Su estructura es muy sencilla, opera

principalmente por lotes y es muy común fijar un catalizador dentro del lecho ya que este reactor es usado en su mayor parte para reacciones catalíticas heterogéneas [22].

**Figura 7**

*Reactor de lecho fijo*



**Nota.** Estructura de un reactor de lecho fijo. Tomado de: G.O, Condiciones de diseño de un reactor de pirólisis a escala laboratorio para la obtención de biocarbón a partir de (ROS). Marzo 2015, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/snHNT3J>. [10 Oct 2020].

## 1.2 Mecanismos de pirólisis

Para comprender cómo se lleva a cabo el proceso de pirólisis de biomasa, es necesario profundizar acerca de los mecanismos de reacción de sus componentes que conforman mayoritariamente la biomasa lignocelulósica.

### 1.2.1 *Pirólisis de hemicelulosa*

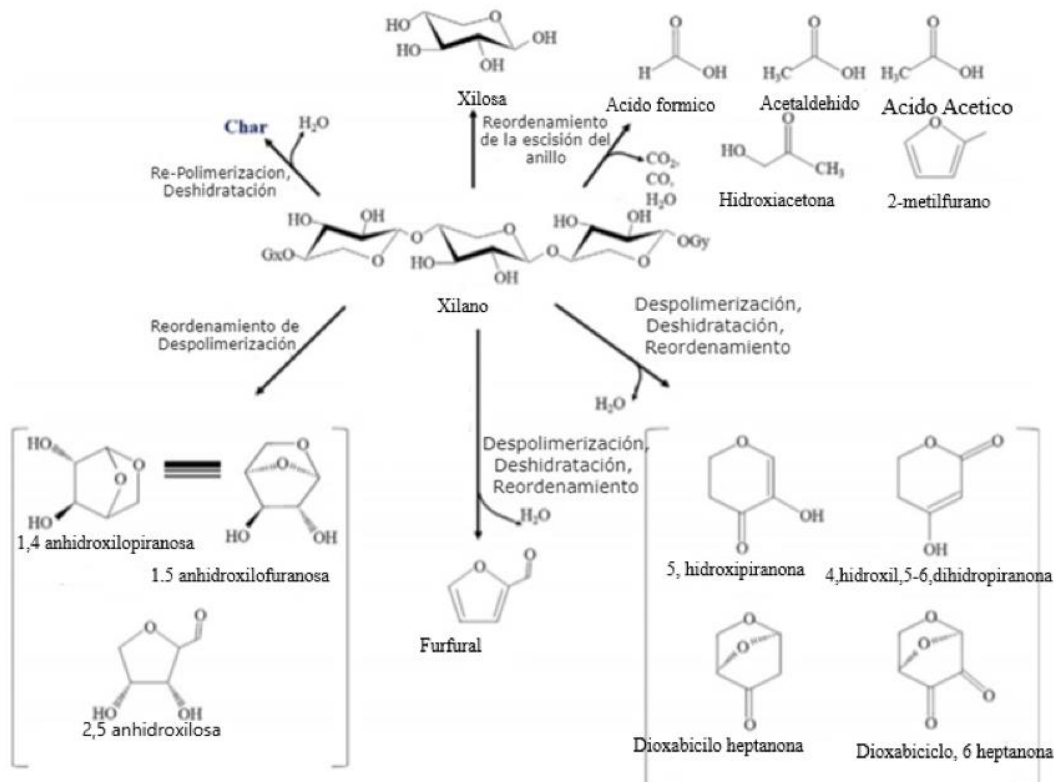
El estudio de este mecanismo de reacción (Figura 8) es el más complejo debido a la estructura que conforma la hemicelulosa. La hemicelulosa es un polímero de estructura compleja, compuesto en su mayoría por las pentosas xilosa y arabinosa, y las hexosas manosa, galactosa y glucosa [23].

Para mayor simplicidad de los estudios de este mecanismo de reacción, en la literatura reportada se basa en el xilano por su similitud con la hemicelulosa.

La reacción en cuestión ocurre en un rango de 220 a 315°C. Los productos de la descomposición del xilano son: ácido acético, furfural, 1-hidroxi-2- propanona, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O [23].

**Figura 8**

*Mecanismo de reacción de la hemicelulosa*



**Nota.** Esquema ilustrando la descomposición de la molécula de xilano a sus diferentes grupos funcionales por medio de reacciones paralelas Tomado de: V.D, Pyrolysis of biomass, 2019, [En línea]. Disponible: 10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9 [20 May 2021].

### 1.2.2 Pirólisis de celulosa

La descomposición térmica de la celulosa (Figura 9) se lleva a cabo en un rango de temperaturas de 315 a 400°C [23]. El mecanismo que sugiere Lin consta de una despolimerización inicial hasta oligosacáridos, posteriormente se descompone en anhidro-monosacáridos. El primer producto resultante de este rompimiento de cadenas es levoglucosano (LGA). Llegados a este punto puede

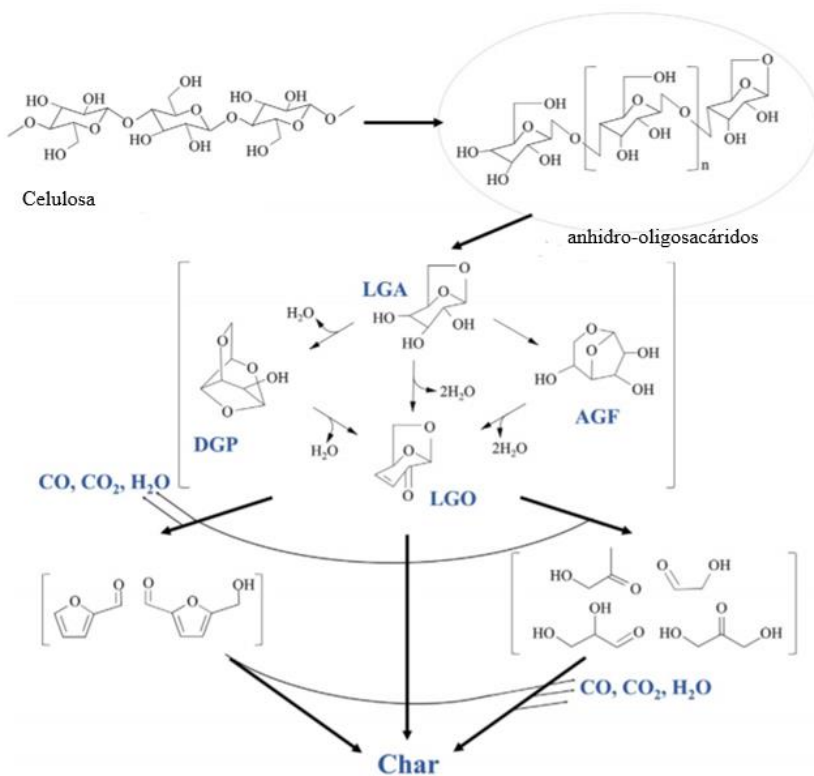


sucedir una reacción de deshidratación e isomerización que da lugar a 1,2:3,6-dianhidro-a-D-glucopiranososa (DGP), levoglucosenona (LGO) y 1,6-anhidro-b-D-glucofuranosa (AGF).

Estos azúcares anhidridos pueden reaccionar más adelante para formar furanos por medio de reacciones de deshidratación, también es posible que se produzca hidroxiacetona, glicolaldehidos o gliceraldehidos por medio de reacciones de fragmentación y condensación. Se produce CO y CO<sub>2</sub> como resultado de una descarboxilación, finalmente ocurre una reacción de polimerización que da lugar al char o carbón [23].

**Figura 9**

*Mecanismo de reacción de la celulosa.*



**Nota.** Esquema ilustrando la descomposición de la molécula LGA a sus diferentes grupos funcionales por medio de reacciones paralelas. Tomado de: V.D, Pyrolysis of biomass, 2019, [En línea]. Disponible: 10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9 [20 May 2021].

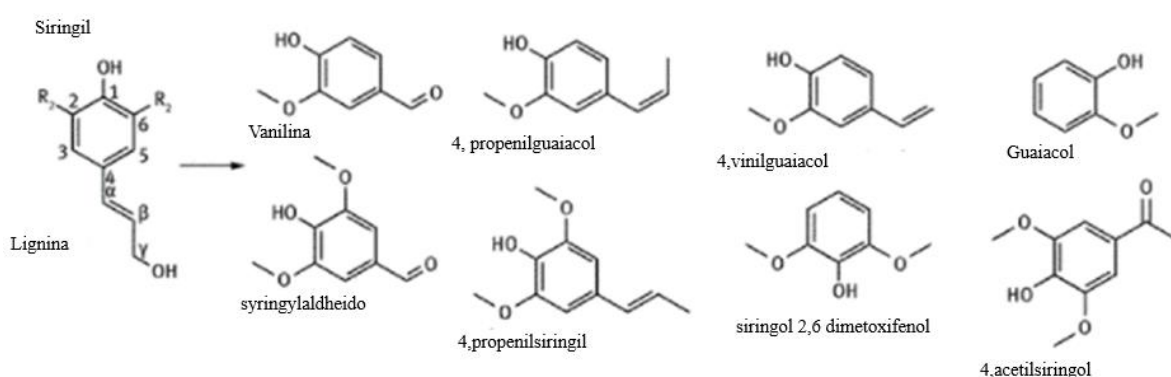
### 1.2.3 Pirólisis de lignina

El mecanismo de pirólisis de lignina es el más complejo, este mecanismo se puede separar por etapas dependiendo el rango de temperaturas al que ocurre la pirólisis. Los principales productos volátiles de las ligninas G (Figura 10) en la etapa primaria (200-400°C) incluyen el alcohol coniferílico, el aldehído coniferílico, el isoeugenol, el guayacol 4-vinílico, vainillina, acetovanillona y alcohol dihidroconiferílico [24].

Cuando la temperatura de pirólisis se eleva de 400°C a 450°C, se producen reacciones de pirólisis secundarias y los guayacoles/siringoles se transforman rápidamente en catecoles/pirogalos y o-cresoles/ xilenoles junto con fenoles. A temperaturas >700°C se produce la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Los compuestos como los fenoles y los o-cresoles, que son estables a altas temperaturas junto con los HAP, también se ha evidenciado que a 400-450°C se producen las reacciones relacionadas con el grupo metoxilo, mientras que en el rango de temperaturas de 550-600°C la descomposición implica la gasificación de los catecoles [24].

**Figura 10**

*Productos pirólisis de lignina.*



**Nota.** Estructura química de productos provenientes de la pirólisis de lignina. Tomado de: W.S, L.Z, Pyrolysis of biomass 2017, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/2nW1wBU> [20 May 2021].

### 1.3 Modelos cinéticos de reacción

Lograr acoplar un solo modelo cinético en el cual contemple el comportamiento de la biomasa cuando se somete al proceso de pirólisis y que este mismo pueda ser utilizado para la diversidad de biomasa de una manera global no ha logrado establecerse. Sin embargo, diferentes autores [25] se han dado a la tarea de hallar un modelo cinético. a continuación, se describen las características de los modelos existentes (Figura 11), utilizados para predecir el comportamiento de la biomasa dentro del proceso.

#### 1.3.1 Modelos de reacción sencilla

- Utilizan una reacción de un paso y una energía de activación.
- Requieren inicialmente una masa final de carbonizado.
- Se emplean para la descripción de la velocidad de reacción de la celulosa.
- Buen ajuste experimental a equipos como las termogravimétricas.
- No permiten la predicción del comportamiento de generación de los productos en función de la temperatura.

#### 1.3.2 Modelos de reacciones múltiples

- Consideran dos reacciones básicas, de carácter paralelo y competitivo.
- Deshidratación.
- Despolimerización.

### 1.3.3 Modelos centrados en la formación de productos

- Se asumen reacciones competitivas separadas para describir la formación y distribución de productos.
- No consideran la composición química de la biomasa.
- La predicción se realiza en función de las variables de proceso (incremento de la temperatura y tasa de calentamiento).

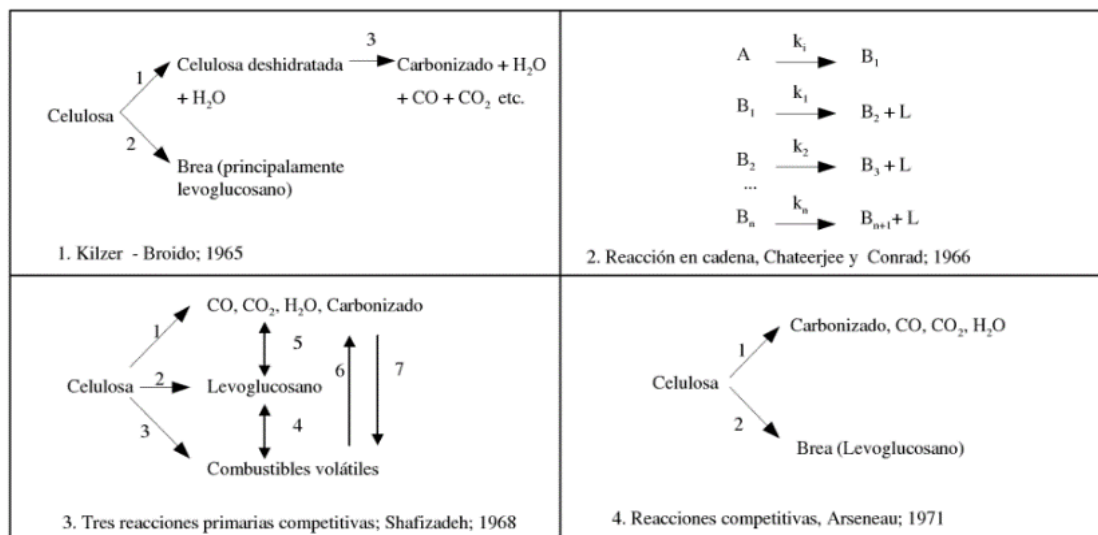
### 1.3.4 Modelos semi-globales de reacción

- Se asume que ocurren tres reacciones independientes y paralelas de los componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina).

Las tres reacciones hacen uso de un solo modelo cinético para la formación de (gases, condensados y sólidos).

**Figura 11**

*Secuencia de reacciones.*



**Nota.** Representación de ordenamiento de reacciones propuestos por diferentes autores. Tomado de: A.G, pirólisis de biomasa, cusco de palma. 2009, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/GnW0Vvx>. [20 May 2021].

## 1.4 Modelos matemáticos

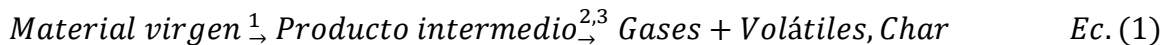
Con el fin de establecer de manera numérica el comportamiento de la pirólisis de un tipo específico de biomasa en un reactor determinado, se presentan modelos cinéticos y matemáticos para el proceso. Estos modelos deben estar soportados en balances de materia y energía para que la correlación entre los parámetros establecidos por cada modelo sea consistente.

A continuación, se presentan algunos de los modelos contemplados para la solución de esta problemática.

### 1.4.1 Modelo cinético de Koufopoulos (1989)

“El modelo proporciona una reacción inicial (Ec.1) que describe los resultados globales de las reacciones que prevalecen a temperaturas de pirólisis más bajas (por debajo de 473 K) y que resultan en la transformación y modificación del material. Esta primera etapa se considera de orden cero y en este modelo no está asociada a ninguna pérdida de peso. La pérdida de peso durante el proceso debe ser considerada para tiempos de operación largos, por lo tanto, para el caso particular de este artículo no se tiene en cuenta.

Ecuación 1



*Nota.* La numeración indica el orden en el que se llevan a cabo las reacciones

El intermedio formado se descompone a través de dos reacciones competitivas, a carbón (reacción 3) y a productos gaseosos/volátiles (reacción 2). Estas dos son las principales reacciones de pirólisis. Se supone que las tres reacciones siguen la ley de Arrhenius (Ec. 2). Este modelo es relativamente sencillo y puede predecir el rendimiento final del carbón en diferentes condiciones de calentamiento.

Ecuación 2

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad \text{Ec. (2)}$$

Las ecuaciones diferenciales (Ec. 3 – Ec. 5) que definen el comportamiento de las especies involucradas en el proceso de pirólisis de biomasa de manera general son presentadas a continuación.” [26].

Ecuación 3

$$\frac{dB}{dt} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad Ec. (3)$$

Ecuación 4

$$\frac{dB^+}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (B^+)^{n_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3} \quad Ec. (4)$$

Ecuación 5

$$\frac{dC}{dt} = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3} \quad Ec. (5)$$

Donde:

$$\frac{dB}{dt} = \text{Variación de la fracción de biomasa} \quad \left[ \frac{kg_B}{kg_{totales} \text{ seg}} \right]$$

$$\frac{dB^+}{dt} = \text{Variación de la fracción de producto intermedio} \quad \left[ \frac{kg_{B^+}}{kg_{totales} \text{ seg}} \right]$$

$$\frac{dC}{dt} = \text{Variación de la fracción de char} \quad \left[ \frac{kg_C}{kg_{totales} \text{ seg}} \right]$$

$$A_i = \text{Factor pre-exponencial de la reacción (i)} \quad \left[ \frac{1}{\text{seg}} \right]$$

$$E_i = \text{Energía de activación de la reacción (i)} \quad \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$$

$$R = \text{Constante universal de los gases ideales} \quad \left[ \frac{kJ}{mol \text{ K}} \right]$$

$$T = \text{Temperatura de pirólisis} \quad [K]$$

### 1.4.2 Metodología de solución de modelos cinéticos

Como se evidencia anteriormente, el modelo cinético de reacción presentado anteriormente por medio de ecuaciones diferenciales describen el comportamiento de la biomasa en función del tiempo a temperatura constante, para la solución de cada uno de los casos anteriores se propone el método de integración de Euler para conocer la concentración de las especies por unidad de tiempo como se muestra a continuación como ejemplo para el caso de Koufopoulos et al (1989) [26]:

Ecuación 3

$$\frac{dB}{dt} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad \text{Ec. (3)}$$

Ecuación 4

$$\frac{dB^+}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (B^+)^{n_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3} \quad \text{Ec. (4)}$$

Ecuación 5

$$\frac{dC}{dt} = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3} \quad \text{Ec. (5)}$$

Condiciones iniciales expresadas en la ecuación (Ec. 6)

Ecuación 6

$$B = 1, B^+ = C = 0 \text{ cuando } t = 0 \quad \text{Ec. (6)}$$

Ecuación de fracción residual (Ec. 7)

Ecuación 7

$$W = B + B^+ + C \quad \text{Ec. (7)}$$

Derivando Ec.7 con respecto al tiempo, se obtiene

$$\frac{dW}{dT} = \frac{dB}{dt} + \frac{dB^+}{dt} + \frac{dC}{dt}$$

Reemplazando cada una de las ecuaciones diferenciales por sus respectivas expresiones.

$$\frac{dW}{dt} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (B^+)^{n_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3} + A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3}$$

Tras operar la expresión que describe la fracción de masa residual se obtiene la Ec. 8:

Ecuación 8

$$\frac{dW}{dt} = -A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (B^+)^{n_2} \quad \text{Ec. (8)}$$

Aplicando el método de integración de Euler Ec.9.

