

Universidad Católica de Temuco Facultad de Ingeniería Departamento de Ciencias Matemáticas y Física

# Simulación computacional del proceso de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica

Por

Diego Reyes Espinoza

Profesor Guía

Dr. Aixa González Ruiz

Actividad Formativa Equivalente, para optar al grado de Magíster en Matemáticas Aplicadas

Temuco - 2 de marzo de 2020

Universidad Católica de Temuco Facultad de Ingeniería Departamento de Ciencias Matemáticas y Física

### COMISIÓN EVALUADORA

Profesor Guía:

Dr. Aixa González

Profesor informante:

Dr. Emilio Cariaga

Profesor informante:

Dr. Jacobo Hernández

Profesor informante:

-----

Ministro de fe:

Dirección de Postgrado

## Perfil de Egreso

Magíster en Matemáticas Aplicadas. Universidad Católica de Temuco.

El egresado del Magíster en Matemáticas Aplicadas es un profesional posgraduado que posee la competencia de aplicar la matemática al análisis de sistemas y procesos complejos en el ámbito de los fenómenos de transporte. Específicamente

Formula ecuaciones diferenciales como modelos matemáticos, en el ámbito de los fenómenos de transporte, para obtener una relación cuantitativa entre las variables relevantes del sistema.

Resuelve ecuaciones diferenciales como modelos matemáticos, utilizando técnicas numéricas y analíticas, para obtener valores cuantitativos de la variable respuesta del sistema.

Utiliza programas computacionales en la resolución, análisis y aplicación de ecuaciones diferenciales al mejoramiento de sistemas complejos en el ámbito de los fenómenos de transporte.

# Financiamiento

Este trabajo fue financiado por el **PROYECTO FONDECYT INICIACIÓN 11150088** 

# Agradecimientos

Agradezco muy especialmente a mi tutora, la Dra. Aixa González por su orientación y disposición en el desarrollo de este trabajo. Así también agradezo al director del programa de Magíster en Matemáticas Aplicadas, el Dr. Emilio Cariaga por su tiempo y orientación en esta actividad formativa equivalente. Por otra parte, agradezco a quiene colaboraron fervientemente en el desarrollo de esta actividad. Mi amigo, colega y hermano; el Ingeniero Civil Matemático, Eduardo Contrera, por su tiempo y disposición para la interpretación y modelación de los desafíos expuestos en este trabajo. Así también agradezco a mis colegas Pablo Alcazar, Alvaro Gutierrez, Eduardo Rivera, Alex Antequeda, Elsa Quezada, María José Andrade y Jaime Ulloa por su constante y permanente apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco también a mis amigos y colegas de la Universidad Austral de Chile, Sede Puerto Montt, en especial a mi compañera y amiga, Claudia Poblete por su constante apoyo y soporte en la finalización de este trabajo, y al Dr. Manuel Alarcón quien, desde su llegada ha colaborado conmigo en la importante misión de dirigir y levantar una carrera nueva, así como también su apoyo y consejos para la finalización de esta etapa.

Finalmente y no menos importante, agradezco a mi familia, en especial a mi amada madre quien me brindó todo su apoyo en este dificil proceso y mis amigas y amigos por su eterna paciencia y motivación para, a pesar de todas las dificultades, poder culminar esta etapa tan importante en mi vida. De antemano muchisimas gracias a todos.

#### Abstract

Currently, the depletion of fossil fuel sources is one of the problems that open the opportunity to use renewable energy. These fuels generate high greenhouse gas emissions, causing deterioration to the environment and contributing significantly to global warming. A form to solve this problem is to use residual biomass as a new renewable energy source, since conversion processes such as direct combustion, pyrolysis, among others, organic waste can be transformed in the form of heat and steam, electricity and biofuels, thus reducing the use of fossil fuels. Mathematical models have been developed that describe the process of slow biomass pyrolysis, which include reaction kinetics and mass transport. The modeling of these processes is a tool that helps to know and understand the behavior of a system, as well as control, optimize, design and evaluate the process to be modeled. The objective was to establish a mathematical model of the process of slow pyrolysis of oatmeal, through partial differential equations with mobile boundary conditions as a function of time, from the equipment conditions corresponding to 500  $^{\circ}C$  as pyrolysis temperature , with a residence time of biomass of 1 h and a heating rate of 10  $^{\circ}\mathrm{C}$ /min. a simplified model was also proposed, formulated by ordinary differential equations considering the system described above in steady state. Both models were solved using the numerical methods of Finite Differences and Runge-Kutta respectively. The results obtained with the models in question describe the pyrolysis process, the partial differential model being the one that best suits the expected results. These results were contrasted with works by other authors, who developed mathematical modeling of both slow, rapid pyrolysis processes and biomass gasification with similar conditions, obtaining important concordance in this regard. Finally, the most significant contribution of this work is to achieve a stable and useful model for the representation and estimation of lignocellulosic biomass thermoconversion.

#### Resumen

Actualmente, el agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles es una de las problemáticas que abren la oportunidad al uso de energías renovables. Estos combustibles generan altas emisiones de gases de efecto invernadero, provocando deterioro al medio ambiente y contribuyendo significativamente al calentamiento global. Una de las formas de resolver esta problemática, es usar la biomasa residual como nueva fuente de energía renovable, puesto que a partir de procesos de conversión como combustión directa, pirólisis, entre otros, se pueden transformar residuos orgánicos en forma de calor y vapor, electricidad y biocombustibles, disminuyendo así el uso de combustibles fósiles. Se han desarrollado modelos matemáticos que describen el proceso de pirólisis lenta de biomasa, en los cuales generalmente se incluye la cinética de reacción y fenómenos de transporte de materia. La modelación de estos distintos procesos, es una herramienta que otorga diversas aplicaciones y contribuciones, principalmente conocer y comprender el comportamiento de un sistema, así como controlar, optimizar, diseñar y evaluar el proceso a modelar. El principal objetivo de este trabajo consistió en establecer un modelo matemático del proceso de pirólisis lenta de cáscara de avena, a través de ecuaciones diferenciales parciales con condiciones de frontera móvil en función del tiempo, a partir de las condiciones del equipo correspondientes a  $500^{\circ}$ C como temperatura de pirólisis, con un tiempo de residencia de la biomasa de 1 h y una tasa de calentamiento de 10°C/min. A su vez, se propuso un modelo simplificado, formulado por ecuaciones diferenciales ordinarias considerando el sistema antes descrito en estado estacionario. Ambos modelos fueron resueltos utilizando los métodos numéricos de Diferencias Finitas y Runge-Kutta respectivamente. Los resultados obtenidos con los modelos en cuestión describen el proceso de pirólisis y entregan información acerca de la descomposición térmica, siendo el modelo en base a ecuaciones diferenciale parciales el que más se ajusta a los resultados esperados. Éstos fueron contrastados con trabajos de otros autores, quienes desarrollaron modelación matemática tanto de procesos de pirólisis lenta, rápida y gasificación de biomasas con condiciones similares, obteniendo concordancias importantes al respecto. Finalmente, la contribución más significativa de este trabajo es lograr un modelo útil para la representación y estimación de la termoconversión de biomasa lignocelulósica.

# Índice

1	Introducción	<b>2</b>
<b>2</b>	Objetivos	4
3	Modelo conceptual	5
	3.1 Biomasa	5
	3.2 Pirólisis	6
	3.3 Tipos de pirólisis	8
	3.4 Reactores de pirólisis	8
	3.5 Modelación matemática	10
	3.6 Métodos de solución	11
	3.7 Descripción del modelo conceptual	12
4	Materiales y métodos	19
	4.1 Modelo matemático	19
	4.2 Modelo Matemático del proceso de pirólisis lenta de biomasa	19
	4.3 Estimación de parámetros para resolución de modelo diferencial parcial	20
	4.4 Resolución por método de diferencias finitas	22
	4.5 Análisis del modelo en estado estacionario	25
<b>5</b>	Resultados	26
	5.1 Resultados objetivo específico 1	26
	5.2 Resultados objetivo específico 2	27
6	Discusión	38
7	Conclusión	43
8	Bibliografía	44
9	Anexos	48
	9.1 Anexo 1: Decrecimiento de altura	48
	9.2 Anexo 2: Resolución modelo 1 por Diferencias Finitas	49
	9.3 Anexo 3: Resolución de modelo 2 por Runge-Kutta	51

# Índice de cuadros

1	Parámetros de difusión y reacción de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica .	19
2	Decrecimiento de altura de biomasa respecto a distintos tiempos de pirólisis	21
3	Parámetros cinéticos y reactivos de la descomposición térmica de hemicelulosa	
	presente en la biomasa lignocelulósica simuladas en el modelo planteado para	
	el proceso de pirólisis lenta	27
4	Concentración máxima de hemicelulosa en el tiempo máximo de operación del	
	equipo a distintas energías de activación $E_a$	30
5	Parámetros cinéticos y reactivos de la descomposición térmica de celulosa pre-	
	sente en la biomasa lignocelulósica	31
6	Contentración máxima de celulosa en el tiempo máximo de operación del equipo	
	a distintas energías de activación $E_a$	33
7	Parámetros cinéticos y reactivos de la descomposición térmica de lignina pre-	
	sente en la biomasa lignocelulósica	34
8	Contentración máxima de lignina en el tiempo máximo de operación del equipo	
	a distintas energías de activación $E_a$	37

# Índice de figuras

1	Ejemplo de reactor de lecho fluidizado. (Romero, 2011)	9
2	Componentes de un reactor de lecho fijo (Siptech, 2016)	10
3	Reactor de pirólisis lenta de biomasa orgánica ubicado en Universidad Católica	
	de Temuco a cargo de la Dra. Aixa González	12
4	Esquema de un reactor de lecho fijo para pirólisis de biomasa lignocelulósica	13
5	Esquema de reactor de lecho fijo para pirólisis de biomasa lignocelulósica, donde $r$ corresponde al radio del área transversal al fluio de entrada de nitrógeno al	
	reactor, L corresponde a la altura del reactor de pirólisis, $z_{max}$ corresponde a	
	la altura máxima del sistema del reactor.	15
6	Representación de reactor de pirólisis estableciento el dominio móvil $\Omega$ y la	
	frontera móvil $\Gamma(t)$	17
7	Disminución de alturas a distintos tiempos de pirólisis	22
8	Concentración de flujo gaseoso en función de la altura del lecho de biomasa	26
9	Concentración de hemicelulosa respecto al tiempo con una energía de activación	
	$Ea_1$	28
10	Concentración de hemicelulosa respecto al tiempo con una energía de activación	
	$Ea_2$	29
11	Concentración de hemicelulosa respecto al tiempo con una energía de activación	
	$Ea_3$	30
12	Representación del aumento de la concentración de hemicelulosa respecto al	
	tiempo en dos dimensiones	31
13	Concentración de celulos a respecto al tiempo con una energía de activación ${\cal E}a_1$	32
14	Concentración de celulos a respecto al tiempo con una energía de activación ${\cal E}a_2$	32
15	Concentración de celulos a respecto al tiempo con una energía de activación ${\cal E}a_3$	33
16	Representación del aumento de la concentración de celulosa respecto al tiempo	
	en dos dimensiones	34
17	Concentración de lignina respecto al tiempo con una energía de activación $Ea_1$	35
18	Concentración de lignina respecto al tiempo con una energía de activación $Ea_2$	35
19	Concentración de lignina respecto al tiempo con una energía de activación $Ea_3$	36
20	Representación del aumento de la concentración de lignina respecto al tiempo	
	en dos dimensiones	37