Ecuación 9

$$W_{t+1} = W_t + \Delta h \left( \frac{dW}{dt} \right) \quad \text{Ec. (9)}$$

Al reemplazar Ec.8 en Ec.9, se obtiene:

Ecuación 9

$$W_{t+1} = W_t + \Delta h \left( -A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (B^+)^{n_2} \right) \quad \text{Ec. (9)}$$

Lo que el autor sugiere en cuanto a conocer el comportamiento de la fracción residual en cada momento de la pirólisis, es necesario calcular la fracción de producto intermedio. Para obtener este valor es necesario integrar su expresión cinética. Nuevamente se hace uso del método de integración de Euler, con la salvedad de que se va a integrar la fracción de biomasa, correspondiente a la Ec. 10 ilustrada a continuación.

Ecuación 10

$$B^+_{t+1} = B^+_t + \Delta h \left( \frac{dB^+}{dt} \right) \quad \text{Ec. (10)}$$

Reemplazando la Ec.4 en Ec.10

Ecuación 10



$$B^+_{t+1} = B^+_t + \Delta h \left( A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (B^+)^{n_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (B^+)^{n_3} \right)$$

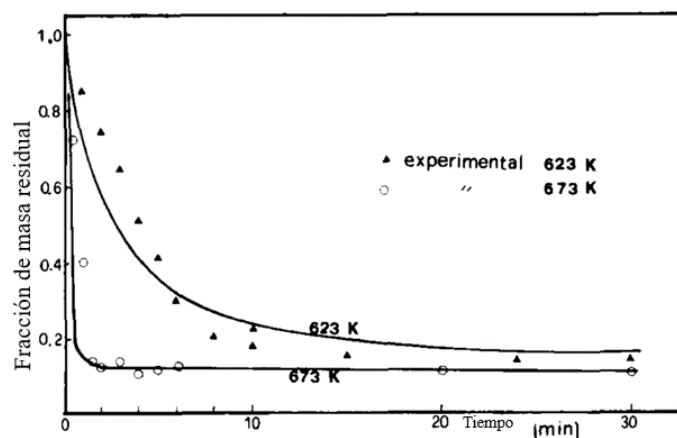
La metodología general de solución sugiere hallar la expresión que describe el comportamiento de la masa residual del proceso de pirólisis en el tiempo y esta a su vez viene relacionada con el comportamiento de productos y reactivos en función del tiempo, si se conoce la tendencia de las especies involucradas en el proceso reactivo es posible determinar el comportamiento y el rendimiento de la pirólisis como se mostró anteriormente.

### 1.4.3 Consideraciones sobre el modelo cinético de Koufopoulos (1989)

Con base en la figura 12 es propuesto un algoritmo de solución para el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales establecidas por Koufopoulos et al en 1989 [26], teniendo en cuenta que los órdenes de reacción  $n_2=n_3=1.0$ , los resultados para la fracción residual tal como se propone en este modelo, según la bibliografía son reportados y discutidos a continuación.

**Figura 12**

*Predicción del ajuste del modelo propuesto con datos experimentales.*



**Nota.** Se puede observar que para ambas temperaturas (623-673 K) la conversión final estimada por el modelo se estima de manera correcta con un 90 y 99% de exactitud respectivamente para cada rango de temperatura. Tomado de: C.A.K. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. 1989, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/rnW7fZG> [1 Feb 2021].

La desviación de los datos experimentales con el modelo para la temperatura de 623K se puede atribuir a la presencia de fenómenos de transferencia de calor y a la metodología experimental [26], haciendo claridad de que este modelo no considera el calentamiento de las partículas al interior del reactor.

Por lo tanto y en conclusión si se desea estudiar la pirólisis isotérmica, este modelo permite predicciones de mucha exactitud a la temperatura de 673K, sin embargo, resulta difícil considerar el diseño de un proceso de pirólisis el cual contemple por separado los compuestos que participan como materia prima, debido a que supone cálculos adicionales y como se trata de parámetros cinéticos diferentes dependiendo de si es lignina o celulosa, el dimensionamiento del equipo difiere, al igual que las variables respuesta que se obtengan si se resuelve el método para cada uno de los compuestos.

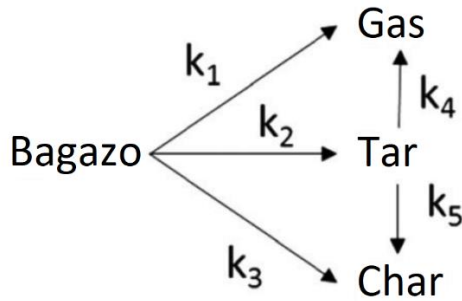
#### 1.4.4 *Modelo cinético de Michailos (2018)*

El artículo “Kinetic modelling and dynamic sensitivity analysis of a fast pyrolysis fluidised bed reactor for bagasse exploitation” [27] tiene como objetivo diseñar un reactor de pirólisis que funciona bajo el principio de lecho fluidizado. es decir, dentro de este estarán presentes las fases: burbujeante y de emulsión, dentro de las cuales ocurrirán las reacciones del sistema homogéneas y heterogéneas respectivamente, dentro de estas fases se encontrarán los productos que obedezcan a la cinética determinada en este estudio.

La materia prima utilizada en el estudio es el bagazo de la caña de azúcar, por ser uno de los residuos lignocelulósicos más sostenibles y el principal residuo agroindustrial producto de la alta presencia de la industria azucarera a nivel mundial [28], a continuación, se muestra en la figura 13 el modelo cinético del bagazo.

**Figura 13**

*Esquema cinético del bagazo*



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

$$\frac{dG}{dt} = k_1B + k_4Ta$$

$$\frac{dT_a}{dt} = k_2B - (k_4 + k_5)Ta$$

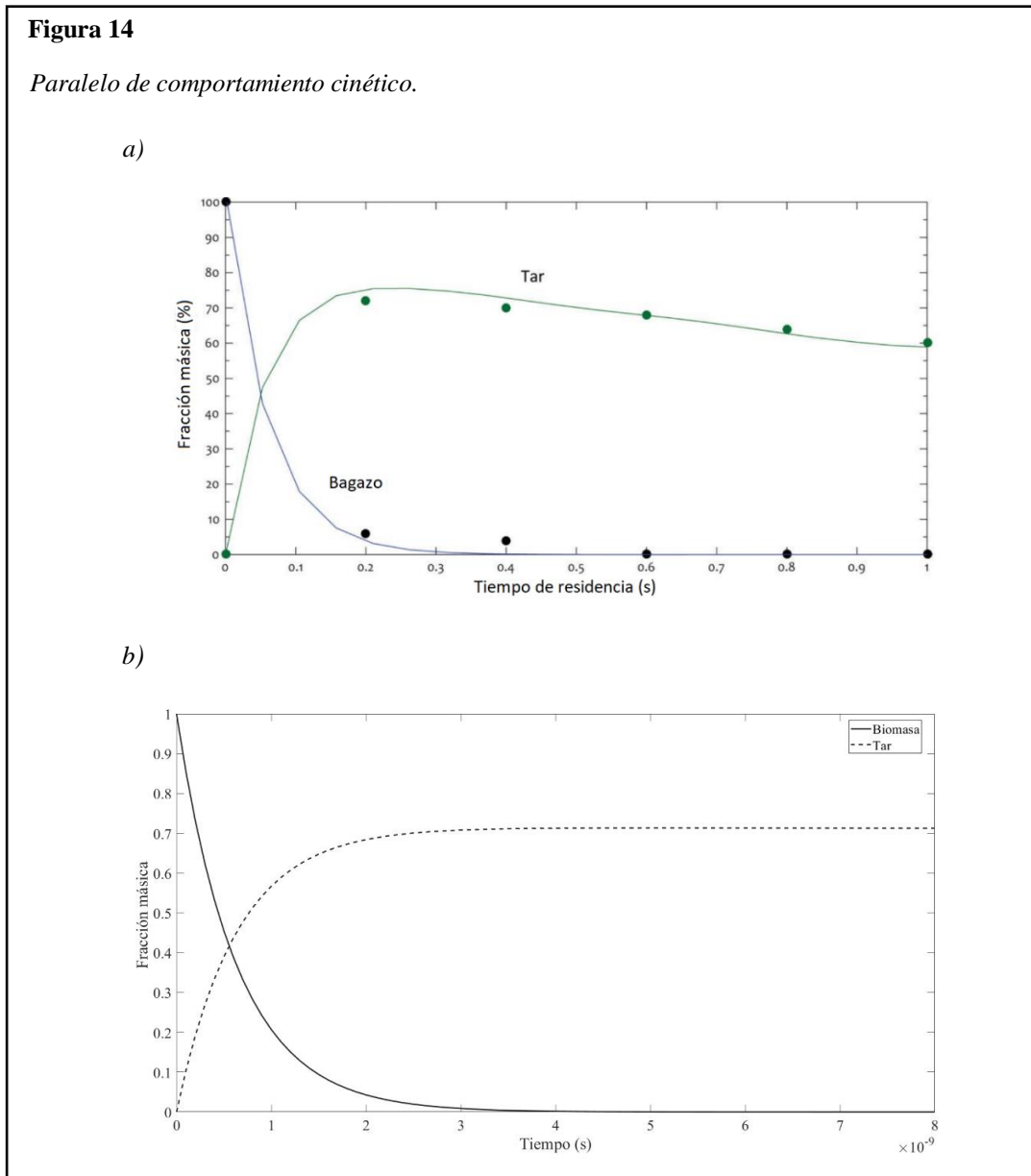
$$\frac{dC}{dt} = k_3B + k_5Ta$$

**Nota.** Modelo cinético para la pirólisis a partir de bagazo de caña, con sus respectivas tasas de aparición y desaparición de los componentes involucrados. Tomado de: S. Michailos, Kinetic modelling and dynamic sensitivity analysis of a fast pyrolysis fluidised bed reactor for bagasse exploitation. 2018, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/znW6eY5> [1 Feb 2021].

Este modelo considera la descomposición del bagazo por medio de tres reacciones competitivas, posteriormente el tar se descompone en gas y char a través de dos reacciones simultáneas. Las constantes de velocidad utilizadas en este modelo son basadas en el modelo de Arrhenius, los factores de frecuencia y las energías de activación de cada una de las constantes se pueden encontrar en el artículo. En el estudio, con el fin de obtener la máxima cantidad de producto (tar) realizan un análisis de sensibilidad dinámica en donde se obtienen los factores de la ecuación de Arrhenius para cada una de las constantes de velocidad que obedezcan a un incremento al máximo de este producto. En la investigación de este proyecto el desarrollo no estuvo al alcance del

conocimiento de los investigadores, lo cual no permitía corroborar la información que en este artículo se muestra.

Los investigadores del presente proyecto replicaron (Figura 14) la distribución de los productos que en el artículo mencionan con un buen ajuste que se tiene del modelo con respecto a los datos experimentales utilizados por el autor.



**Nota.** Comparación de comportamiento de la fracción másica del producto Tar con respecto al tiempo. Donde a) modelo Michailos y b) elaboración propia del modelo. Tomado de: S. Michailos, Kinetic modelling and dynamic sensitivity analysis of a fast pyrolysis fluidized bed reactor for bagasse exploitation. 2018, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/znW6eY5> [1 Feb 2021].

Como se puede observar, las dos gráficas parecen ser iguales, sin embargo, no tienen el mismo comportamiento. El modelo cinético para esta investigación específica, establece que la biomasa forma en primera instancia los tres productos (Char, Gas y Tar), pero el Tar asimismo produce Char y Gas, esa tendencia es descrita y se puede ver con la reducción de la curva que presenta un leve deceso debido a la formación de los otros productos (Figura 14.a).

La tendencia de la gráfica replicada por los investigadores Figura 14.b arroja comportamiento asintótico del producto tar después de alcanzar su rendimiento máximo que es según la cinética al cabo de los 0.4-0.5 segundos, de esta manera no obedecería al modelo cinético planteado y por consiguiente no se puede ser utilizado ya que no se llegaron a los mismos resultados de manera gráfica, en el Anexo se encuentra el código de MATLAB utilizado para la validación de la cinética.

#### 1.4.5 *Modelo cinético de Miljkovic (2019)*

“Modelling for pyrolysis of solid biomass” [29], artículo de este autor en donde realiza el modelamiento del proceso de pirólisis y este a su vez comprueba su ajuste del modelo con pruebas experimentales. la biomasa utilizada como materia prima en este documento es la madera.

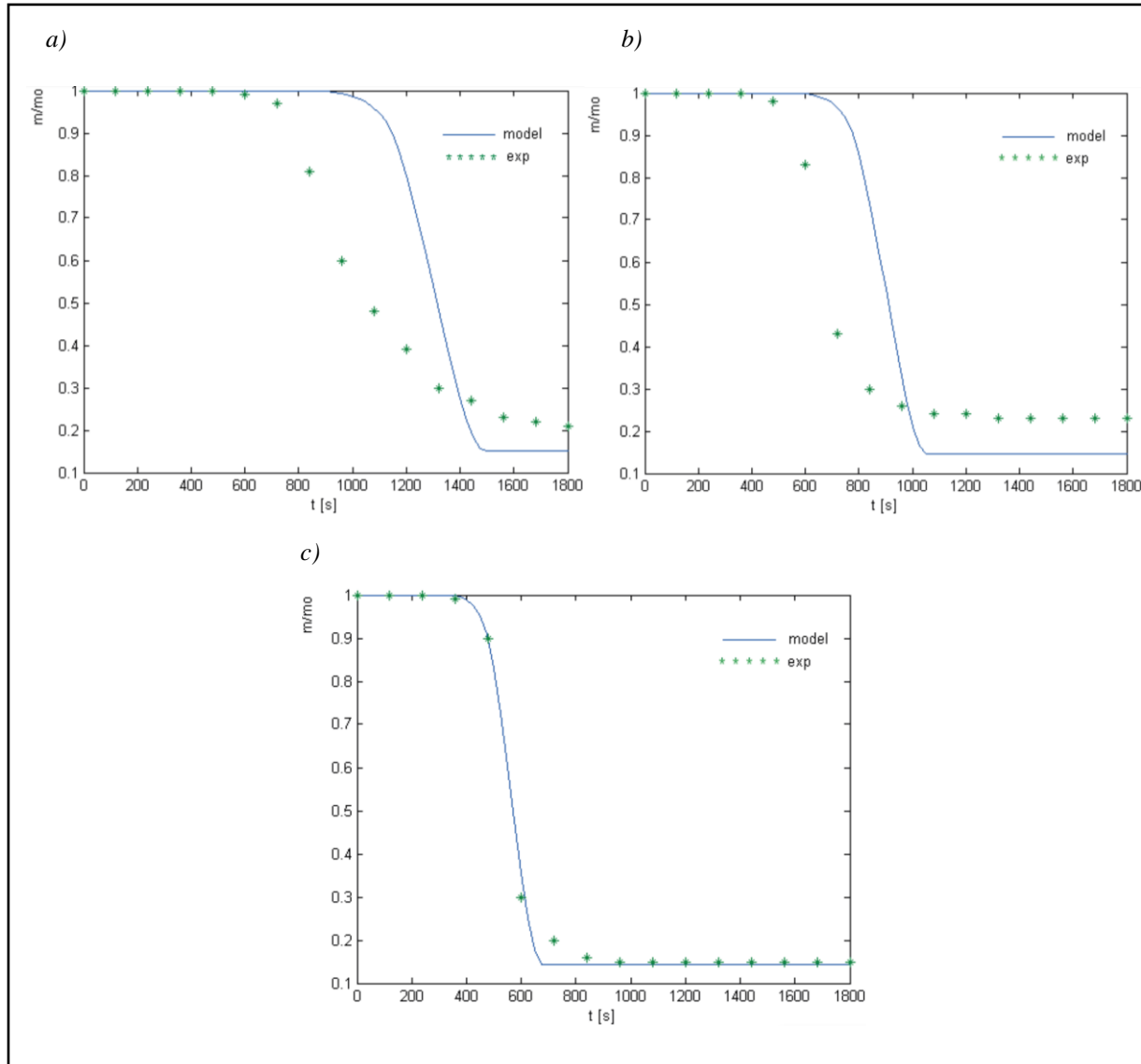
Para el desarrollo del modelo, Miljkovic utiliza el modelo cinético en donde describe la reacción de manera que la biomasa produce productos denominados volátil, gas y char en reacciones paralelas, estos productos a su vez reaccionan con el fin de obtener estos mismos productos solo que serán de una concentración diferente. la solución de las ecuaciones diferenciales en el artículo se resuelve por el método de diferencias finitas y soportadas por un algoritmo realizado por el autor que llevó este mismo a su solución en el programa MATLAB.

En este artículo se puede evidenciar cómo se estudia la influencia de la tasa de calentamiento sobre la velocidad de reacción, que como se observa en las figuras 15a, 15b y 15c es posible determinar que, cuanto mayor es la tasa de calentamiento (55 K/min) el tiempo de reacción tiende a disminuir en cierta proporción, además de resaltar que a mayores tasas de calentamiento se presenta un mejor ajuste con los datos experimentales, el comportamiento asintótico de los datos calculados por los autores tiende a valores similares, por el contrario en realidad, según los datos experimentales parece que dicha tasa tiene cierta influencia sobre la conversión total en el proceso, así que en

conclusión el modelo mantiene relación con los datos experimentales, pero podría ser más exacto si se asocian los efectos de la transferencia de calor al planteamiento del comportamiento de la masa residual.

**Figura 15**

*Gráficas Validando el ajuste del modelo propuesto a partir de datos experimentales.*



**Nota.** Consumo de la biomasa con respecto al tiempo a diferentes tasas de calentamiento a) 21 K/min, b) 32 K/min y c) 55 K/min. Tomado de: B.M, Modelling for Pyrolysis of solid biomass. 2019, [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.3311/PPch.14039> [1 Feb 2021].

#### 1.4.6 *Modelo cinético de Koufopoulos (1991)*

“Este modelo (Ec.11) indica que la biomasa se descompone en gases volátiles, gases y carbón. Los volátiles y los gases pueden reaccionar con el carbón y producir también volátiles, gases y carbón de diferente composición. Así, los productos primarios de la pirólisis participan en interacciones secundarias (reacción 3), lo que provoca una distribución de productos finales modificada.” [30]

Ecuación 11

$$Biomasa \xrightarrow{1,2} (Gases + volátiles)_1, (Char)_1 \xrightarrow{3} (Gases + volátiles)_2, (Char)_2 \text{ Ec. (11)}$$

**Nota.** Los subíndices de los productos presentados en la ecuación anterior hacen referencia a los productos intermedios y finales como 1 y 2 respectivamente.

Las ecuaciones diferenciales (Ec.12 – Ec.14) que describen el comportamiento de las especies involucradas en el proceso se muestran a continuación:

Ecuación 12

$$\frac{dB}{dt} = -(k_1 + k_2)B^n \quad \text{Ec. (12)}$$

Ecuación 13

$$\frac{dC_1}{dt} = k_2B^n - k_3C_1 \quad \text{Ec. (13)}$$

Ecuación 14

$$\frac{dC_2}{dt} = \delta k_3C_1 \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde:

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= \text{Variación de la fracción de biomasa} && \left[ \frac{kg_B}{kg_{totales} \text{ seg}} \right] \\ \frac{dC_1}{dt} &= \text{Variación de la fracción de producto sólido inicial} && \left[ \frac{kg_{C_1}}{kg_{totales} \text{ seg}} \right] \\ \frac{dC_2}{dt} &= \text{Variación de la fracción de producto sólido final} && \left[ \frac{kg_{C_2}}{kg_{totales} \text{ seg}} \right] \end{aligned}$$

$$k_1 = A_1 \exp \left[ \left( \frac{G_1}{T} \right) + \left( \frac{L_1}{T^2} \right) \right]$$

$$k_2 = A_2 \exp \left[ \left( \frac{G_2}{T} \right) + \left( \frac{L_2}{T^2} \right) \right]$$

$$k_3 = A_3 \exp \left( -\frac{Ea_3}{RT} \right)$$

$$k_i = \text{Constante cinética de la reacción (i)} \quad \left[ \frac{1}{\text{seg}} \right]$$

$$G_i = \text{Coeficiente de la ecuación de Arrhenius modificada} \quad [K]$$

$$L_i = \text{Coeficiente de la ecuación de Arrhenius modificada} \quad [K^2]$$

$$A_i = \text{Factor pre-exponencial de la reacción (i)} \quad \left[ \frac{1}{\text{seg}} \right]$$

$$E_i = \text{Energía de activación de la reacción} \quad \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$R = \text{Constante universal de los gases ideales} \quad \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right]$$

$$T = \text{Temperatura de pirólisis} \quad [K]$$

$$\delta = \text{Coeficiente de deposición de gases y volátiles en el sólido}$$

$$B^n = \left( \frac{C_B}{C_T} \right)^n$$

$$C_1 = \left( \frac{C_{C_1}}{C_T} \right)$$

Condiciones iniciales expresadas en la ecuación (Ec. 15)

Ecuación 15

$$t = 0; B = 1, C_1 = C_2 = 0 \quad \text{Ec. (15)}$$

Ecuación de fracción residual del modelo Ec.16

Ecuación 16

$$W = B + C_1 + C_2 \quad \text{Ec. (16)}$$



Derivando Ec.16 con respecto al tiempo, se obtiene

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dB}{dt} + \frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_2}{dt}$$

Reemplazando cada una de las ecuaciones diferenciales (Ec.12-Ec.14) por sus respectivas expresiones y realizando operaciones matemáticas:

Ecuación 16

$$\frac{dW}{dt} = -k_1B^n + k_3C_1 + \delta k_3C_1 \quad \text{Ec. (16)}$$

La correspondiente discusión del modelo cinético descrito anteriormente es profundizado en el capítulo 2

## **Conclusiones Parciales del Capítulo No 1**

Con base en lo tratado en el presente capítulo, se puede afirmar que los modelos cinéticos consultados hacen parte de la clasificación de modelos de reacciones múltiples, que a su vez están constituidos por sistemas de ecuaciones diferenciales; la solución de estos mismos depende de la interpretación de dichas ecuaciones por medio del planteamiento de metodologías que permitan evaluar los resultados reportados.

Se comprende a la pirólisis de biomasa como un proceso termoquímico degradativo de transformación de la materia prima en ausencia parcial o total de oxígeno que da lugar a la formación de los productos mayoritarios sólidos y gaseosos. De la fase gaseosa es posible afirmar que estará compuesta por especies condensables y no condensables. Por otro lado, los productos sólidos estarán formados casi que en su totalidad por char (carbón). Los productos se verán favorecidos en relación con otros dependiendo de la naturaleza de la biomasa y condiciones de operación.

A partir del entendimiento del proceso termoquímico que se está analizando y teniendo en cuenta la naturaleza de la biomasa que se va a utilizar, por medio de los mecanismos de reacción de los

constituyentes de la materia prima se hace una orientación hacia los posibles productos que se pueden encontrar en el proceso reactivo (como se supondrá posteriormente).

En este capítulo se propuso la metodología de solución con la cual se abordaron distintos modelos cinéticos, los cuales fueron discutidos previamente, en donde el modelo propuesto por Koufopoulos 1991 se selecciona como referente para el desarrollo del proceso de pirólisis de biomasa, dicha metodología comprende la implementación de un método numérico que para este caso específico fue el método de integración de Euler.

## 2. SELECCIÓN DE LOS CRITERIOS Y PARAMETROS PARA ESTABLECER EL PROCESO REACTIVO

En este capítulo se realiza la verificación de los resultados del modelo cinético propuesto por Koufopoulos et al. en 1991, para la pirólisis isotérmica de aserrín. Por medio de la metodología propuesta en el capítulo 1, se dio solución al sistema de ecuaciones establecido por los autores y se realizó un análisis estadístico que indica la correlación entre los datos reproducidos por el modelo cinético postulado y los resultados experimentales en cuanto a la fracción residual considerada como variable respuesta.

A partir de la bibliografía se menciona de manera teórica el efecto de algunas variables de operación, como lo son la temperatura, la presión y el tamaño de partícula con mayor incidencia en el proceso reactivo además de algunas especificaciones del equipo que se deben tener en consideración.

Se realizan las consideraciones pertinentes para un equipo de horno rotatorio modelado como un reactor de flujo tubular (PFR) y se acoplan las respectivas ecuaciones de balance para las fases sólida y gaseosa que se encuentran presentes en el modelo, permitiendo así el dimensionamiento del horno.

Por último, se realiza la propuesta de diseño conceptual del proceso de pirólisis a partir de aserrín, donde se especifican las operaciones y procesos unitarios correspondientes al pretratamiento, reacción y separación de cada una de las corrientes involucradas.

### 2.1 Discusión sobre el modelo cinético de Koufopoulos (1991)

Según el artículo para las reacciones 1 y 2 se presume que la energía de activación es dependiente de la temperatura, por lo tanto, se propone el cálculo de estas constantes cinéticas a partir de la ley de Arrhenius modificada Ec.17.

Ecuación 17

$$k_i = A_i \exp \left[ \left( \frac{G_i}{T} \right) + \left( \frac{L_i}{T^2} \right) \right] \quad \text{Ec. (17)}$$

La energía de activación de la tercera reacción no tiene un comportamiento en función de la temperatura por lo que sigue la ley de Arrhenius sin modificar Ec.2.

Ecuación 2

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad \text{Ec. (2)}$$

Para dar solución al modelo cinético planteado por Koufopoulos [30]. Se propone la implementación del método de integración de Euler, explicado y trabajado en la sección 1.4.2 (Ec.9). Con el objetivo de calcular la variación en cada momento de la fracción residual de biomasa. La figura 16 ilustra los resultados arrojados en el artículo de estudio.

Con este fin se plantea la estimación de la fracción residual en el momento “t+1” a partir de la siguiente ecuación Ec. 9:

Ecuación 9

$$W_{t+1} = W_t + \Delta h \left( \frac{dW}{dt} \right) \quad \text{Ec. (9)}$$

Reemplazando Ec 16 en Ec 9 se obtiene la Ec.18

Ecuación 18

$$W_{t+1} = W_t + \Delta h(-k_1 B^n + k_3 C_1 + \delta k_3 C_1) \quad \text{Ec. (18)}$$

Por lo tanto, es necesario evaluar cómo varían las fracciones de biomasa y char que son obtenidos a partir de la reacción 1.

Para la biomasa Ec. 19:

Ecuación 19

$$B_{t+1} = B_t + \Delta h \left( \frac{dB}{dt} \right) \quad \text{Ec. (19)}$$

Reemplazando Ec 12 en Ec 19 se obtiene

Ecuación 19

$$B_{t+1} = B_t + \Delta h(-(k_1 + k_2)B_t^n) \quad Ec. (19)$$

Para el Char Ec. 20

Ecuación 20

$$C_{1t+1} = C_{1t} + \Delta h\left(\frac{dC_1}{dt}\right) \quad Ec. (20)$$

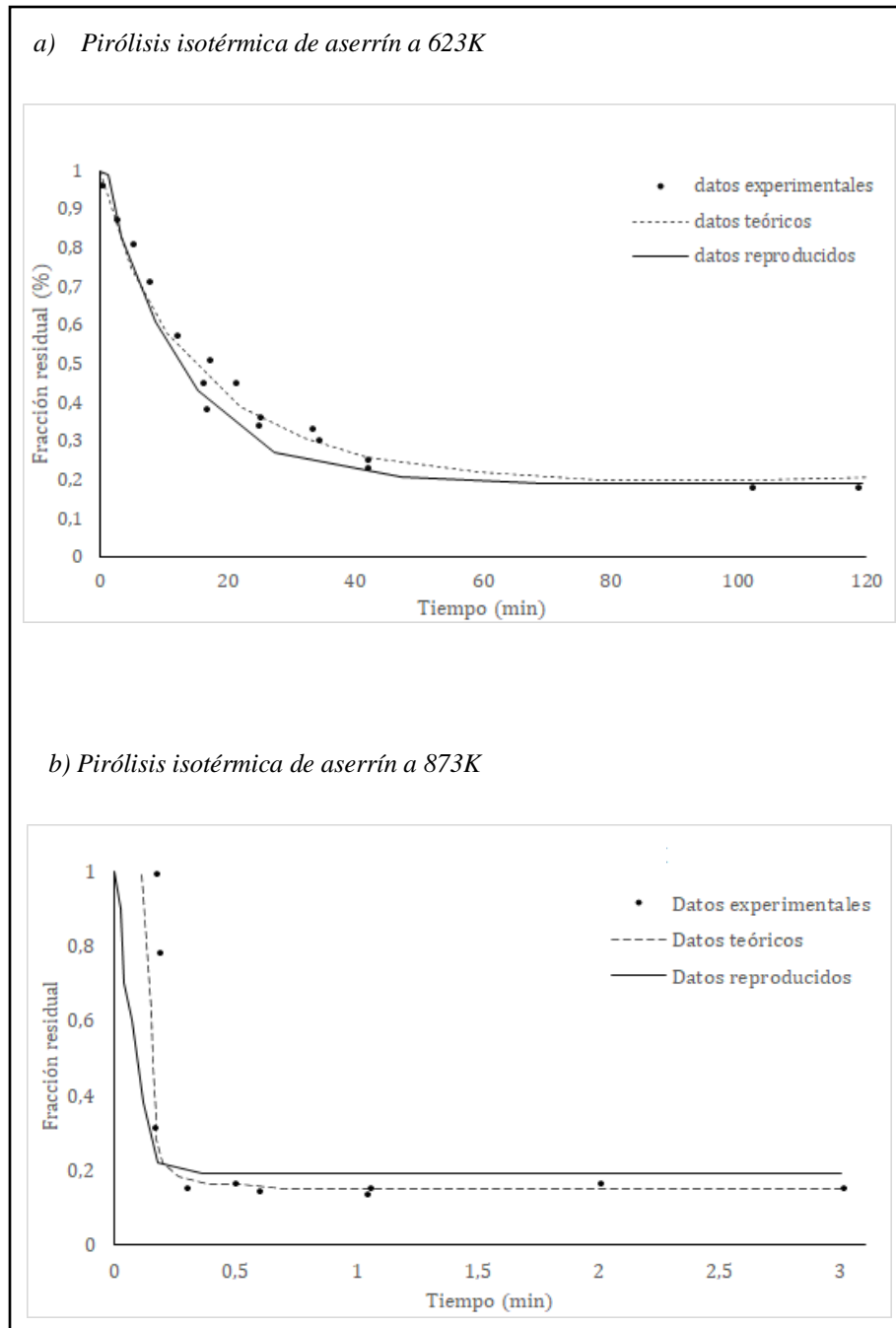
Reemplazando Ec 13 en Ec 20 se obtiene.

Ecuación 20

$$C_{1t+1} = C_{1t} + \Delta h(k_2B^n - k_3C_1) \quad Ec. (20)$$

**Figura 16**

*Ajuste de datos con respecto al modelo planteado.*



**Nota.** Resultados de la correlación de los datos experimentales con respecto al modelo propuesto a temperaturas de a.623 K b.873 K Tomado y realizado de: C.A.K Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. 1991, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/dnEeY8l> [1 Feb 2021].

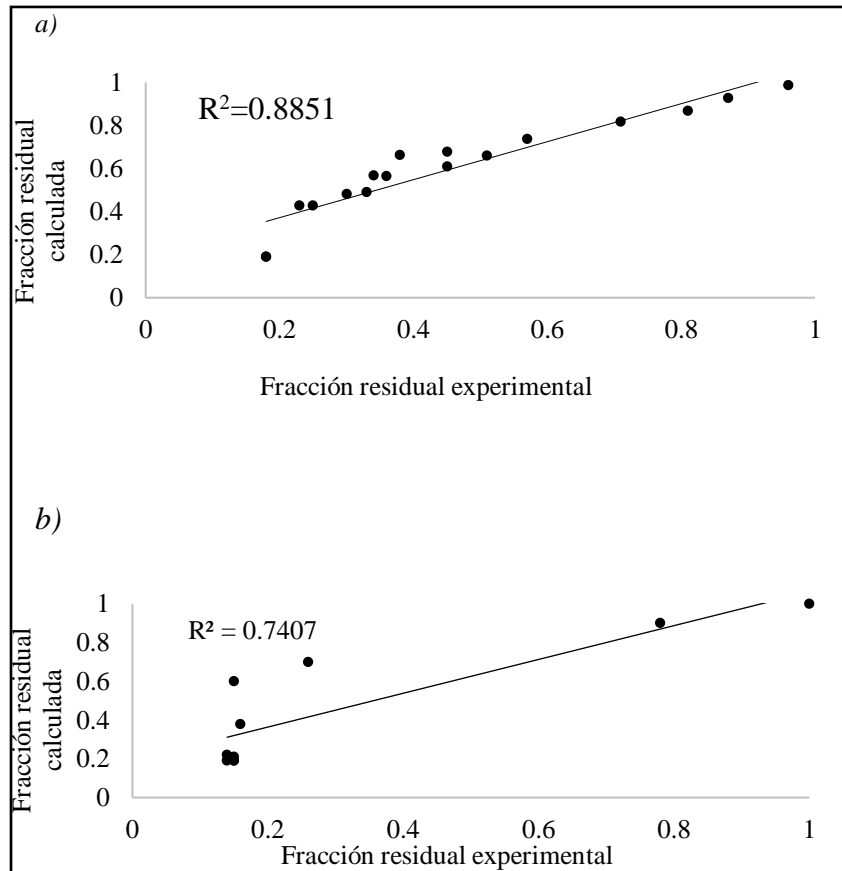
### 2.1.1 *Análisis estadístico del modelo cinético*

Para el análisis estadístico de la replicación de este modelo se obtuvieron los datos de la fracción residual de sólidos en el mismo tiempo que los autores reportan de manera gráfica los datos experimentales, a partir de estos datos experimentales y reproducidos es posible definir la correlación de ambas muestras de datos (Figura 17). Para el cálculo de dicha correlación es propuesto un diagrama cuartil cuartil o Q-Q plot, como el número de datos experimentales y reproducidos es el mismo, las muestras evaluadas se pueden particionar de la misma manera en cuartiles.

Los resultados son presentados a continuación.

**Figura 17**

*Correlación análisis estadístico*



**Nota.** La figura 17 representa los diagramas cuartil-cuartil entre datos reproducidos en el eje de las abscisas y datos teóricos en el eje de las ordenadas, la correlación indica la fidelidad entre el modelo y los valores reales a la temperatura evaluada. a)623K y b)873 K

Ya que las muestras en cantidad de datos son semejantes, se espera que, al graficar punto a punto los datos experimentales y datos teóricos, el comportamiento describa una línea recta, de los diagramas anteriores es posible deducir que las mejores predicciones se realizan con una temperatura de operación de 623K con índice de correlación del 88% con respecto a los datos experimentales.