#### Glosario

- [FG]: Concentración molar de la fracción gaseosa (condensables y no condensables) producto de la pirólisis de la biomasa [mol/L]
- $[FG]_0$ : Concentración molar inicial de la fracción gaseosa [mol/L]
- $[FG]_{\infty}$ : Concentración molar en el lecho del fluido [mol/L]
- $D_{[FG]C}:$  Constante de difusión de la fase gaseosa en el nitrógeno.
- $y_{FG}$ : Fracción molar de la fracción gaseosa
- $N_{FG}$  Densidad de flujo molar de la fracción gaseosa  $\left[\frac{mol}{cm^2min}\right]$
- $N_C:$  Fracción molar del flujo de Nitrógen<br/>o $[\frac{mol}{cm^2min}]$
- $k_c$ : Coeficiente de transferencia de masa  $\left[\frac{cm}{min}\right]$
- $k_i$ : Rapidez de reacción. Para este caso, y conforme a la literatura revisada, el modelo más apropiado es el de Arrhenius (Capart et al., 2004; Levenspiel, 2005) cuya ecuación está descrita por:

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

donde:

- \*  $A_i$ : Factor pre-experimental  $\left(\frac{1}{min}\right)$
- \*  $E_a$ : Energía de activación  $\left[\frac{J}{mol}\right]$
- \* R: Constante universal de gases ideales  $\left[\frac{J}{molK}\right]$
- \* T: Temperatura [K]

#### 1 Introducción

En la actualidad, debido a las constantes fluctuaciones en los costos de combustibles fósiles (y su directa incidencia en precios de combustibles), además de la tendencia al sobre consumo de dicho producto (Repsol, 2014), tanto en el plano nacional (INE, 2008; Tokman, 2008; Agostini & Saavedra, 2009) como internacional; así como el uso excesivo del carbón han generado un problema significativo en el agotamiento de fuentes fósiles para la generación de energía y usos en combustibles (INE,2008; Agostini & Saavedra, 2009). Ruíz & Luque (2011) agregan que éstos recursos naturales suministran más de un 85 % de la energía total consumida en el mundo, la cual se distribuye a los distintos sectores de la sociedad (residencial, comercial, industrial, transporte y electricidad) de manera desigual. Por ejemplo, mientras el carbón suministra la mayoría de la energía usada en la producción de electricidad, el petróleo provee la práctica totalidad (96 %) de la energía consumida en el transporte. Además del consecuente agotamiento de estos recursos, el sobreconsumo de combustibles de fuentes no renovables trae adjunto diversos perjuicios en el medio ambiente, alguno de los más relevantes serían:

- Las emisiones de gases de efecto invernadero ( $CO_2$  principalmente), el cual es el mayor responsable del efecto invernadero y el consecuente cambio climático (Ministerio de Medio Ambiente, 2012)
- La lluvia ácida, debido a las emisiones de compuestos azufrados y nitrogenados producto del proceso de combustión, los cuales se liberan al ambiente  $(SO_x \ y \ NO_x)$  y posteriormente reaccionan produciendo ácidos.

Frente a esta situación, durante las últimas décadas, tanto las investigaciones como. las tecnologías apuntan al incremento en el uso de nuevas materias primas que resuelvan el problema del agotamiento de fuentes fósiles, y que a su vez contribuyan positivamente al medio ambiente disminuyendo los impactos mencionados anteriormente. En este contexto, surge el interés de utilizar fuentes de energía natural, tales como la radiación solar, las corrientes eólicas, las fuentes geotérmicas e incluso las corrientes submarinas, las cuales son utilizadas principalmente para la generación de energía eléctrica. Sin embargo, las fuentes orgánicas, principalmente la biota vegetal, ha llamado la atención debido a su disponibilidad, capacidad de recuperación y su poder calorífico, el cual puede ser aprovechado como material combustible para la generación de energía calórica e incluso ser precursores de producción de biocombustibles líquidos tales como bio-alcoholes y bio-diesel (Salinas & Gasca, 2009) a través de procesos mecánicos, bioquímicos y termoquímicos. Incluso, según menciona Basu (2010), sólo el 5 %de la biomasa disponible en el planeta posee la capacidad para producir hasta 13,5 billones de toneladas métricas por concepto de energía, significando esto un atractivo potencial a su uso. Sin embargo, autores como Basu(2010), Brown (2011), Tietenberg (2012) y Gasparatos et al., (2015) mencionan un conflicto importante en el uso de biomasa vegetal para los fines antes mencionados ya que, perjudican directamente a su aplicación como fuente de alimentación ocasionando una problemática de tipo social importante, lo que para Gasparatos et al., (2015) es la primera prioridad al momento de referirse a cultivos de tipo agrícola. Otra desventaja importante a mencionar es la creación de monocultivos de ciertas especies (como maravila, raps, canola, especies forestales, entre otros) para su uso exclusivo en generación de energía y/o combustibles provocando la migración de fauna (debido a la modificación en sus fuentes alimenticias) y afectando la regeneración natural así como exterminando especies entomológicas y flora silvestre y forestal (micro flora, flora, sotobosque e incuso bosque mayor) debido tanto a las técnicas de plantación y mantenimiento de estos mono cultivos. Además, como agravante del problema antes descrito, es importante mencionar el requerimiento de grandes extensiones de terrenos para llevar a cabo estas plantaciones significando perjuicios aún más graves a lo antes expuesto. (Tietenberg, 2012; Gasparatos et al., 2015). Debido a esto, es que la atención está puesta en el uso de biomasa de tipo residual, proveniente de rubros de tipo agrícola, forestal, municipal e industrial lo cual no solo resuelve el conflicto de competir con la industria de tipo alimenticio sino que también otorga valor agregado a los desechos reduciendo impactos de tipo ambiental así como aumentando la disponibilidad de un recurso potencialmente atractivo.