Los datos atípicos pueden ser atribuidos a la precisión e incertidumbre de las correlaciones, además de las diferentes estimaciones de propiedades físicas y químicas, las suposiciones que se realizan acerca de los fenómenos de transferencia de materia y energía y el comportamiento por secciones del reactor, estos modelos no consideran el comportamiento etapa a etapa de las reacciones, por lo tanto es común que se presenten estos comportamientos en la estimación de reacciones químicas por medio de modelos matemáticos.

## **2.2 Modelo matemático de horno rotatorio con flujo pistón (PFR)**

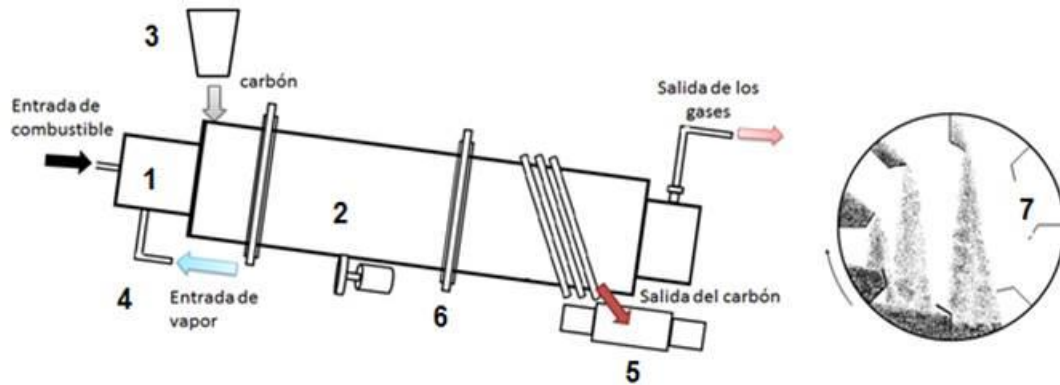
Como se puede apreciar en la sección 1.1 existen diferentes equipos para establecer el proceso reactivo, como principal criterio para la selección del horno rotatorio se tuvo en cuenta la posibilidad de modelarlo como un reactor de flujo pistón, en el cual es posible apreciar el comportamiento punto a punto de manera axial realizando el acople con la metodología de solución propuesta en el capítulo 1, además este equipo cuenta con una gran variedad de aplicaciones industriales y diferentes configuraciones que permiten adaptar el equipo a otros tipos de materias primas.

El horno rotatorio (Figura 18), es un tipo de reactor utilizado en la pirólisis de diversas materias primas, el horno es un tanque cilíndrico posicionado de manera horizontal y a su vez inclinado levemente ( $30^\circ$ ), este horno rota de manera controlada sobre su propio eje ( $\omega < 5$  rpm), de tal manera que cuando sea alimentado el horno (acción que se realiza por la parte superior del reactor), el movimiento producto de la rotación del horno permite un desplazamiento controlado, uniforme y lento de la materia prima por todo el interior del equipo, permitiendo así su trayectoria al final del reactor [31].



**Figura 18**

*Configuración estándar de un horno rotatorio.*

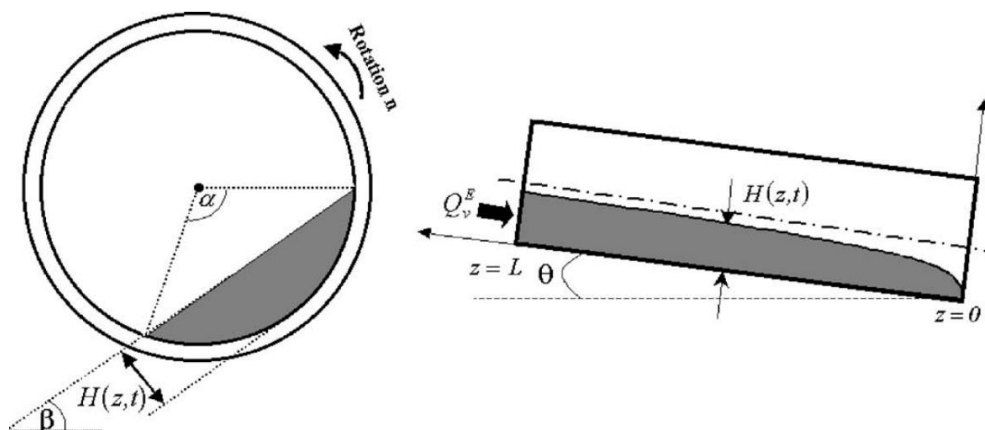


**Nota.** (1) Cámara de combustión, (2) Cuerpo del horno, (3) Tolva de suministro de biomasa, (4) Entrada de vapor saturado, (5) Transportador de tornillo sinfín, (6) Rodillos y (7) Aletas internas. Tomado de C.Z, Modelación matemática del proceso de activación de carbón vegetal en horno cilíndrico rotatorio. 2016 [En línea]. Disponible: [25 Mar 2021].

Los hornos rotatorios pueden ser calentados mediante dos sistemas, directo e indirecto. El calentamiento de manera directa es depositar una flama directa que permita el contacto con la biomasa y así poder obtener los productos, para el calentamiento indirecto, es necesario al horno cubrirlo con un cilindro concéntrico ocasionando un espacio entre ellos, así el gas de combustión provenientes de una fuente externa permite calentar las paredes del horno y por consiguiente la biomasa contenida en él, a esta zona por la cual los gases de combustión se dirigen se le conoce como zona anular [32]. En la figura 19 se aprecia detalladamente el esquema al interior del horno con sus medidas.

**Figura 19**

*Representación del horno para el modelo.*



**Nota.** Corte transversal del reactor para evaluar su estructura interna Tomado de: N.D, Solid transport in a pyrolysis pilot scale rotary kiln. 2019 [En línea]. Disponible: <https://core.ac.uk/download/pdf/154008353.pdf> [25 Mar 2021].

Donde:

- $\beta$ : Grado de inclinación del reactor.
- $\alpha$ : Angulo de reposo del material a tratar (aserrín).
- $Q$ : Tasa de flujo volumétrico a la cual va a ingresar la biomasa.
- $L$ : Longitud del horno.
- $H$ : Altura del lecho.

Dentro del reactor se van a encontrar inmersas dos fases, la fase sólida y gaseosa. La fase sólida se constituye del lecho de biomasa que entra al interior del horno para el proceso de pirólisis combinado con el producto sólido de este proceso (Biochar) y algunas fracciones de producto gaseoso ubicado en los intersticios de las partículas sólidas, la fase gaseosa se va a presentar en mayor proporción los gases obtenidos del proceso pirolítico.

### 2.2.1 *Suposiciones*

A continuación, se enlistan las suposiciones referentes para la realización del modelo propuesto:

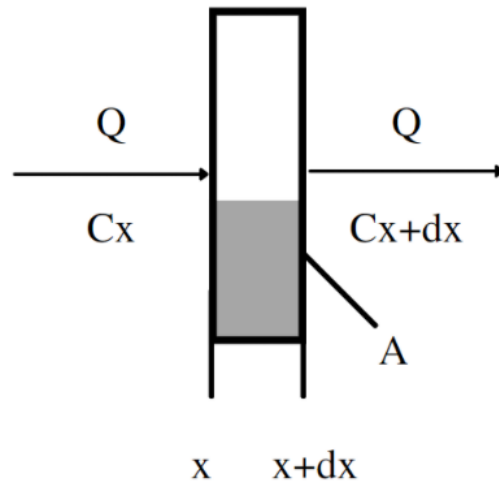
- El pirolizador de horno rotatorio se modeló mediante un reactor de flujo de tapón (PFR)
- No hay mezcla axial ni transferencia de calor axial (los fluidos están perfectamente mezclados en la dirección radial pero no en la dirección axial).
- Los tiempos de tránsito de todos los elementos del sólido a través del reactor, desde la entrada hasta la salida, son de igual duración.
- El sólido que atraviesa el PFR puede ser modelado como si fluyera a través del reactor, como una serie de "tapones" coherentes infinitamente delgados, cada uno de los cuales es un elemento de la mezcla, que se desplazan en la dirección axial del reactor, teniendo cada tapón una composición diferente de los anteriores y posteriores. Cada tapón, con un volumen diferencial ( $dV$ ), se considera una entidad separada, un reactor discontinuo infinitesimal, limitándose a un volumen cero [33].
- Se asume una altura de lecho constante [34].
- No se tienen en cuenta los consumos del motor, transporte de fluido, transporte de vapor, rotación, pérdidas por fricción dentro del horno.
- No se tienen en cuenta gradientes térmicos o zonas frías dentro del equipo, lo que quiere decir que la temperatura en cualquier punto del horno es la misma.
- La pared divisora entre la zona anular de la zona radial se considera de espesor despreciable. Por lo tanto, se asume una transferencia de calor estacionaria unidimensional (Transferencia de calor radial).

### 2.2.2 *Interpretación y planteamiento de balances de materia*

La figura 20 representa un elemento diferencial de un horno rotatorio en el cual se considera flujo pistón, por lo tanto, las propiedades cambiarán con respecto a la coordenada axial que se evalúe en cada uno de los puntos del reactor. Las áreas acotadas por la región gris y la región blanca corresponden a el área de sección transversal ocupada por la fase sólida y gaseosa respectivamente.

**Figura 20**

*Elemento diferencial de reactor de horno rotatorio.*



*Nota.* Adaptación del esquema original, delimitando fase sólida (gris) y fase gaseosa (blanco). Tomado de: E.B. Simulation of olive pits pyrolysis in a rotary kiln plant. 2011, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/knEt3vk> [1 Mar 2021].

Donde  $Q$  es el flujo volumétrico,  $x$  y  $dx$  son las coordenadas axiales del elemento diferencial,  $C_x$  es la concentración a la entrada del elemento diferencial,  $C_{x+dx}$  es la concentración a la salida del elemento diferencial y  $A$  es el área de sección transversal del reactor.

De acuerdo con la información anterior, se muestra la ecuación global del balance de materia que al cual se rige el sistema (Ec. 21).

Ecuación 21

$$\textit{Acumulación} = \textit{Entradas} - \textit{Salidas} + \textit{Generación} \qquad \textit{Ec. (21)}$$

Cada una de las variables descritas en la ecuación mostrada anteriormente se muestran con detalle a continuación (Ec. 22-Ec.25):

Ecuación 22

$$\textit{Entradas} = QC_x \qquad \textit{Ec. (22)}$$

Ecuación 23

$$Salidas = QC_{x+dx} \quad Ec. (22)$$

Ecuación 24

$$Generación = dVr = Adxr \quad Ec. (24)$$

Ecuación 25

$$Acumulación = dV \left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) = Adx \left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) \quad Ec. (25)$$

Reemplazando cada una de las ecuaciones descritas anteriormente en la Ec 21 se obtiene:

Ecuación 21

$$dV \left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) = QC_x - QC_{x+dx} + dVr \quad Ec. (21)$$

Donde:

Ecuación 26

$$C_{x+dx} = C_x + dC_x \quad Ec. (26)$$

Reemplazando Ec 26 en la ecuación global (Ec.21)

Ecuación 21

$$dV \left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) = Q(C_x - C_x - dC_x) + dVr \quad Ec. (21)$$

Realizando simplificación de términos

$$\left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) = -Q \left( \frac{\delta C_x}{\delta V} \right) + r \quad Ec. (21)$$

$$\left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) = r - \left( \frac{\delta C_x}{\delta \left( \frac{V}{Q} \right)} \right) \quad Ec. (21)$$

Ecuación 27

$$\delta \left( \frac{V}{Q} \right) = \delta \tau \quad \text{Ec. (27)}$$

Donde:

$\tau$  es el tiempo de residencia hidráulico.

Al considerar estado estacionario.

Ecuación 28

$$\delta \left( \frac{\delta C_x}{\delta t} \right) = 0 \quad \text{Ec. (28)}$$

La ecuación global de balance de materia (Ec.29) teniendo en cuenta la suposición mencionada anteriormente, es la siguiente.

Ecuación 29

$$\delta \left( \frac{\delta C_x}{\delta \tau} \right) = r \quad \text{Ec. (29)}$$

Es importante aclarar que cada modelo cinético presenta diferentes unidades, por lo tanto, la expresión de las velocidades de reacción debe ser multiplicadas por un factor que permita el manejo de unidades de manera consistente.

2.2.2a Modelo de balance de materia de la fase sólida. La ecuación de balance para la fase sólida de manera general es (Ec.30)

Ecuación 30

$$\left( \frac{\delta C_{ix(s)}}{\delta \tau} \right) = r_{i(s)} \quad \text{Ec. (30)}$$

Las unidades de la velocidad de reacción para este caso corresponden a

$$\left[ \frac{kg_i}{m_{T_B}^3 \text{seg}} \right]$$

Para el caso de la cinética de Koufopoulos (1991) [28], se debe realizar un análisis dimensional para ajustar las unidades.

$$r = \left[ \frac{kg_i}{m_{T_B}^3 seg} \right] = \left[ \frac{kg_i}{kg_{T_B} seg} \right] \left( \frac{kg_{T_B}}{m_{T_B}^3} \right)$$

Por lo tanto, se estableció que el factor que multiplica a la velocidad de reacción del modelo cinético de Koufopoulos es:

$$\rho(1 - \varepsilon)r_{kpf} = r_{balance}$$

Reemplazando en la ecuación (30) el balance para la fase sólida se presenta de la siguiente manera Ec 31:

Ecuación 31

$$\left( \frac{\delta C_{ix(s)}}{\delta \tau} \right) = \rho(1 - \varepsilon)r_{i(s)} \quad Ec. (31)$$

Con la ecuación adicional que permite determinar el comportamiento de la fracción sólida en función del tiempo hidráulico de residencia en el equipo Ec 32.

Ecuación 32

$$\frac{\delta \left( \frac{C_W}{C_T} \right)}{\delta \tau} = \frac{\delta \left( \frac{C_B}{C_T} \right)^n}{\delta \tau} + \frac{\delta \left( \frac{C_{C_1}}{C_T} \right)}{\delta \tau} + \frac{\delta \left( \frac{C_{C_2}}{C_T} \right)}{\delta \tau} = \sum_{i=1}^c \frac{dC_{ix(s)}}{\delta \tau} \quad Ec. (32)$$

2.2.2.b Modelo de balance de materia de la fase gaseosa. De manera general se establece que el balance de materia de la fase gaseosa obedece a la ecuación que se presenta a continuación (Ec.33).

Ecuación 33

$$\left( \frac{\delta C_{x(g)}}{\delta \tau} \right) = r_{i(g)} \quad Ec. (33)$$

Al igual que para la fase sólida se realizó un ajuste de las unidades de la velocidad de reacción, cabe aclarar que Koufopoulos et al. En el modelo cinético publicado en 1991 establecen que el gas es producido únicamente por la pirólisis de biomasa, y posteriormente las fases sólida y gaseosa (char y volátiles gas) interactúan dando lugar a la deposición de cierta fracción del gas en los intersticios del sólido.

La ecuación ajustada (Ec.33) queda de la siguiente manera (Ec.44):

Ecuación 34

$$\left( \frac{\delta C_{x(g)}}{\delta \tau} \right) = \rho(1 - \varepsilon)r_{i(g)} \quad \text{Ec. (34)}$$

### 2.3 Variables de operación

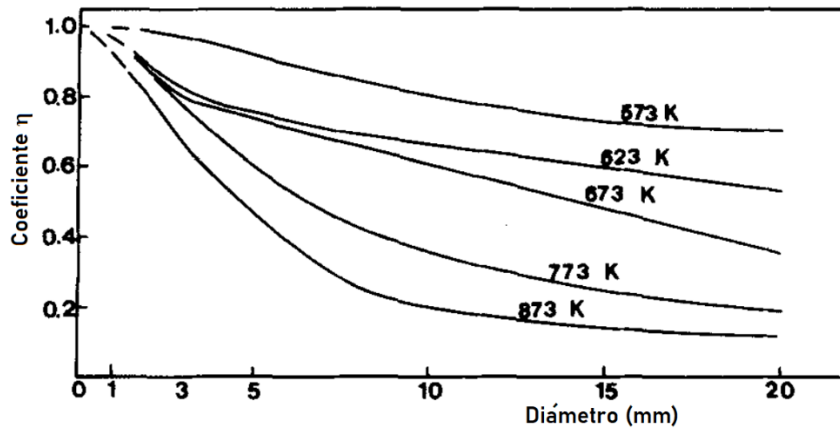
- Temperatura y Tamaño de partícula.

Como se puede observar en la figura 21, el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula es crucial para muestras de un tamaño superior a 1mm, el presente caso de estudio se enfoca en la pirólisis de partículas de aserrín entre (0.3-0.85) mm, la región acotada por el rango de operación demuestra que estos efectos no son tan significativos.



**Figura 21**

*Efecto de la temperatura y el tamaño de partícula sobre la velocidad global de pirólisis.*



*Nota.* Comportamiento de la Pirólisis en función del tamaño de partícula y la temperatura de operación. Tomado de: C.A.K Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. 1991, [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/dnEeY8l> [1 Feb 2021].

El coeficiente ( $\eta$ ), que describe el efecto de la transferencia de calor y las reacciones secundarias sobre la velocidad de reacción esta dado por la ecuación 35.

Ecuación 35

$$\eta = \frac{\text{Tasa de Pirólisis global}}{\text{Tasa intrínseca}} \quad \text{Ec. (35)}$$

Donde

Tasa de pirólisis global: Velocidad de reacción teniendo en cuenta las reacciones secundarias

(Ec. 11).

Tasa intrínseca: Velocidad de reacción sin tener en cuenta las interacciones entre el char y la fase gaseosa.

Con base en esto, es posible afirmar que, a mayores tamaños de partícula y a mayor temperatura, la importancia relativa de las reacciones secundarias incrementa [30]. esto no quiere decir que, a menores tamaños de partícula, no se estén dando las reacciones secundarias descritas por el modelo, como se puede evidenciar en la figura 21, el comportamiento de la tasa global de reacción

en relación a la tasa intrínseca, en el rango operativo de tamaños de partícula comprendido entre 0 a 1 mm, no es constante. Razón por la cual, las reacciones secundarias se siguen llevando a cabo solo que a menor velocidad en comparación a mayores tamaños de partícula.