Para el procesamiento de esta biomasa actualmente se utilizan diversos procesos térmicos tales como gasificación, combustión directa, carbonización hidrotermal y pirólisis (Rodríguez, 2011), ésta última de gran interés científico debido a los subproductos que resultan de esta técnica. Marcilla et al., (2013) define el proceso de pirólisis como la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, que opera a temperaturas entre  $350^{\circ}$ C y  $700^{\circ}$ C, de cuvo proceso se obtienen tres subproductos (biocarbón, bio oil y gas de síntesis). A su vez, Qian et al., (2015) define distintos tipo de pirólisis, los cuales favorecen la formación de ciertos subproductos respecto de los otros modificando principalmente sus condiciones de operación, tales como tiempos de residencia de la biomasa y los rangos de temperatura a las que ésta se somete. Si bien, los distintos tipos de pirólisis han otorgado resultados positivos tanto en su estabilidad como proceso térmoquímico así como en sus rendimientos, éste no puede ser homologado a los distintos tipos de biomasa debido a las distintas composiciones de ésta, lo que dificulta la estandarización de este proceso (Di Blasi, 2008). Sin embargo, a través de herramientas de tipo matemático, en conjunto con la aplicación de fenómenos de transporte (en particular, balances de materia), es posible elaborar modelos matemáticos que representen el proceso de pirólisis, los que si bien, aún presentan susceptibilidad a los distintos tipos de biomasa, otorgan una herramienta de control de variables que permite especular y provectar el funcionamiento de lo estudiado.

Un modelo matemático es la descripción matemática de un sistema o fenómeno de la vida real. La formulación de un modelo matemático implica la identificación de variables, establecer un conjunto de hipótesis razonables acerca del sistema y finalmente el planteamiento de las ecuaciones considerando los fenómenos que ocurren en el proceso. En este sentido, las herramientas que ofrece la modelación matemática podrían ser de gran utilidad. Como menciona Rodriguez (2012), los modelos matemáticos y la simulación hacen posible un gran número de aplicaciones, entre ellas, la solución de problemas, así como controlar, optimizar, diseñar, evaluar costos e incluso entender mejor el comportamiento de sistemas de proceso de cualquier escala. La formulación de un modelo matemático implica la identificación de variables, establecer un conjunto de hipótesis razonables acerca del sistema y finalmente el planteamiento de las ecuaciones considerando los fenómenos que ocurren en el proceso. Generalmente estos modelos dan lugar a ecuaciones diferenciales ya sean ordinarias o parciales, las cuales pueden ser resueltas por métodos analíticos ó métodos numéricos.

# 2 Objetivos

### **Objetivo** general

Simular computacionalmente el proceso de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica.

### Objetivos específicos

- 1. Formular el modelo matemático que describa el transporte de materia en un proceso de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica.
- 2. Simular computacionalmente el proceso de pirólisis lenta para predecir la concentración del flujo gaseoso, así como de los distintos componentes presentes en el medio gaseoso.
- 3. Establecer un modelo matemático simplificado que describa el proceso de pirólisis lenta de biomasa para en estado estacionario para comparar su coherencia con el modelo original a través de la simulación de ambos.

#### 3 Modelo conceptual

#### 3.1 Biomasa

Según define la United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC, 2005) la biomasa se define como "Material orgánico no fosilizado y biodegradable procedente de plantas, animales y microorganismos. Esto también incluiría productos, subproductos y residuos provenientes de la agricultura, silvicultura y procesos industriales relacionados. Así como también considera toda fracción orgánica no fosilizada y biodegradable proveniente de desechos de tipo industrial y municipal". Según Hodge (2010) la biomasa se forma a partir de organismos fotosintéticos los cuales transforman productos minerales sin valor energético, dióxido de carbono y agua, en materiales orgánicos de alta energía. Los productos que fabrican para sí las plantas (azúcares, proteínas, grasas, etc.) y el oxígeno que simultáneamente eliminan sirven, a su vez, directa e indirectamente, de alimentos constituyentes o energéticos a todos los demás seres que habitan el planeta. El proceso podría representarse a través de la siguiente ecuación:

Organismo Fotosintético +  $CO_2$  +  $H_2O$  + Luz solar  $\rightarrow$  Glucosa ( $CH_mO_n$ ) +  $O_2$  - 480  $\frac{kJ}{mol}$ Básicamente, como menciona Basu (2010), la biomasa puede diferenciarse en los siguientes

3.1.1 Biomasa Virgen.

tipos:

Según la FAO (1997) la biomasa virgen se define como toda biomasa de stock que no ha sido explotada aún.