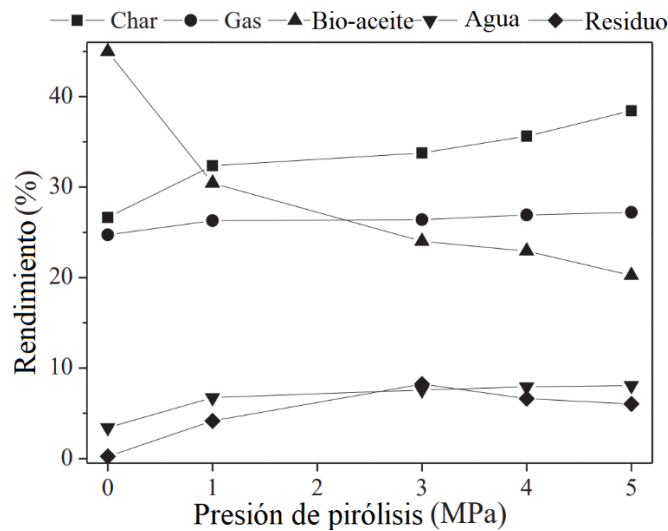
A partir de las figuras 17a y 17b, se observó una mayor correlación entre los datos reproducidos y experimentales tal como se mencionó en la sección (2.1.1.a). con una precisión del 88% (que indica la cercanía entre los cuartiles de ambas muestras de datos calculados y datos experimentales), es posible predecir el comportamiento de la pirólisis de aserrín a 623 K, por lo tanto, teniendo en cuenta la influencia de la temperatura para tamaños de partículas comprendidos entre 0 y 1 mm se seleccionó la temperatura de 623 K como la temperatura de operación de la unidad reactiva con base en los criterios anteriormente mencionados, aclarando que este proceso es llevado a cabo de manera isotérmica.

- Presión

Otra de las variables modificadas que tienen incidencia en el proceso de la pirólisis es la presión, esta tiene una alta influencia en cuanto a la distribución de los productos que se obtienen (Figura 22). La selección del valor de esta variable depende netamente del producto de interés [35]. Por ejemplo, un alto valor de esta variable genera selectividad hacia los productos sólidos (Biochar), ya que a altas presiones ocurre la descomposición del bioaceite por medio de reacciones tales como la policondensación y la di hidroxilación que conllevan a la formación de agua, minimizando el rendimiento en la obtención de bioaceite [36].

**Figura 22**

*Efecto de la presión hacia la formación de productos.*



*Nota.* Distribución del rendimiento de los productos un proceso de pirólisis de aserrín variando su presión. Tomado de: B.X. Effect of high-pressure on pine sawdust pyrolysis: Products distribution and characteristics. 2017. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1063/1.4992933> [8 Jun 2021].

- Flujo

La elección de este valor se realizó acorde a una revisión de cantidad de biomasa generada al mes en la ciudad de Bogotá. Con el fin de establecer una planta de pirólisis cuya operación sea diaria, teniendo en cuenta que la disponibilidad de residuos de madera corresponde a la cantidad mensual de 21.5 Toneladas [37], se establece que el caudal volumétrico de alimentación al proceso es de  $0.0072 \frac{m^3}{s}$ , para este proceso de pirólisis del presente estudio es requerido comprender tamaños de partícula de aserrín entre los (0.3-0.85) mm. este valor puede ser comprobado y modificado en el código Anexo al documento.

- Adecuaciones al horno rotatorio

En la sección 2.2 se realizó una introducción a las variables de operación de un horno rotatorio, ahora que se ha escogido este equipo para su diseño, es necesario abordar a mayor profundidad las especificaciones de este equipo.

El presente trabajo pretende establecer el diseño de un proceso de manera **conceptual** para la pirólisis de la biomasa, es necesario entonces hacer claridad que para el diseño de un horno rotatorio se deben tener en cuenta aspectos tales como las propiedades del sólido, entre estas: ángulo de reposo, ángulo de fricción, altura de la biomasa al interior del reactor, entre otros.

Todos los parámetros mencionados anteriormente no se toman en consideración para el modelo presentado, ya que parte de consideraciones tales como flujo pistón, operación isotérmica e isobárica.

Sin embargo, en los documentos (handbooks) acerca de diseño de hornos rotatorios se puede establecer unos estándares para la especificación de estos mismos. Las dimensiones de este equipo partirán de las ecuaciones de diseño consideradas para el balance de materia en función del tiempo hidráulico de residencia.

- Flujo de nitrógeno

Para garantizar que las reacciones que se lleven a cabo a la temperatura especificada, es importante evitar la presencia de oxígeno en el medio, ya que esto supondría ante la presencia de oxígeno y debido a las temperaturas de operación que, las reacciones que se estarían llevando a cabo serían de combustión.

Según la bibliografía consultada, en concordancia con el caso de estudio correspondiente a la pirólisis isotérmica de aserrín, en el artículo publicado por Koufopoulos et al. En 1989 [26], para el desarrollo de los experimentos que permitieron la determinación de los parámetros cinéticos, se suministró nitrógeno a razón de  $2.5 \frac{cm^3}{min}$ , por cada 20 miligramos de biomasa (aserrín de tamaño de partícula entre 0.3 y 0.85 mm) a una temperatura de 20°C y presión de 1 atm, por lo tanto se realizó el escalamiento de dicha magnitud por semejanza química, esta técnica consiste en el escalamiento de procesos garantizando la relación de proporciones ya sea estequiométrica, másica o volumétrica entre otras. Por lo tanto, a partir de esta relación se estimó la cantidad de nitrógeno necesario para proporcionar al sistema de una atmósfera inerte.

- Tiempo residencia hidráulico.

Esta variable de operación no puede ser estimada como un requisito de diseño, ya que depende únicamente de la cinética de reacción, y de la variación de la concentración en función de este tiempo.

Su valor se determina con base en el tiempo que tarda la reacción en estabilizarse, es decir, el tiempo que tarda en llevarse a cabo el equilibrio químico.

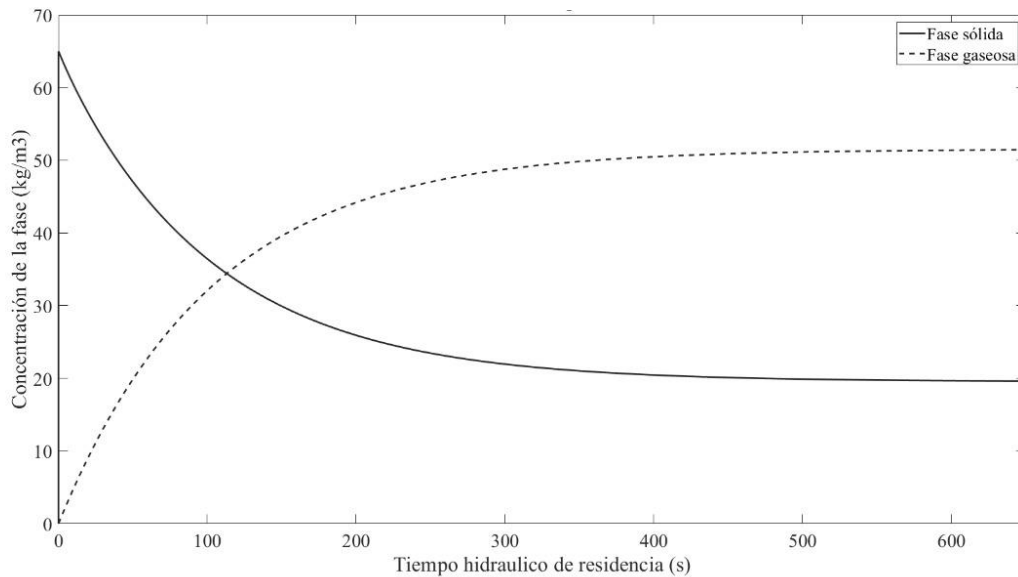
#### 2.4 Resultados del balance de materia en el reactor

Se estableció que la unidad reactiva del proceso de pirólisis será un horno rotatorio, con base en esto se tomaron en cuenta las suposiciones abordadas en el literal (2.2.1) y el modelo matemático del balance en las fases sólida y gaseosa presentado en los literales (2.2.1) a. y (2.2.1) b. respectivamente.

Los resultados son presentados a continuación. La figura 23 muestra el perfil de concentraciones de las fases sólida y gaseosa al interior del reactor en función del tiempo de residencia hidráulica.

**Figura 23**

*Distribución de fases en horno rotatorio a 623K.*

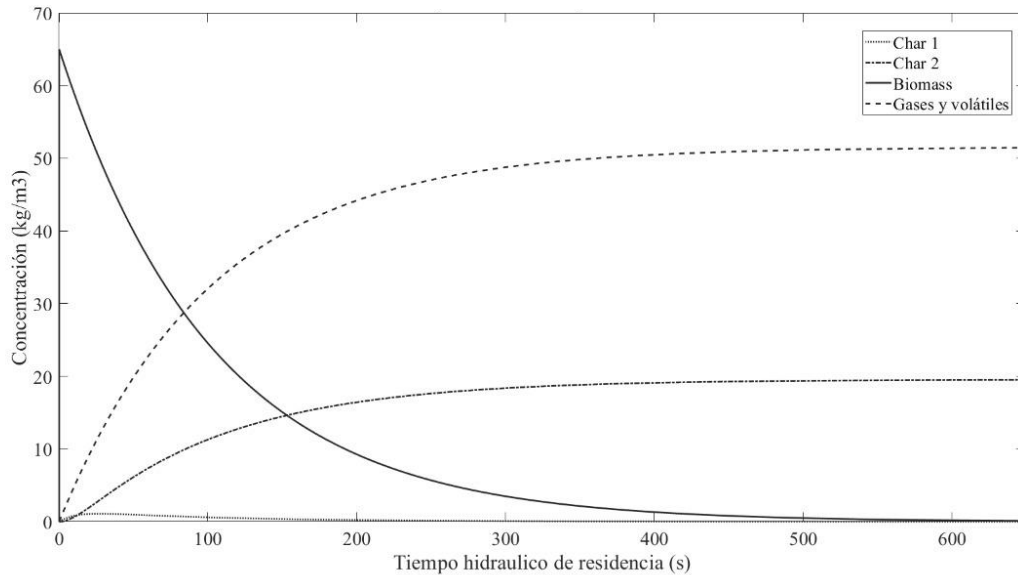


**Nota.** Elaboración propia, se puede ejecutar para diferentes temperaturas y condiciones de operación al modificar el programa realizado en Matlab r2019a.

La figura 24 es una representación gráfica del comportamiento de cada uno de los compuestos involucrados en el proceso de pirólisis en un horno rotatorio en función del tiempo de residencia hidráulico en segundos.

**Figura 24**

*Distribución de productos de la pirólisis de aserrín a 623 K*



**Nota.** La figura 24 es una representación gráfica del comportamiento de cada uno de los compuestos involucrados en el proceso de pirólisis en un horno rotativo en función del tiempo de residencia hidráulico en segundos.

#### 2.4.1 *Análisis de resultados de los balances de materia*

Con base a la figura 23, que describe la distribución de fases de la pirólisis de aserrín en función del tiempo de residencia hidráulico, fue posible determinar el tiempo que tarda en estabilizarse la reacción pirolítica, cuando el comportamiento de las concentraciones de las fases que coexisten en el equipo empieza a tornarse constante, se asume que la reacción se encuentra bajo el estado de equilibrio químico. Teniendo en cuenta lo anterior, este diagrama permitió estimar de manera gráfica el tiempo máximo de residencia, dicho tiempo toma un valor de 600 s.

La figura 24 es una representación gráfica de la distribución de los productos implicados en la reacción de pirólisis respecto al tiempo de residencia hidráulico, la obtención de los diagramas presentados anteriormente se realizó a partir del planteamiento de los balances de materia con base a un modelo cinético, en este caso el modelo establecido por Koufopoulos et al [30].

Se pudo observar la existencia de selectividad, dadas las condiciones de operación y naturaleza de la biomasa, hacia la formación del producto gaseoso, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción descrito en la ecuación 11 (Ec.11), se determinó que el producto sólido final (Char 2) se produce en mayor cantidad que el producto sólido intermedio (Char 1) debido a las interacciones que se llevan a cabo entre el sólido intermedio y el producto gaseoso.

Haciendo alusión a la figura 21 que describe la influencia de las reacciones secundarias, tamaño de partícula y la transferencia de calor sobre la tasa de pirólisis global, se asume que las distribuciones de los productos se verán fuertemente afectados por estos parámetros, así como se presentará un aumento en el tiempo de residencia.

Finalmente se reportan los flujos de entrada y salida correspondientes a cada uno de los compuestos involucrados en el proceso reactivo.

**Tabla 2.**

*Resultados del balance de materia en horno rotatorio.*

Compuesto	Entrada	Salida
Biomasa (Kg/s)	4.72	0.01
Char 1 (Kg/s)	0.00	$3.06 \times 10^{-4}$
Char 2 (Kg/s)	0.00	1.29
Gases y volátiles (Kg/s)	0.00	3.41
Gases de combustión (m <sup>3</sup> /s)	0.62	0.62
Nitrógeno (m <sup>3</sup> /s)	0.098	0.098

*Nota.* Tabla resumen de los valores de los flujos de entrada y salida a la unidad reactiva

## 2.5 Propuesta conceptual del proceso reactivo

### 2.5.1 Esquema del reactor

Con base en los balances de materia previamente realizados y la discusión de estos, se reportan las consideraciones finales para esta unidad.

El reactor de horno rotatorio se diseñó teniendo en cuenta un grado de llenado del 10%, teniendo en cuenta lo anterior se estima la porosidad del lecho ( $\epsilon$ ), comprendida como el espacio de este mismo que no se encuentra ocupado por la biomasa, es por lo que en la ecuación 31 (Ec.31) el valor correspondiente a la porosidad del lecho es de 0.9. Entre los estándares de diseño de hornos rotatorios reportados en la literatura [38] se encuentra que para un grado de llenado de un 10% el valor correspondiente de la pendiente del horno es de un 4% como se muestra a continuación en la tabla 3, la cual correlaciona los grados de llenado con la pendiente del horno según las configuraciones que se encuentran frecuentemente en la industria presentadas en la bibliografía. “La mayoría de los hornos están instalados con pendientes entre 2-4%, esto con el fin de favorecer la mezcla del material y dar lugar a un intercambio de calor más intenso, también si la inclinación es pequeña, se alcanza un grado de llenado más alto” [38].

**Tabla 3**

*Pendiente del horno y grado de llenado*

Pendiente del horno %	Grado de llenado correspondiente %
4.5 0/0	9 0/0
4.0 0/0	10 0/0
3.5 0/0	11 0/0
3.0 0/0	12 0/0
2.5 0/0	13 0/0

**Nota.** Grado de llenado del reactor con su respectiva inclinación del horno. Tomado de: W.D. Manual tecnológico del cemento. 1977, [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/vnZKJVZ>.



Además de esto, los motores que proveen la rotación al equipo están configurados para velocidades de rotación entre 0.2 a 2 rpm [39].

Las dimensiones del horno rotatorio se obtuvieron a partir del tiempo de residencia y las ecuaciones de diseño del equipo considerado.

A continuación, se presenta el desarrollo matemático para la obtención de dichas dimensiones (Ec. 36).

Bajo la consideración de flujo pistón que posee el reactor de horno rotatorio conceptualizado en el presente estudio se tiene que el tiempo de residencia hidráulico obedece a las siguientes correlaciones matemáticas.

Ecuación 36

$$\tau = \frac{A}{Q} \int_0^L dx = \frac{AL}{Q} = \frac{V}{Q} \quad \text{Ec. (36)}$$

Evalutando en el tiempo hidráulico de residencia máximo y considerando un valor de diámetro fijo (con valor semilla de 1m), se obtuvo la longitud necesaria para el horno rotatorio.

La tabla 4 resume todos los resultados correspondientes a las especificaciones del equipo, la figura 25 muestra el esquema del reactor horno rotatorio.

**Tabla 4**

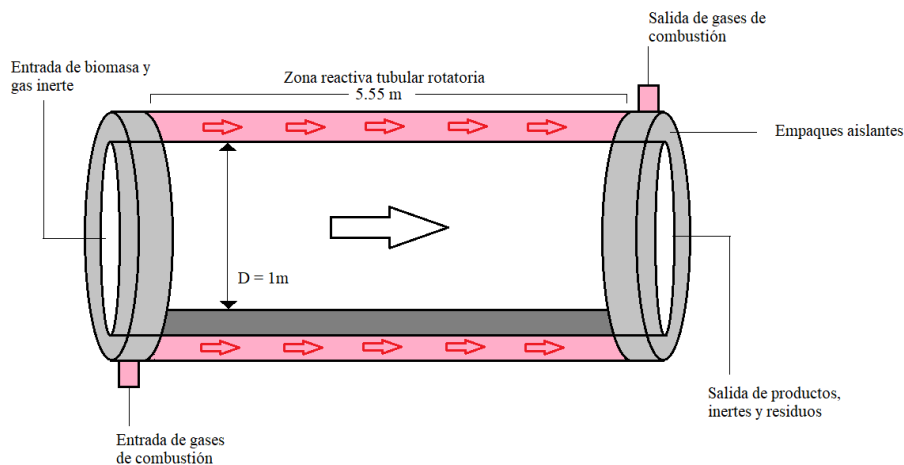
*Especificaciones del horno rotatorio*

Parámetro	Valor	Unidad
Tiempo de residencia hidráulico	600.00	Segundos
Diámetro	1.00	Metros
Longitud	5.55	Metros
Grado de llenado	10.00	%
Inclinación del horno	4.00	%
Velocidad de rotación	2.00	RPM

**Nota.** Tabla resumen mencionando cada una de las dimensiones del horno rotario.

**Figura 25**

*Esquema del horno rotatorio previamente conceptualizado.*



**Nota.** La figura 25 es la representación del equipo conceptualizado como horno rotatorio en el presente estudio.

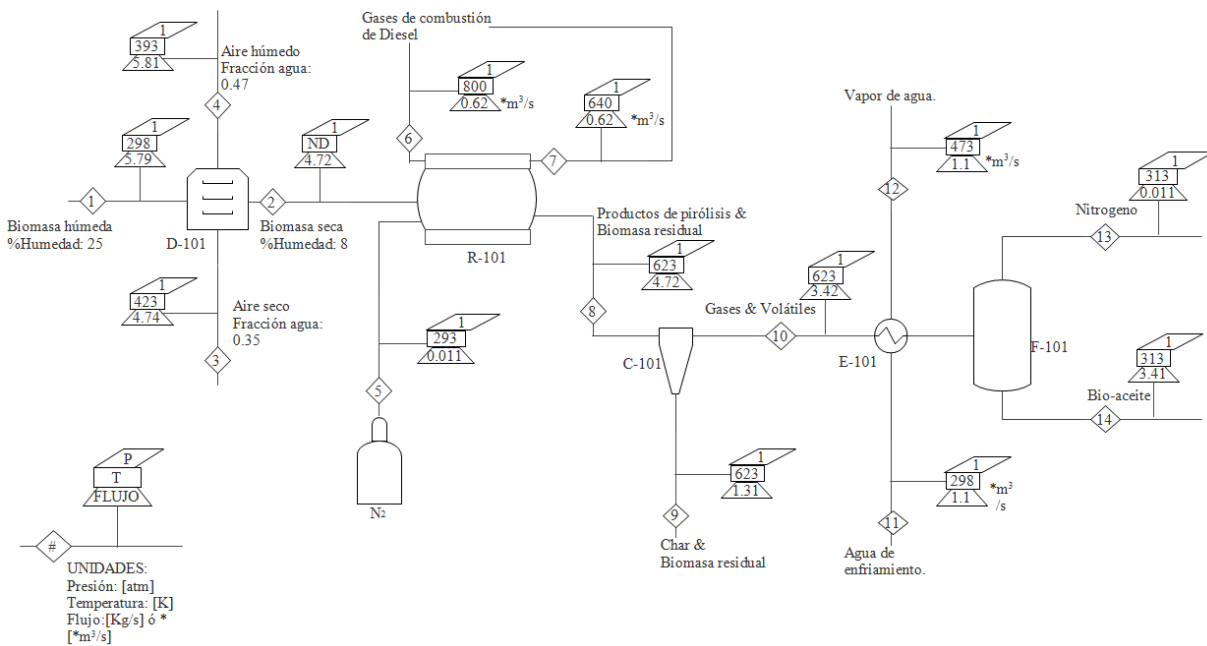
La propuesta conceptual del proceso que se muestra a continuación de manera gráfica se realizó bajo las consideraciones de ingeniería básica. Por lo tanto, no consideran caídas de presión en el sistema, dimensionamiento de tuberías, instrumentación y control del proceso.

## 2.5.2 Esquema del proceso.

La figura 26 ilustra la representación gráfica del proceso sintetizado de manera conceptual. En donde a partir de la ejecución de este proceso, la obtención de productos como bioaceite y biochar, dos productos con amplios usos y propiedades que permiten dejar la dependencia hacia los combustibles fósiles, la utilidad de estos productos descritos es descrita en la sección 1.1.6.

**Figura 26**

*Diagrama PFD del proceso de pirólisis isotérmica de aserrín.*



**Nota.** Representación de la secuencia establecida de manera conceptual del proceso de pirólisis de biomasa, se pueden observar los valores de la presión, temperatura, flujos y composiciones de productos mayoritarios para cada corriente. Se recomienda al lector ampliar la vista en el gestor para poder observar con más detalle las cantidades anteriormente mencionadas o en su defecto consultar el apartado de anexos.

La secuencia inicia con el secado de la biomasa (S-101), según lo consultado en la bibliografía, para residuos madereros, corrientes correspondientes en este caso al aserrín, el contenido de humedad se encuentra en un rango del 25 al 40% [40], este proceso se llevará a cabo por medio de aire caliente a 423 K con humedad relativa del 10% lo que corresponde a una fracción de agua de 0.35 que sale del proceso con una temperatura de 393K, humedad relativa del 30% y fracción

de agua equivalente a 0.47, estos datos fueron obtenidos por medio de un software en línea que indica los valores obtenidos en una carta psicrométrica [41].

Las ecuaciones de balance de materia global (Ec.37) y por componente (Ec.38 – Ec.39) necesarias para determinar los flujos en el equipo de secado se presentan a continuación.

Ecuación 37

$$f_1 + f_2 = f_3 + f_4 \quad \text{Ec. (37)}$$

Donde

$f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  y  $f_4$  hacen alusión a las corrientes 1,2,3 y 4 respectivamente, que se observan en la figura 26.

Seguido de las ecuaciones de balance por componente (Ec.38 – Ec.39) para la biomasa y el agua respectivamente

Ecuación 38

$$x_B^{f_1} * f_1 = x_B^{f_2} * f_2 \quad \text{Ec. (38)}$$

Ecuación 39

$$x_W^{f_1} * f_1 + x_W^{f_3} * f_3 = x_W^{f_2} * f_2 + x_W^{f_4} * f_4 \quad \text{Ec. (39)}$$

Finalmente se obtuvo biomasa seca a razón de 4.72 kg/s lista para el proceso de pirólisis de biomasa. El sólido resultado del secado es alimentado al reactor por medio de un tornillo sin fin.

La segunda etapa es la fase reactiva como se explicó en la sección anterior junto con las especificaciones del reactor de horno rotatorio, el efluente de productos y reactivos residuales es transportado a un ciclón, en donde se realiza la separación de la fase sólida y gaseosa.

Las dimensiones se encontraron en el sitio web alibaba.com [42], el equipo seleccionado posee las siguientes características

**Tabla 5**

*Propiedades del equipo de separación (ciclón)*

L <sub>c</sub>	800 mm
Z <sub>c</sub>	800 mm
H <sub>c</sub>	1633 mm
d <sub>p</sub>	350 mm

*Nota.* Dimensiones del ciclón modelado

Donde

- L<sub>c</sub>: Longitud vertical del cono del ciclón.
- Z<sub>c</sub>: Longitud o profundidad del cuerpo del ciclón.
- H<sub>c</sub>: Altura del ducto interior.
- d<sub>p</sub>: diámetro de punto de corte.

Cabe mencionar que el diámetro de punto de corte corresponde al diámetro aerodinámico equivalente donde las partículas son atrapadas con un 50% de eficiencia [43].

Este equipo se calculó por medio del modelo de Lapple [44] y datos de equipos existentes.

El primer paso es calcular el número de revoluciones efectivas, que es el número de vueltas que realiza el gas mientras circula a través del vortex exterior del ciclón [45], el resultado de este cálculo es un número adimensional (N<sub>e</sub>).

La ecuación (Ec.40) que permite su cálculo se presenta a continuación.

Ecuación 40

$$N_c = \frac{1}{H_c} \left[ L_c + \frac{Z_c}{2} \right] \quad \text{Ec. (40)}$$

Si no se registra el punto de corte para el equipo puede ser calculado por la siguiente correlación (Ec.41).

Ecuación 41

$$d_{pc} = \left[ \frac{9\mu W}{2\pi N_c V_t (\rho_p - \rho_g)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. (41)}$$

Donde:

$W =$  Ancho de la entrada

$V_t =$  velocidad transversal de deriva

$\rho =$  densidad de la partícula

Finalmente se calcula la eficiencia fraccional (Ec.42), este valor indica el porcentaje de partículas sólidas separadas del efluente gaseoso.

Ecuación 42

$$\eta_j = \frac{1}{1 + (d_{pc}/d_{pj})^2} \quad \text{Ec. (42)}$$

Donde:

$d_{pc} =$  punto de corte

$d_{pj} =$  diametro de partícula.

El proceso culmina por medio de la condensación del efluente gaseoso que posee gases condensables y no condensables. La consideración que se realizó para este equipo es que el efluente que ingresa a ser condensado posee una cantidad de materia no condensable equivalente al flujo de nitrógeno resultante del proceso de pirólisis en la corriente gaseosa, como es demostrado posteriormente en los balances de energía correspondientes a esta unidad. La determinación de los compuestos condensables producto del proceso de pirólisis fue supuesta por los autores a partir de la bibliografía disponible [46].

## Conclusiones parciales del Capítulo No 2

Se realizó una comparación estadística entre los datos calculados y experimentales con un índice de correlación del 88% para la temperatura de 623 K siendo este el criterio que permite seleccionar esta temperatura como una variable de operación del caso base para simulaciones.

Los datos atípicos pueden ser atribuidos a la precisión e incertidumbre de las correlaciones, además de las diferentes estimaciones de propiedades físicas y químicas, las suposiciones que se realizan acerca de los fenómenos de transferencia de materia y energía y el comportamiento por secciones del reactor, estos modelos no consideran el comportamiento etapa a etapa de las reacciones, por lo tanto es común que se presenten estos comportamientos en la estimación de reacciones químicas por medio de modelos matemáticos.

Se obtuvo una conversión de biomasa a producto gaseoso a partir de la fase reactiva de un 72.25% siendo este el producto mayoritario. En cuanto al producto sólido, se obtiene en un 27.33% con relación a la biomasa alimentada al proceso.

Es importante considerar la condensación del efluente gaseoso para la obtención de bio-aceite ya que esta corriente cuenta con una cantidad importante de gases condensables, como se puede soportar con base en la bibliografía. Por lo tanto, se define que para este caso concreto es viable la condensación del efluente gaseoso para la obtención de bio-aceite.

Como se puede apreciar en la figura 25, se determinaron las dimensiones del horno rotatorio con medidas de longitud, diámetro y volumen de capacidad de 5.55m, 1m y 4.75m<sup>3</sup> respectivamente a partir de un valor semilla, sin embargo, es necesario un estudio paramétrico o análisis de sensibilidad que determine en un rango de tolerancia las condiciones de operación indicadas para el proceso.

### 3. EVALUACION DEL PROCESO SINTETIZADO MEDIANTE SIMULACION UTILIZANDO CRITERIOS ENERGETICOS

En este capítulo se llevan a cabo los respectivos balances de energía para las unidades de reacción y condensación, considerando y determinando el requerimiento de flujo volumétrico en m<sup>3</sup>/s para los compuestos de calentamiento y enfriamiento de las unidades anteriormente mencionadas.

Por último, se realiza un análisis de sensibilidad en el horno rotatorio y en el condensador, el cual tiene como objetivo observar el comportamiento que puede llegar a presentar el proceso descrito ante la variación de parámetros clave como el flujo de biomasa y la temperatura de operación, para examinar mediante variables respuesta (tiempo de residencia hidráulico, flujo de gases, calor suministrado al horno, calor cedido en el condensador y flujo volumétrico de gases de combustión).

Cabe aclarar que este diseño conceptual puede ser evaluado por completo en Aspen plus, sin embargo, requiere de herramientas como la implementación de subrutinas de fortran que permitan considerar la cinética de reacción para la estimación de la fase reactiva, esto hace parte de una curva de aprendizaje diferente a la establecida para el desarrollo del presente estudio. Por lo tanto, se realizó la programación del sistema descrito en el capítulo anterior por medio de MATLAB r2019a.

#### 3.1 Balance de energía

Con base al esquema propuesto del proceso de pirólisis se presentan los balances de energía para las unidades implicadas que presentan transferencia de energía.

##### 3.1.1 *Horno rotatorio*

Teniendo en cuenta el esquema mostrado en la Figura 20, se toma como referente nuevamente el elemento diferencial que junto con el permitirá la representación del balance de energía (Ec. 43) en el equipo.

Ecuación 43

$$Acumulación = Entradas - Salidas + Calor \quad Ec. (43)$$



El termino de Acumulación en la ecuación anterior es despreciable lo que su valor lo convierte en una cifra muy cercana de cero, debido a que el proceso se asume el estado estacionario. De esta manera, La ecuación 43 (Ec. 43) queda de la siguiente manera con cada uno de sus términos sustituidos.

Ecuación 43

$$0 = \sum_{i=1}^c [QC_{ix}H_{ix}(T) - QC_{ix+dx}H_{ix+dx}(T)] + d\dot{q} \quad \text{Ec. (43)}$$

Donde:

$QC_{ix}H_{ix}(T)$ : *Entrada*

$QC_{ix+dx}H_{ix+dx}(T)$ : *Salida*

$d\dot{q}$ : *Flujo de calor*

Considerando que la Entalpía es únicamente función de la temperatura. Por lo tanto, su valor no dependerá de la composición y otros parámetros que puedan afectarle. Así como también se supone un flujo volumétrico constante. Adicionalmente la ecuación 43 (Ec.43), se deriva con respecto al volumen obteniendo la siguiente expresión representada como las ecuaciones 44 y 45.

Ecuación 44

$$0 = \sum_{i=1}^c \left[ -\frac{dQC_{ix}H_{ix}(T)}{dV} \right] + \frac{\delta \dot{q}}{\delta V} \quad \text{Ec. (44)}$$

Ecuación 45

$$0 = \sum_{i=1}^c \left[ -QH_{ix}(T) \frac{dC_{ix}}{dV} \right] + \frac{\delta \dot{q}}{\delta V} \quad \text{Ec. (45)}$$

A partir del balance de materia desarrollado en la sección 2.2.2, es posible deducir la siguiente ecuación (Ec.46)

Ecuación 46

$$\left(\frac{dC_{ix}}{dV}\right) = \rho(1 - \varepsilon) \frac{r_{total\ i}}{Q} \quad Ec. (46)$$

Donde

Ecuación 47

$$r_{total\ i} = \sum_{k=1}^R \nu_{ik} r_k \quad Ec. (47)$$

Donde:

R= número de reacciones.

$\nu_{ik}$  = coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción k.

$r_k$  = velocidad de la reacción k.

Reemplazando la (Ec. 47) en la (Ec. 46), resulta la ecuación global (Ec.48) de balance de energía en el horno rotatorio.

Ecuación 48

$$\frac{\delta \dot{q}}{\delta V} = - \sum_{k=1}^R [-\rho(1 - \varepsilon)r_k \Delta H_k(T)] \quad Ec. (48)$$

El desarrollo de esta sumatoria se muestra a continuación.

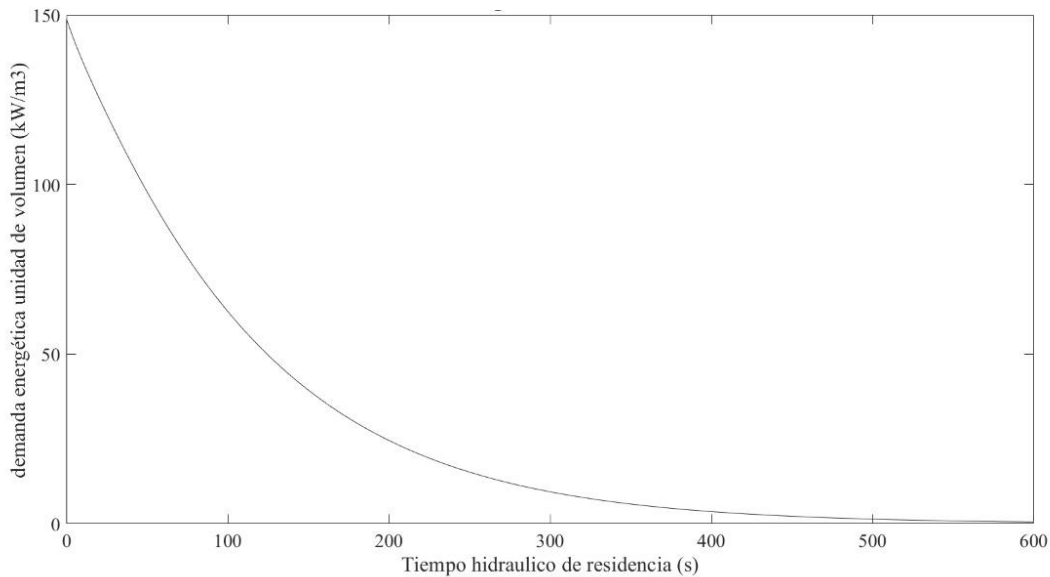
$$\frac{\delta \dot{q}}{\delta V} = -[-\rho(1 - \varepsilon)(r_1 \Delta H_1(T) + r_2 \Delta H_2(T) + r_3 \Delta H_3(T))]$$

Donde los términos  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  son las velocidades para cada reacción y  $\Delta H$  es la energía requerida o desprendida por cada reacción, en la sección 2.3 se discute sobre el efecto del tamaño de partícula y la temperatura sobre la tasa global de pirólisis, teniendo en cuenta el rango operativo sobre el cual se establece el proceso (0.3-0.85 mm) sobre el cual el efecto de las reacciones secundarias sobre la tasa global no es considerable en relación a tamaños de muestra mayores (>1mm), por lo tanto se decidió trabajar con los calores de reacción reportados por Koufopoulos et al. [28] cuyo valor para  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  es de -255 y 20 kJ/kg respectivamente, el planteamiento de cada una de las

ecuaciones necesarias para obtener el valor de la demanda energética del horno rotatorio puede ser comprobado en los apartados anteriores y en el Anexo correspondiente al programa realizado en Matlab.

**Figura 27**

*Demanda energética de la unidad reactiva*



*Nota.* Comportamiento del calor requerido para el proceso de pirólisis.

De la figura descrita anteriormente (Figura 26), se pudo determinar el calor total del proceso de pirólisis por medio de la integral definida entre los límites acotados por el tiempo hidráulico de residencia, siendo el límite superior el tiempo máximo de residencia. Para tal fin, se hace uso de la función *Trapz* presente en el programa MATLAB, obteniendo el valor de  $1.52 \times 10^4$  kilovatios por unidad de volumen ( $\text{kW/m}^3$ ) aterrizado a las dimensiones del equipo, corresponde a  $7.23 \times 10^4$  kilovatios.

A partir de este valor de la demanda energética se determinó el flujo de gases de combustión necesario para el suministro de calor al equipo por medio del siguiente cálculo.