- **Biomasa terrestre:** Corresponde a toda biomasa relacionada a bosques, prados y cultivos vegetales.
- Biomasa acuática: Plantas acuáticas y algas
- 3.1.2 Biomasa Residual. Según García et al., (2006) la biomasa residual o secundaria se define como aquella que se genera a partir de actividades productivas diversas (agrícola, forestal, maderera, entre otros) y que aún pueden ser utilizados y/o considerados como subproductos.
  - Municipales: Residuos sólidos, bio sólidos, lodos y gases de vertedero.
  - Residuos sólidos agrícolas: Ganado y abonos, residuos de cultivos agricolas.
  - Forestales: Corteza, hojas, restos de suelo, acerrin.
  - Industriales: Escoria de construcción, aceites, grasas, acerrín, entre otros.

De los tipos mencionados anteriormente, la que mayoritariamente se utiliza para procesos industriales corresponde a la de origen lignocelulósica, compuesta principalmente de Celulosa, Hemicelulosa y Lignina (Basu, 2010), composición que porcentualmente dependerá del tipo de biomasa en cuestión. Principalmente, estos compuestos son estructuras hidrocarbonadas largas y complejas concentradas en la pared celular de la biomasa.

- Celulosa: Según Bergman et al., (2005) Polisacárido cristalino lineal de mayor abundancia en la biomasa con fórmula general  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , está compuesto exclusivamente de moléculas d - glucosa. Sirve como marco a la sustancia, representa el 33-90 % de la composición de la biomasa vegetal (dependiendo del tipo). Es una molecula altamente soluble y no digerible por el humano debido a su complejidad estructural. Además, la degradación térmica ocurre entre 240 y 350°C para producir anhidrocelulosa y levoglucosano (Rodriguez, 2011).
- Hemicelulosa: Polisacáridos de composición variable que contienen fundamentalmente xilosa arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico. Constituye el 20 y el 30% de la madera y otras biomasas, en general, con concentraciones más altas en maderas duras que blandas. Se descompone a temperaturas de 200 a 260°C, dando lugar a más volátiles, menos alquitranes y menos cadenas que la celulosa (Bergnam et al., 2005 citado por Basu, 2010)
- Lignina: Polímeros muy ramificados, sustituidos, mononucleares de unidades de fenilpropano, derivadas de alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El contenido de lignina en base seca por lo general, varía del 10-40 % en peso seco, en diversas especies herbáceas (Bergnam et al., 2005). La descomposición térmica de la lignina se ha reportado alrededor de 280-500°C

Debido a la composición antes mencionada es que Basu (2010) propone una ecuación general para la biomasa en la cual incopora su porcentaje de humedad y su contenido de cenizas :

 $\%\mathrm{C} + \%\mathrm{H} + \%\mathrm{O} + \%\mathrm{N} + \%\mathrm{S} + \%\mathrm{Cenizas} + \%\mathrm{Humedad} = 100\,\%$ Biomasa

Actualmente, la biomasa es mayoritariamente utilizada para la generación de energía y algunos combustibles líquidos, a través de procesos termoquímicos los cuales, según Brown (2011) poseen ventajas significativas ya que:

- Posee capacidad para producir diversos combustibles.
- Posee tiempos de reacción cortos en comparación a otros procesos (mayoritariamente, procesos biológicos).
- Los costos en catalizadores son reducidos.
- Posee capacidad de reciclaje de catalizadores.
- No requiere ambiente estéril.

#### 3.2 Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno o en cantidades traza (Basu, 2010); como producto de este proceso se puede obtener una combinación variable de combustibles sólidos (biocarbón), liquido (bio oil) y gaseosos (gas de síntesis) (García, 2011). La pirólisis se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 350°C y 700°C, y utilizando nitrógeno, el cual desplaza el oxígeno formando un ambiente inerte (Marcilla et al., 2013). Klug (2012) establece de manera esquemática 3 etapas en las que se puede describir el proceso de pirólisis: (1) Dosificación y alimentación de materia prima al reactor de pirólisis, (2) transformación de la materia orgánica y (3) obtención y separación de sub-productos. Esta descripción ya había sido anteriormente conceptuada por Di Blasi (2008) en que denominó a cada fase (1) Descomposición; (2) Crackeo y condensación y (3) repolimerización.

Representación general de pirólisis (Basu, 2010):

$$C_n H_m O_p$$
 + Calor  $\rightarrow \sum_{liquido} C_x H_y O_z$  +  $\sum_{qas} C_a H_b O_c$  +  $H_2 O$  + Carbón

Los distintos subproductos del proceso de pirólisis están descritos por Basu (2010) de la siguiente manera:

- 3.2.1 **Biocarbón:** corresponde a un material principalmente carbonoso (> 85%) pero que puede contener tambien oxígeno e hidrógeno. A diferencia de los combustibles fósiles, la biomasa contiene muy pocas cenizas. Su poder calorífico más bajo es alrededor de 32  $\frac{MJ}{kg}$ , no obstante, es más alto que el de la biomasa original. Frecuentemente, el biocarbón es utilizado como material adsorbente de compuestos orgánicos, capturador de  $CO_2$ , catalizador para producción de biocombustibles, material remediador de suelos, entre otros (Qian et al., 2015)
- 3.2.2 Bio-oil: corresponde a la fracción líquida resultante del proceso de pirólisis. Corresponde a un compuesto líquido con un porcetaje de agua del 20%, además de compuestos orgánicos oxigenados. Principalmente es una mezcla compleja de cadenas largas con más de 400 componentes de diversos grupos orgánicos. Posee un poder calorífico inferior al biocarbón (alrededor de 18  $\frac{MJ}{kg}$ ). El bio-oil es producido por la rápida y simultánea depolimerización y fragmentación de biomasa y sus componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina). En un proceso de pirólisis típica, una corriente gaseosa sometida a altas temperaturas debe enfriarse rápidamente para que una fracción de ella se condense y posteriormente se almacene. Según Brown (2011), el bio-oil es una emulsión rojiza con tintes café, con una viscosidad que va desde los 25 a los 1000 cP, dependiendo del contenido de agua, y cuyas propiedades pueden cambiar durante su almacenamiento debido a un proceso conocido como envejecimiento. Principalmente, esta mezcla compleja está conformada por:
  - Hidroxialdehídos
  - Hidroxicetonas
  - Azucares y dehidroazúcares
  - Acidos carboxílicos
  - Compuestos fenólicos.
- 3.2.3 Gases no condensables: La descomposición primaria de la biomasa produce dos tipos de gases: condensables (vapor, los cuales al ser enfriados pueden conformar el bio-oil) y no condensables (gases primarios de bajo peso molecular tales como  $CO, CO_2, CH_4, C_2H_6$  y  $C_2H_4$  y gases secundarios generados a partir el proceso de crackeo) (Basu, 2010; Brown, 2011). El poder calorífico de esta corriente gaseosa es aproximadamente 11  $\frac{MJ}{Nm^3}$  considerado este como bajo en comparación al bio-oil y al biocarbón. Aunque en el

proceso de craque<br/>o los gases secundarios pueden alcanzar un poder calorífico mayor del orden de<br/>  $20\frac{MJ}{Nm^3}$  (Basu, 2010)

#### 3.3 Tipos de pirólisis

Diversos autores tales como Basu, (2010); Klug, (2012); Marcilla et al., (2013); Urien (2013); Qian et al., (2015) definen tres tipos de pirólisis:

- 3.3.1 Pirólisis Flash: Este proceso favorece la formación de vapores, aerosoles, una determinada cantidad de carbón y productos líquidos (con un poder calorífico equivalente al 50% del diesel) (Klug, 2012) dada la tasa de incremento de temperatura con la que trabaja (mayor a 1000°C/min). Además, el tiempo de residencia de la biomasa es tan solo por pocos segundos (al rededor de 20 milisegundos) (Urien, 2013), lo que desfavorece la formación de biocarbón, pero favorece la producción de gas de síntesis y bio-oil (al rededor de un 75% en peso seco respecto a la biomasa inicial) (Klug, 2012; Macilla et al, 2013; Qian et al, 2015). Adicionalmente, requiere de un tamaño de partícula inferior que la pirólisis rápida, que oscila alrededor de 0,2 mm.
- 3.3.2 Pirólisis Rápida: Este proceso favorece la formación de productos líquidos dada la tasa de incremento de temperatura con la que trabaja (> 650°C). Además, el tiempo de residencia de la biomasa es tan solo por pocos segundos, lo que desfavorece la formación de Biocarbón, pero favorece la producción de gas de síntesis y bio-oil (Macilla et al, 2013; Qian et al, 2015). En conformidad a lo mencionado por Brown (2011), la mayoría de los trabajos científicos en torno a pirólisis rápida se han centrado en maximizar el rendimiento del bio-oil en vez de estudiar su composición y/o mejorar la calidad del mismo. Adicionalmente, requiere de un tamaño de partícula inferior que la pirólisis rápida, que oscila alrededor de 0,2 mm. Tanto la pirólisis flash como éste tipo de pirólisis son realizadas en reactores de lecho fluidizado (Brown, 2011)
- 3.3.3 Pirólisis Lenta: A diferencia de los dos tipos mencionados anteriormente, la pirólisis lenta requiere de un tiempo de residencia de biomasa superior (que puede ser de horas a días, dependiendo de la biomasa) (Chan, 2014), una taza de incremento de temperatura inferior a 1 °C/s y un tamaño de partícula de entre 5 y 50 mm (Macilla et al., 2013). Debido a las condiciones de este procesos, según mencionan Basu, (2010); Bridgewater, (2012); Qian et al. (2015), este tipo de pirólisis favorece la formación de biocarbón, sin embargo como menciona Basu (2010) una de las ventaja de este tipo de pirólisis es que de igual manera se obtiene un porcentaje importante de bio-oil y gas de síntesis, siendo éste último el de menos interés para este proces. Es relevante mencionar que en general este proceso se lleva a cabo en reactores de lecho fijo.