Como primer paso es necesario establecer el estado inicial del gas de combustión, como la fuerza impulsora que da lugar a la transferencia de calor es el gradiente de temperaturas, se establece una

temperatura mucho mayor a la que se requiere llevar a la biomasa. Otra consideración importante para realizar es que el gradiente de temperaturas entre las corrientes de salida del horno rotatorio tiene que ser mayor a 15 grados según [47].

En la sección 2.5.2 es posible verificar las temperaturas de entrada y salida de las corrientes correspondientes a cada unidad.

Teniendo en cuenta lo anterior, el siguiente desarrollo matemático es realizado para determinar la cantidad de gases de combustión.

A partir de la primera ley de la termodinámica se tiene que (Ec 49).

Ecuación 49

$$\dot{q} = m_{gc}\Delta h_{gc} \quad Ec. (49)$$

Donde el cambio de entalpía a presión constante para los gases de combustión en este caso específico viene dado por (Ec.50).

Ecuación 50

$$\Delta h_{gc} = \int_{640}^{800} C_p dT \quad Ec. (50)$$

El polinomio de la capacidad calorífica en estado gaseoso para los gases de combustión viene dado por la siguiente expresión establecida por Aly-Lee (Ec.51).

Ecuación 51

$$C_p^{*,ig} = C_{1i} + C_{2i} \left( \frac{C_{3i}/T}{\sinh(C_{3i}/T)} \right)^2 + C_{4i} \left( \frac{C_{5i}/T}{\cosh(C_{5i}/T)} \right)^2 \quad Ec. (51)$$

Las constantes para el gas de combustión del Diesel son provistas por medio del software Aspen plus v11®, sus valores con sus respectivas unidades son presentados a continuación.

C1=248976.8 J/kmol K

C2=77686.8 J/kmol K

C3=1235.959 K

$$C4=400927.5 \text{ J/kmol K}$$

$$C5=614.3928 \text{ K}$$

Teniendo en cuenta que se está hablando de gases resulta más acorde reportar el resultado en unidades de flujo volumétrico.

La solución de la integral se realiza por medio del software Matlab R2019a, y el resultado correspondiente a la cantidad de suministro de gases de combustión tiene un valor de  $0.69\text{m}^3/\text{s}$ .

### 3.1.2 *Condensador*

Como anteriormente se mencionó en la sección (2.5.2), esta unidad de proceso tiene como finalidad realizar la separación de la fase condensable de la no-condensable. Para tal fin se hace uso del modelo establecido por Kiran Kumar Palla [46].

Con base en el mecanismo de reacción y lo discutido en el capítulo 1, el producto gaseoso de la pirólisis de biomasa presenta una fracción condensable dependiendo de las condiciones de operación y de la naturaleza de la biomasa. Para el desarrollo del modelo de Kumar es necesario entonces establecer la composición del efluente gaseoso, el autor del presente modelo presenta una caracterización de dicha corriente, en el cual se utilizan las fracciones volumétricas para el cálculo de la demanda energética del condensador.

**Tabla 6**

*Suposición de composición del efluente gaseoso con base en la literatura*

Nombre	Fracción volumétrica inicial
Ácido acético	0.037
Butanal	0.109
Ácido butírico	0.011

**Tabla 6. continuación**

Alcohol coniferílico	0.19
Ácido fórmico	0.042
Guaiacol	0.108
Pentanal	0.021
Fenol	0.054
Propanal	0.144
Ácido propiónico	0.017
Vapor de agua	0.267

**Nota.** Tomada y adaptada de K. K. P. V. Satya, “Computational modelling of the condensation process of the fast pyrolysis vapours in liquid collection systems,” *Univ. Liverpool*, no. 2015.

A partir de la tabla 6 se tomaron los datos de composición del gas añadiendo la cantidad de gas de nitrógeno proveniente del gas suministrado al reactor.

El desarrollo del modelo matemático para el condensador se realiza a continuación.

Se parte de las funciones de tres parámetros correspondientes a las ecuaciones de estado (Ec.52- Ec.53).

Ecuación 52

$$f_0(\tau^i) = \gamma_1(\tau^i - \exp(1 - \tau^i)) + \gamma_2((\tau^i)^{\gamma_3} - \exp(1 - \tau^i)) \quad \text{Ec. (52)}$$

Ecuación No 53

$$f_1(\tau^i) = \gamma_4(\tau^i - \exp(1 - \tau^i)) + \gamma_5((\tau^i)^{\gamma_6} - \exp(1 - \tau^i)) \quad \text{Ec. (53)}$$

Donde:

$$\tau^i = \frac{1}{T_r^i}$$

$$\tau_b^i = \frac{T_c^i}{T_b^i}$$

$i$  = Especie

$T_c^i$  = Temperatura crítica de la especie  $i$

$T_b^i$  = Temperatura de ebullición de la especie  $i$

$\gamma_k$  = Constantes universales de la ecuación de estado

Con base en las ecuaciones anteriormente presentadas, se evalúan en función de  $\tau_b$  para calcular el valor del factor acéntrico (Ec. 54) para cada una de las especies.

Ecuación 54

$$\omega^i = (0.013162987 - \ln P_c^i - f_0(\tau_b^i)) / f_1(\tau_b^i) \quad \text{Ec. (54)}$$

Donde:

$P_c^i$  = Presión crítica de la especie  $i$

Por medio de la correlación de Pitzer modificada (Ec.55), se puede calcular el calor latente de vaporización en función del factor acéntrico y la temperatura reducida ( $T_r$ ).

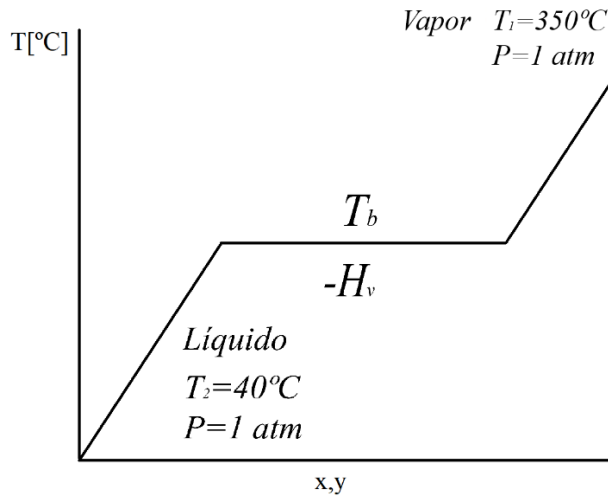
Ecuación 55

$$H_v^i = \left( 7.08(1 - T_r^i)^{0.354} + 10.95\omega^i(1 - T_r^i)^{0.456} \right) RT_c^i \quad \text{Ec. (55)}$$

3.1.2 a. Ruta termodinámica. En vista de obtener productos en fase líquida por medio de la condensación, es necesario apoyarse de una ruta termodinámica (Figura 27), la cual demuestra de manera gráfica los procesos de enfriamiento y cambios de fases necesarios para llegar al estado determinado.

**Figura 28**

*Condensación isobárica del efluente gaseoso.*



**Nota.** La figura 27 representa la ruta termodinámica que involucra el enfriamiento **isobárico** hasta la temperatura de ebullición de cada especie seguido por el cambio de fase, para finalmente ser sometido a un enfriamiento hasta la temperatura deseada.

El esquema que se presenta con anterioridad se interpreta de manera matemática de la siguiente manera:

La ruta termodinámica para cada especie involucrada en el proceso está establecida por la siguiente ecuación (Ec.56).

Ecuación 56

$$H^i = m^i [C_{pv}^i (T_b^i - T_1) - H_v^i + C_{pl}^i (T_2 - T_b^i)] \quad \text{Ec. (56)}$$

Donde:



$m^i =$  Flujo másico de la especie i

$C_{pv}^i =$  Capacidad calorífica de la especie i en estado vapor

$C_{pl}^i =$  Capacidad calorífica de la especie i en estado líquido

$T_2 =$  Temperatura final

$T_1 =$  Temperatura inicial

$H_v^i =$  Calor latente de vaporización

$T_b^i =$  Temperatura de ebullición de la especie i

Así pues, el cálculo del calor neto necesario para condensar totalmente los productos es descrito por la siguiente ecuación (Ec. 57)

Ecuación 57

$$q_{neto} = \sum_{i=1}^c H^i = \sum_{i=1}^c m^i [C_{pv}^i(T_b^i - T_1) - H_v^i + C_{pl}^i(T_2 - T_b^i)] \quad Ec. (57)$$

El desarrollo de este modelo se encuentra en el Anexo, Los resultados son presentados en la Tabla 7 que se muestra a continuación.

**Tabla 7**

*Tabla resumen*

<b>Sustancia</b>	<b><math>h_{c1, i}(\text{kJ/Kg})</math></b>	<b><math>h_{v, i}(\text{kJ/Kg})</math></b>	<b><math>h_{c2, i}(\text{kJ/Kg})</math></b>
<b>Ácido acético (1)</b>	$-3.68 \times 10^5$	$2.61 \times 10^3$	$-9.76 \times 10^4$
<b>Butanal (2)</b>	$-4.24 \times 10^5$	$2.39 \times 10^3$	$-4.17 \times 10^4$
<b>Ácido Butírico (3)</b>	$-3.05 \times 10^5$	$4.21 \times 10^3$	$-1.61 \times 10^5$
<b>Alcohol Coniferílico (4)</b>	$-3.04 \times 10^5$	$1.22 \times 10^4$	$-1.62 \times 10^5$

**Tabla 7. continuación**

<b>Ácido Fórmico (5)</b>	<b>-3.91x10<sup>5</sup></b>	<b>1.79 x10<sup>4</sup></b>	<b>-7.48 x10<sup>4</sup></b>
<b>Guaiacol (6)</b>	<b>-2.43x10<sup>5</sup></b>	<b>2.57 x10<sup>4</sup></b>	<b>-2.23 x10<sup>5</sup></b>
<b>Pentanal (7)</b>	<b>-3.41x10<sup>5</sup></b>	<b>6.93 x10<sup>3</sup></b>	<b>-1.25 x10<sup>5</sup></b>
<b>Fenol (8)</b>	<b>-2.78x10<sup>5</sup></b>	<b>4.75 x10<sup>3</sup></b>	<b>-1.88 x10<sup>5</sup></b>
<b>Propanal (9)</b>	<b>-4.55x10<sup>5</sup></b>	<b>2.77 x10<sup>3</sup></b>	<b>-1.04 x10<sup>4</sup></b>
<b>Ácido Propanóico (10)</b>	<b>-3.36x10<sup>5</sup></b>	<b>2.87 x10<sup>3</sup></b>	<b>-1.29 x10<sup>5</sup></b>
<b>Vapor de Agua (11)</b>	<b>-3.92x10<sup>5</sup></b>	<b>2.61 x10<sup>3</sup></b>	<b>-7.38 x10<sup>4</sup></b>
<b>Nitrógeno (12) (kW)</b>		<b>-133.41</b>	
<b>q̇ neto (kW)</b>		<b>-5.06x10<sup>3</sup></b>	

**Nota.** hc1y hc2 son los cambios de entalpía específica debido al enfriamiento isobárico de las sustancias, hv es la entalpía específica de condensación o vaporización estimada por la correlación de Pitzer.

Se aplica el mismo procedimiento reportado en la sección 3.1.1 utilizado para hallar la cantidad de gases de combustión en el horno rotatorio, en este caso para hallar la cantidad en m<sup>3</sup>/s de fluido de enfriamiento, antes de realizar el cálculo es necesario aclarar que el fluido de enfriamiento se estableció como agua, debido a su gran disponibilidad y capacidad calorífica, este fluido ingresa a 25°C y sale del proceso con una temperatura de 200°C.

La expresión para la capacidad calorífica del agua difiere de la reportada para los gases de combustión, esta ecuación (Ec. 58) se extrajo de la base de datos de NIST [48].

Ecuación 58

$$C_{p,w} = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad \text{Ec. (58)}$$

Donde:

$C_{p,w}$  = Capacidad calorífica en (J/mol K)

$T$  = Temperatura en (K/1000)

Las constantes para evaluar la integral de la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura son las siguientes:

A=-203.6

B=1523.29

C=-3196.41

D=2474.45

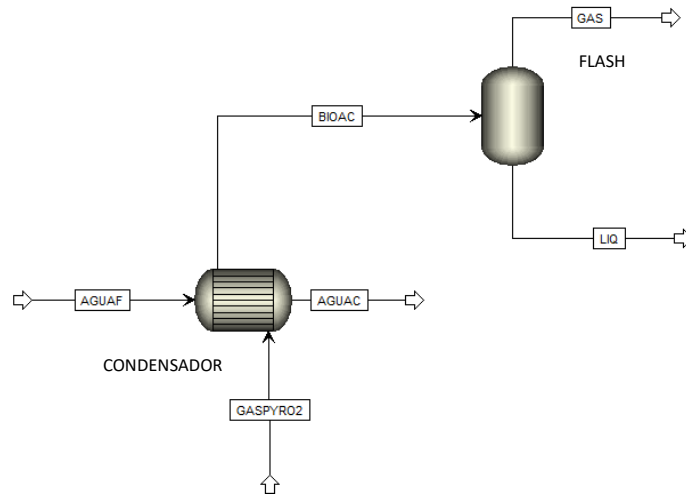
E=3.85

El flujo necesario de agua para llevar a cabo la condensación bajo las condiciones establecido corresponde a  $1.11\text{m}^3/\text{s}$ .

De la misma manera se realizó la simulación de un condensador por medio de aspen plus V11, el siguiente esquema muestra la secuencia realizada.

**Figura 29**

*Esquema de la simulación de la condensación del efluente gaseoso*



**Nota.** la figura 28 es un esquema realizado en aspen plus V11, para la simulación de la condensación de biogás, las corrientes nombradas como AGUAF y AGUAC representan el fluido de enfriamiento y la corriente GASPYRO2 es la corriente de biogás que posteriormente se separa en una unidad de flash.

Los datos de entrada son los mismos que se proponen en el programa realizado en MATLAB.

La demanda energética para este equipo según el software Aspen plus V11. Es de -3677.71 kW tomando este valor como el valor más cercano a la realidad, es posible decir que, según el modelo reportado y programado para el condensador, el error relativo es del 37.53%, que se puede atribuir a la metodología seleccionada en función de la solución numérica del equipo y al manejo de los polinomios.

### 3.2 Análisis de sensibilidad

Este apartado tiene como fin de evaluar la influencia de ciertos cambios en variables de operación y la respuesta por parte del sistema conceptualizado.

A continuación, las tablas 8 y 9 junto con la figura 29 muestran los resultados en equipos concretos, de un estudio paramétrico realizado para las variables propensas a ser manipuladas en la unidad reactiva del proceso.

**Tabla 8**

*Comportamiento de la unidad reactiva en función de la variación del flujo de alimentación y de la temperatura*

Variable manipulada		Variables respuesta				
Variable	Valor Variable	tao (s)	V (m <sup>3</sup> )	q (kW)	G (kg/s)	G,comb (m <sup>3</sup> /s)
Flujo biomasa (Kg/s)	1	600	0,9	1,49x10 <sup>4</sup>	0,7	0,14
	4,72	600	4,36	7,23x10 <sup>4</sup>	3,41	0,62
	6	600	5,52	9,16x10 <sup>4</sup>	4,32	0,87
Temperatura de operación (K)	573	4300	31,23	5,28x10 <sup>5</sup>	3,11	5,02
	623	600	4,36	7,23x10 <sup>4</sup>	3,41	0,62
	673	250	1,81	2,98x10 <sup>4</sup>	3,58	0,43
	873	25	0,18	2,94x10 <sup>3</sup>	3,72	0,04

**Nota.** tao es el tiempo de residencia hidráulico en segundos, V es el volumen del equipo, q la demanda energética, G corresponde al flujo de gases y volátiles producidos y G,comb es el gas de combustión requerido para el calentamiento. Para el estudio de la incidencia de la temperatura se dejó fijo el flujo másico de alimento en la fase reactiva por lo tanto los resultados que se analizarán a continuación están enfocados en un caso base que permite coherencia en la comparación.

**Tabla 9**

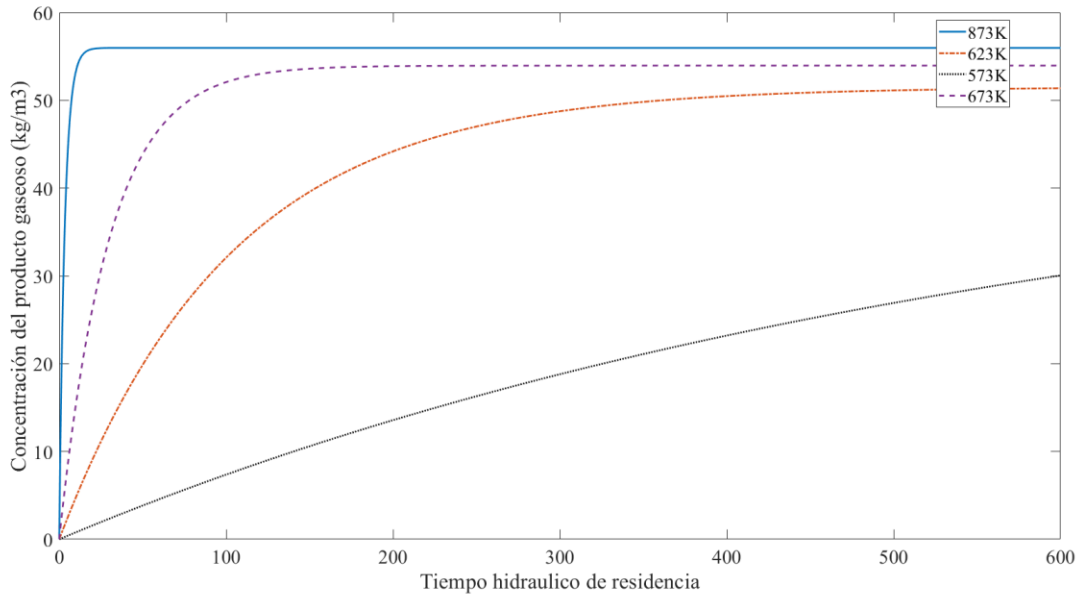
*Respuesta por parte del condensador ante las variaciones en el reactor*

Variable manipulada		Variables respuesta		
Variable	Valor Variable	G (kg/s)	q cond (kW)	m,w (m <sup>3</sup> /s)
Flujo biomasa (Kg/s)	1	0,7	(-)1,04x10 <sup>3</sup>	0,22
	4,72	3,41	(-)5,06x10 <sup>3</sup>	1,1
	6	4,32	(-)6,40x10 <sup>3</sup>	1,4
Temperatura de operación (K)	573	3,11	(-)4,12x10 <sup>3</sup>	0,9
	623	3,41	(-)5,06x10 <sup>3</sup>	1,1
	673	3,58	(-)6,04x10 <sup>3</sup>	1,32
	873	3,72	(-)1,03x10 <sup>4</sup>	2,26

**Nota.** q cond, hace referencia al calor retirado por el condensador y m,w al flujo de agua necesario.

**Figura 30**

*Efecto de la temperatura sobre el comportamiento de los gases y volátiles como producto de la pirólisis*



**Nota.** La figura 29 representa el perfil de concentraciones que presenta el producto gaseoso de la pirólisis en función del tiempo de residencia en segundos a diferentes temperaturas.