#### 3.4 Reactores de pirólisis

3.4.1 **Reactor de lecho fluidizado:** Un lecho fluidizado se forma cuando se hace pasar un fluido, regularmente de abajo hacia arriba, por un lecho de partículas que se encuentran sostenidas por un distribuidor. Cuando las partículas empiezan a fluidizar, la presión en el lecho se va incrementando linealmente conforme se va aumentando la distancia entre

las partículas y la superficie. En algunos lechos es posible agregar o extraer partículas durante la operación, y por esto se considera al proceso como ventajoso con respecto a otros (Brown, 2011). La figura 1 muestra un ejemplo de reactor de lecho fluidizado.



Figura 1: Ejemplo de reactor de lecho fluidizado. (Romero, 2011)

3.4.2 Reactor de lecho fijo: este tipo de reactor es uno de los más antiguos que existe. Según Romero (2003) corresponde a un reactor para llevar a cabo una reacción fluido-sólido, donde el catalizador se presenta como un lecho de partículas relativamente pequeñas orientadas al azar y en una posición fija. El fluido se mueve a través de los espacios entre las partículas (flujo convectivo). Es posible también la presencia de un flujo difusivo. En el caso de la pirólisis su modo de operación es un sistema batch donde el calor para la descomposición térmica de la biomasa se suministra desde una fuente externa permitiendo una combustión limitada tal como en un horno. En este tipo de reactores la corriente gaseosa puede fluir fuera del pirolizador debido a la expansión de volumen, mientras que el material carbonizado permanece en el reactor. En algunos diseños, se aplica un barrido gaseoso para la eliminación efectiva del gas de salida del reactor. Este gas es necesariamente inerte (sin oxígeno). El principal producto de este tipo de pirolizador es el carbón debido a la velocidad de calentamiento relativamente lenta y al largo tiempo de residencia de la biomasa (Basu, 2010). En la figura 2 es posible observar un ejemplo de reactor de lecho fijo.



Figura 2: Componentes de un reactor de lecho fijo (Siptech, 2016).

#### 3.5 Modelación matemática

En conformidad a lo expuesto por García (2011); Rodríguez (2012); Sechage et al., (2017) Un sistema de pirólisis de biomasa, con independencia del tipo que ésta sea, se representan mediante ecuaciones diferenciales parciales (EDP) y ordinarias (EDO) las cuales provienen desde el planteamiento de balances de materia, de cantidad de movimiento, de energía y de reacciones químicas para el sistema a modelar, las cuales, en su mayoría requieren de soluciones numéricas. Con respecto a la pirólisis en un reactor de lecho fijo, según mencionja García (2011) es un sistema térmico que involucra complejas reacciones químicas, para su modelamiento se pueden plantear diferentes tipos de modelos; de canales o celdas, o como será el caso de estudio en éste trabajo, el modelo continuo.

- a) **Modelos de Celdas:** En los modelos de celdas el reactor se modela como una red bidimensional de sistemas sencillos (celdas) conectados entre sí. En los modelos de canales se realiza una distribuci´on del lecho en volúmenes de control con contenido y sin contenido de materia.
- b) **Modelos Continuos:** Dentro de los modelos continuos se distinguen dos tipos de modelos: los modelos cuasihomogéneos y los modelos heterogéneos.
  - Modelo cuasihomogéneo: Son aquellos en los que se considera a la cama de material contenida en el reactor como un sólido con cierta porosidad. Dichos poros corresponden a los espacios intergranulares dentro de la cama sólida, donde se aloja el agente gasificante (vapor de agua, aire, etc) y los gases obtenidos. En los modelos cuasihomog´eneos no se tienen en cuenta diferencias de concentración y temperatura entre el fluido y la fase sólida.
  - Modelo heterogéneo: Se considera a la cama de material como un sistema donde conviven distintas fases. Generalmente se diferencia entre fase sólida, correspondiente a la biomasa y el carbonizado, y la fase gaseosa correspondiente al gas transportador (en este caso, Nitrógeno) y la fase gaseosa volatilizable y no volatilizable. Los modelos heterogéneos deben ser empleados cuando existan diferencias de concentración y/o temperatura entre la fase sólida y la fase gaseosa, las cuales

- a su vez pueden ser homogéneas o dispersas. (García, 2011; Rodríguez, 2012).
  - \* **Fase sólida homogénea:** Se considera que no existen gradientes de concentración y temperatura al interior de las partículas.
  - \* **Fase sólida dispersa:** Se considera que existen gradientes de concentración y temperatura al interior de las partículas.

Para el caso particular de un reactor de lecho fijo para el proceso de pirólisis lenta, se tiene que aunque las diferencias de temperatura entre la fase sólida y la fase gaseosa son casi despreciables, las diferencias de concentración no lo son. Sin embargo, como el reactor mantiene una temperatura constante durante todo el tiempo de operación y considerando que el objeto de interés de este trabajo es el proceso en sí a nivel macromolecular y estructural, se empleará un modelo de tipo heterogéneo con fase sólida homogéna, lo cual a su vez, simplificará la futura simulación/resolución numérica del mismo. Para ello, en el siguiente apartado se enunciarán algunos de los métodos de solución para EDP y EDO que fueron de utilidad para el desarrollo de este trabajo.