### Conclusiones parciales del Capítulo No 3

A partir de las consideraciones realizadas sobre el reactor de horno rotatorio se identificó que las variables que pueden ser manipuladas son el flujo de biomasa y la temperatura de operación .

Como se puede apreciar en la tabla 8, en el rango comprendido entre los flujos de alimento de 4.72 y 6 kg/s el aumento porcentual es del 27.12%, por lo tanto es posible afirmar que el efecto del incremento del flujo de biomasa (que es alimentado a la unidad reactiva), como es de esperarse presenta un incremento proporcional a esta cantidad porcentual, la cual evaluada en todas las variables en las que se estudia la respuesta por parte del volumen de control por ejemplo la demanda energética del reactor en el caso base presenta un valor de  $7.23 \times 10^4$  kW y aplicando el aumento determinado evaluada en la tabla 8, con un valor de  $9.16 \times 10^4$  kW. Lo anterior se afirma una vez más evaluando los resultados de la tabla 9 en donde, ante el aumento en masa de gases

condensables, la demanda energética y la cantidad de fluido de enfriamiento incrementa de manera proporcional al flujo de biomasa alimentado.

En cuanto a la conversión de biomasa en producto gaseoso, no presenta un incremento debido a que la aparición de productos según los balances de materia planteados anteriormente depende únicamente de la temperatura y de las condiciones iniciales de concentración de reactivos en cada una de las coordenadas axiales del elemento diferencial que describe el equipo.

Al aumentar la temperatura de operación en el rango establecido por Koufopoulos et al 1991 de 573 a 873 K, los tiempos de retención hidráulica disminuyen considerablemente desde 4300 segundos para el límite inferior hasta 25 segundos para el límite superior junto con el volumen del equipo ( $31.23-0.18 \text{ m}^3$ ). Si bien, lograr mayores temperaturas a través del calentamiento implica mayor suministro de energía, el tiempo de residencia es el factor que determina en qué proporción aumenta o disminuye la demanda energética, es decir que a mayores temperaturas (873 K) menor demanda energética ( $2.29 \times 10^3 \text{ kW}$ ), y en consecuencia menor suministro de gases de combustión ( $0.04 \text{ m}^3/\text{s}$ ) debido a los menores tiempos de retención (25 s) en comparación al caso base.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de la revisión bibliográfica se evaluaron diversos comportamientos cinéticos de diferentes tipos de biomasa en un proceso de pirólisis. El modelo cinético propuesto por Koufopoulos et al. presentó un índice de correlación del 88%, el cual permitió establecerlo como el modelo cinético principal para el desarrollo de la investigación, a la temperatura de operación de 623 K con aserrín como materia prima.

La unidad reactiva conceptualizada en el presente estudio es capaz de procesar un alimento de aserrín seco correspondiente a 4.722 kg/s, con una conversión del 72.32% en productos gaseosos y volátiles, requiriendo de un suministro energético de  $7.23 \times 10^4$  kW, con medidas de longitud, diámetro y volumen de capacidad de 5.55m, 1m y  $4.75 \text{m}^3$  respectivamente. Siendo esta última la unidad más demandante del proceso, lo que conlleva a la utilización de gases de combustión como fuente de energía principal del proceso reactivo.

Se identificó que los gases de pirólisis son los productos más abundantes dentro del proceso reactivo, por lo tanto, el diseño conceptual presentado en esta investigación se enfoca en la producción de bioaceite por medio de la condensación del efluente gaseoso, sin descartar el char como materia prima de provecho energético para la combustión y ambiental enfocado en el sector agroindustrial.

Al aumentar la temperatura de operación en el rango establecido por Koufopoulos et al (1991) de 573 a 873 K, Los tiempos de retención hidráulica disminuyen considerablemente hasta los 25 segundos para la temperatura de 873 K junto con el volumen del equipo ( $0.18 \text{m}^3$ ). Si bien, lograr mayores temperaturas a través del calentamiento implica mayor suministro de energía el tiempo de residencia es el factor que determina en qué proporción aumenta o disminuye la demanda energética; es decir que a mayores temperaturas menor es la demanda energética y en consecuencia menor es el suministro de gases de combustión, debido a los menores tiempos de retención.



La implementación de este diseño conceptual representa una opción viable para un escalamiento industrial donde se permita obtener los productos de bioaceite y biochar a partir de aserrín, permitiendo así incorporar dicho material como referente potencial al usarse como materia prima. De igual manera utilizarse para la obtención de productos sostenibles y competentes anteriormente mencionados debilitando así la dependencia de combustibles fósiles.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Serdar Yaman, "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", *Energy conversion and management*, vol. 45, no. 5 pp 252-265, jul 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8). [Accessed: 27- Oct- 2020].
- [2] S. Clarke, P. Eng. and F. Preto, "Biomass Burn Characteristics", Ontario, 2015.
- [3] P. Basu, *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction*. London: Academic Press, 2013.
- [4] M. Uddin et al., "An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies", *Energies*, vol. 11, no. 11, p. 3115, 2018. Available <https://doi.org/10.3390/en11113115>.
- [5] M. Baray Guerrero, "Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirólisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles", *Ecorfan.org*, 2019. [Online]. Available:  
[https://www.ecorfan.org/republicofperu/research\\_journals/Revista\\_de\\_Energias\\_Renovables/vol3num9/Revista\\_de\\_Energ%C3%ADas\\_Renovables\\_V3\\_N9.pdf#page=9](https://www.ecorfan.org/republicofperu/research_journals/Revista_de_Energias_Renovables/vol3num9/Revista_de_Energ%C3%ADas_Renovables_V3_N9.pdf#page=9). [Accessed: 05-Mar- 2021].
- [6] Steven Ricke., Claude-Gilles Dussap., Samir Kumar Khanal., Edgard Gnansounou., Christian Larroche. and Ashok Pandey., *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 2nd ed. Elsevier, 2019, pp. 217-238.
- [7] Bridgwater, A., Meier, D. and Radlein, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), pp.1479-1493.
- [8] Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *ChemInform*, 35(31).

- [9] The NEED Project. 2020. *National Energy Education Development Project · The NEED Project*. [online] Available at: <<https://www.need.org>> [Accessed 9 October 2020].
- [10] Demirbas, A., 2007. Producing and Using Bioethanol as an Automotive Fuel. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 2(4), pp.391-401.
- [11] M. J. Kabir, A. A. Chowdhury, and M. G. Rasul, “Pyrolysis of municipal green waste: A modelling, simulation and experimental analysis,” *Energies*, vol. 8, no. 8, pp. 7522–7541, 2015, doi: 10.3390/en8087522.
- [12] Q. Xiong *et al.*, “Overview of Computational Fluid Dynamics Simulation of Reactor-Scale Biomass Pyrolysis,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 2783–2798, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02634.
- [13] J. F. Peters, S. W. Banks, A. V. Bridgwater, and J. Dufour, “A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus,” *Appl. Energy*, vol. 188, pp. 595–603, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.030.
- [14] S. Ramirez Alfonso y M. Reyes Nieto, "Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos de la ananas comosus (piña) para la producción de xilitol por hidrólisis enzimática", 2017.
- [15] Shurong Wang, Gongxin Dai, Haiping Yang, Zhongyang Luo, “Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state of the art review”, *Progress in Energy and combustion science*, vol. 62, no. 1 pp 40-41, sept 2017, doi:[Accessed: 27- Oct- 2020].
- [16] T. A. J. Kuhlbusch, “Thomas A. J. Kuhlbusch,” vol. 280, no. June, pp. 1903–1904, 1998, doi: 10.1126/science.280.5371.1903.

- [17] J. Wang and S. Wang, "Preparation, modification and environmental application of biochar: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 227, pp. 1002–1022, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282.
- [18] Sadaska, S. and Boateng, A., 2017. *Pyrolysis And Bio-Oil*. [online] Available at: <https://www.uaex.edu/publications/PDF/FSA-1052.pdf> [Accessed 6 November 2020].
- [19] P. Gilbert, C. Ryu, V. Sharifi, and J. Swithenbank, "Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops," *Fuel*, vol. 88, no. 8, pp. 1491–1497, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.03.015.
- [20] T. G. Bridgeman, J. M. Jones, I. Shield, and P. T. Williams, "Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties," *Fuel*, vol. 87, no. 6, pp. 844–856, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.05.041.
- [21] Pandey, A., Larroche, C., Gnansounou, E., Kumar Khanal, S., Dussap, C. and Ricke, S., 2019. *Biofuels: Alternative Feedstocks And Conversion Processes For The Production Of Liquid And Gaseous Biofuels*. 2da ed.
- [22] G. Andrés Obando, "Condiciones de diseño de un Reactor de Pirolisis a escala de laboratorio para la obtención de Biocarbón a partir de Residuos Orgánicos Sólidos ( ROS )," p. 83, 2015, [Online]. Available: [https://ridum.umanizales.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12746/2590/1/informe final trabajo investigacion Gabriel\\_Obando\\_2016.pdf](https://ridum.umanizales.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12746/2590/1/informe_final_trabajo_investigacion_Gabriel_Obando_2016.pdf).
- [23] V. Dhyani and T. Bhaskar, "Pyrolysis of biomass," *Biomass, Biofuels, Biochem. Biofuels Altern. Feed. Convers. Process. Prod. Liq. Gaseous Biofuels*, pp. 217–244, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9.

- [24] S. Wang, B. Ru, H. Lin, and Z. Luo, "Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles," *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 378–383, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.026.
- [25] A. Gomez. (2008). Pirólisis de biomasa, cuesco de palma. [En Linea]. Disponible en: <https://cutt.ly/GnW0Vvx>.
- [26] C. A. Koufopoulos, A. Lucchesi, and G. Maschio, "Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 67, no. 1, pp. 75–84, 1989, doi: 10.1002/cjce.5450670111.
- [27] S. Michailos, "Kinetic modelling and dynamic sensitivity analysis of a fast pyrolysis fluidised bed reactor for bagasse exploitation", *Taylor & Francis*. University of Sheffield, United Kingdom, 2018.
- [28] "La producción mundial de caña de azúcar | Yara Colombia", *Yara None*, 2021. [Online]. Available: <https://cutt.ly/NnW5l3m> [Accessed: 10- Abril- 2021].
- [29] B. Miljković, "Modeling for Pyrolysis of Solid Biomass", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. Serbia, 2019.
- [30] C. A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, and A. Lucchesi, "Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 69, no. 4, pp. 907–915, 1991, doi: 10.1002/cjce.5450690413.
- [31] J. Fink, *Polymer waste management*, 1st ed. John Wiley & Sons, 2018, pp. 106-108.
- [32] M. Marafi, A. Stanislaus and E. Furimsky, *Handbook of spent hydroprocessing catalysts*, 1st ed. Elsevier, 2010, pp. 188-190.
- [33] E. Benanti, C. Freda, V. Loreface, G. Braccio, and V. K. Sharma, "Simulation of olive pits pyrolysis in a rotary kiln plant," *Therm. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 145–158, 2011, doi: 10.2298/TSCI090901073B.

- [34] N. Descoins, J. L. Dirion, and T. Howes, “Solid transport in a pyrolysis pilot-scale rotary kiln: Preliminary results - Stationary and dynamic results,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 2, pp. 315–321, 2005, doi: 10.1016/j.cep.2004.02.025.
- [35] J. J. Manyà, M. A. Ortigosa, S. Laguarda, and J. A. Manso, “Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar,” *Fuel*, vol. 133, pp. 163–172, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.05.019.
- [36] B. Xu and A. Li, “Effect of high-pressure on pine sawdust pyrolysis: Products distribution and characteristics,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1864, 2017, doi: 10.1063/1.4992933.
- [37] A. U. A. E. e S. P. Mayor, “Informe mensual de Supervisión y Control 19 de julio al 18 de agosto 2020” 2020.
- [38] WALTER H. DUDA., *Manual tecnologico del cemento*. [S.l.]: Reverte, 2021.
- [39] C. H. D., “Metallurgical Furnaces,” *Nature*, vol. 112, no. 2821, pp. 755–756, 1923, doi: 10.1038/112755a0.
- [40] N. Serret-Guasch, G. Giralt-Ortega, and M. Quintero-Ríos, “Caracterización de aserrín de diferentes maderas Characterization of Sawdust of different Woods,” *Tecnol. Química*, vol. XXXVI, no. 3, pp. 468–479, 2016, [En línea]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445546669012>.
- [41] “Free Online Interactive Psychrometric Chart”, *Flycarpet.net*, 2021. [En línea]. Disponible en: <http://www.flycarpet.net/en/PsyOnline>. [Fecha de acceso: 12- Jun- 2021].
- [42] "Filtro De Polvo/filtrator Con Pequeñas Separador Ciclón Industrial Colector De Polvo De Extracción De Humos Sistema - Buy Cyclone Separator, Welding Fume System, Dust Collector Producto disponible en Alibaba.com", *Spanish.alibaba.com*, 2021. [En línea]. Disponible en: [https://spanish.alibaba.com/product-detail/dust-filter-filtrator-with-small-cyclone-separator-industrial-dust-collector-fume-extraction-system-60606308109.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_image.5e754e9bRbVz3v&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/dust-filter-filtrator-with-small-cyclone-separator-industrial-dust-collector-fume-extraction-system-60606308109.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.5e754e9bRbVz3v&s=p). [Fecha de acceso: 10- Jun- 2021].

- [43] M. I. Taiwo, M. A. Namadi, and B. Mokwa, “Design and analysis of cyclone dust separator,” *Am. J. Eng. Res.*, no. 5, pp. 130–134, 2016, [En línea]. Disponible en: [www.ajer.org](http://www.ajer.org).
- [44] C. B. Shepherd and C. E. Lapple, “Flow Pattern and Pressure Drop in Cyclone Dust Collectors”, *Ind. Eng. Chem.* 1939, 31, 8, 972–984 ,1939.
- [45] L. Wang-li, “Theoretical Study of Cyclone Design,” no. May, pp. 1–137, 2004, [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/1969.1/2192>.
- [46] K. K. P. V. Satya, “Computational modelling of the condensation process of the fast pyrolysis vapours in liquid collection systems,” *Univ. Liverpool*, no. October 2015.
- [47] E. Arce-Medina, “Introducción al Diseño Básico de los Procesos Químicos,” *Academia.Edu.* 2011, [Online]. Available: [https://drive.google.com/file/d/1V1di2NnfdSBh-sgRdRzpYZLYYSc\\_UsL7/view](https://drive.google.com/file/d/1V1di2NnfdSBh-sgRdRzpYZLYYSc_UsL7/view).
- [48] NIST, “Libro del web de química del NIST, SRD 69”. U.S department of commerce, [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/anHKUKB> [Acceso: Jun. 8, 2021].

## LISTA DE ABREVIACIONES

- $r_i$  = Ley de velocidad de la especie (i)  
 $k_i$  = Constante cinética de la reacción (i)  
 $A_i$  = Factor pre – exponencial de la reacción (i)  
 $Ea_i$  = Energía de activación de la reacción (i)  
 $R$  = Constante universal de los gases ideales  
 $T$  = Temperatura  
 $t$  = Tiempo  
 $n$  = Orden de la reacción  
 $\delta$  = Coeficiente de deposición de gases y volátiles en el sólido  
 $G_i$  = Coeficiente (1) de la ecuación de Arrhenius modificada  
 $L_i$  = Coeficiente (2) de la ecuación de Arrhenius modificada  
 $e$  = Porosidad  
 $\rho_i$  = Densidad de la especie (i)  
 $Q$  = Caudal  
 $B$  = fracción de Biomasa  
 $C$  = Fracción de Biochar  
 $G$  = Fracción de Gas  
 $Cp_i$  = Calor específico de la especie (i)  
 $A$  = Area  
 $V$  = Volumen  
 $\tau$  = Tiempo de residencia hidráulico
- $\frac{dB}{dt}$  = Variación de la fracción de biomasa con respecto al tiempo
- $\frac{dC}{dt}$  = Variación de la fracción de biochar con respecto al tiempo
- $\frac{dG}{dt}$  = Variación de la fracción de gas con respecto al tiempo
- $\frac{dW}{dt}$  = Fracción residual de la biomasa con respecto al tiempo



## **ANEXOS**

### ANEXO 1. Recomendaciones

Revisar el potencial económico del diseño conceptual propuesto.

Utilizar otros modelos cinéticos referentes a un mismo proceso reactivo (Michailos y Miljkovic).

Implementar un análisis de ingeniería a detalle en para los equipos seleccionados.

## ANEXO 2. Algoritmos del proceso de pirólisis

Se encuentran disponibles en:

[https://drive.google.com/file/d/1Sq6Ja\\_th5MJ2SzfLAM7Zqq0uMdTX2P9k/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1Sq6Ja_th5MJ2SzfLAM7Zqq0uMdTX2P9k/view?usp=sharing)

ANEXO 3. Algoritmo para la estimación para el cálculo del reactor de pirólisis de biomasa.