#### 3.6 Métodos de solución

El problema descrito en este trabajo es una ecuación diferencial parcial (EDP) de segundo orden de tipo parabólica con coeficientes constantes. Para ello, entre los posibles métodos numéricos a utilizar para resolver las distintas EDP resultantes en este trabajo y tomando en cuenta trabajos realizados por Rodríguez (2012); Monroy (2013), se incluyen los siguientes:

- 3.6.1 **Residuos ponderados:** Consiste en proponer funciones de prueba (generalmente polinomiales) y calcular los parámetros indeterminados que minimizan el error de la integral del residual de la EDP en una serie de puntos seleccionados o nodos.
- 3.6.2 **Diferencias finitas:** Consiste en aproximar los operadores diferenciales por sus definiciones discretizadas en un punto del dominio.
- 3.6.3 Colocación ortogonal: Es una variante del método de residuos ponderados, donde los nodos de aproximación están dados por las raíces de polinomios ortogonales como los de Jacobi, Legendre, Hermite, entre otros. La aproximación polinomial se hace en todo el dominio. (Finlayson, 1980).
- 3.6.4 Colocación ortogonal en elemento finito: La colocación ortogonal no se hace en todo el dominio, sino en cada uno de los elementos finitos en los que se ha dividido el dominio. Esta técnica es adecuada para problemas en los que se sabe que existen cambios abruptos en los valores de las variables dependientes (Finlayson, 1980).
- 3.6.5 Elemento finito: El dominio se subdivide en un número definido de regiones pequeñas. Sobre cada elemento finito, las variables dependientes, se aproximan utilizando funciones conocidas (lineales o no lineales). Posteriormente, se integran las ecuaciones de cada elemento finito y el conjunto de soluciones individuales que se obtienen, son ensambladas sobre el dominio total. Este método es adecuado para problemas con geometrías irregulares.

#### 3.7 Descripción del modelo conceptual

El presente trabajo se llevó a cabo en LABORATORIO DE INSTRUMENTACIÓN ANALÍTI-CA ubicado en el edificio Cincuentenario de la Universidad Catóica de Temuco a cargo de la Dra. Aixa González. En este lugar está implementado un equipo de pirólisis lenta experimental enmarcado en un proyecto Fondecyt de Iniciación de la Dra. González, el cuál se muestra en la figura 3. El foco de estudio será en torno al horno I el cual corresponde al reactor de pirólisis que será descrito matemáticamente. La principal motivación de este respecto surge debido a que el proceso de estudio de dicho proyecto no cuenta con un modelo matemático que lo describa, por lo tanto, respecto a las condiciones de operación del equipo y la disponibilidad del mismo, se propuso elaborar una aproximación primaria de tipo matemática que represente el proceso en estudio y sea pionero para el establecimiento de ajustes futuros.



Figura 3: Reactor de pirólisis lenta de biomasa orgánica ubicado en Universidad Católica de Temuco a cargo de la Dra. Aixa González.

Por lo tanto, para comenzar se definirá la biomasa como un soluto compuesto principalmente por tres fracciones: celulosa, hemicelulosa y lignina, descritas en un esquema gráfico en la figura 4.



Figura 4: Esquema de un reactor de lecho fijo para pirólisis de biomasa lignocelulósica

Para establecer un modelo matemático del sistema a estudiar, representado en la figura 4, es necesario definir la siguiente ecuación del balance de masa:

$$E - S + G = A \tag{1}$$

donde E es el flujo de entrada de biomasa al reactor, S coresponde a la salida de biomasa del reactor, G es la generación de productos a partir de conversión termoquímica de la biomasa, en este caso, por efecto de la temperatura del reactor y A es la acumulación. Sin embargo, para efectos del pirolizador con el cuál se trabajará, no existe un flujo de entrada de biomasa, sino que ésta se encuentra adentro del reactor antes de iniciada la operación. A su vez, se establece un sistema estacionario, es decir:

$$E = A = 0 \tag{2}$$

Por lo tanto, reemplazando (2) en (1) se obtiene la siguiente expresión para el soluto:

$$-S + G = 0$$

$$S = G \tag{3}$$

Lo que quiere decir que el flujo de salida de los componentes de la biomasa equivale a la generación. Ahora bien, la generación de sub productos respecto al proceso de pirólisis requiere de la investigación diversos modelos cinéticos que describen de forma global las reacciones químicas que suceden en este proceso. Fogler (2001) citado por Rodríguez (2012) proponen un modelo básico que representa lo anterior: Hemicelulosa  $\rightarrow V_1 + R_1$ Celulosa  $\rightarrow V_2 + R_2$ Lignina  $\rightarrow V_3 + R_3$ 

Donde  $V_1, V_2$  y  $V_3$  corresponde a la volatilización de los compuestos principales de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) mientras que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  corresponden a productos de reacciones que no interactúan entre sí y que son extraídos rápidamente por un gas inerte, en este caso, nitrógeno. (Rodríguez, 2012).

El modelo considera tres reacciones en paralelo que describen la descomposición de los principales componentes de la biomasa (Hemicelulosa [HE], Celulosa [CEL] y Lignina [LIG]), los cuales se degradan independientemente. Así mismo se considera que entre los productos de las reacciones no hay interacción, destacando que se extraen rápidamente mediante un gas inerte (en este caso, nitrógeno). A su vez, como se mencionó anteriormente, cada uno de los componentes de la conversión termoquímica de la biomasa se manifiesta adentro del reactor como una fase gaseosa con diversos compuestos ( $CO_2$ , CO, entre otros) (la cual se definirá como FG) y una fase sólida de carbón fijo (FS), la cual se encuentra en reposo dentro del reactor. Por lo que una ecuación sencilla que representaría la situación anterior sería:

$$G = [HE] + [CEL] + [LIG]$$

$$\tag{4}$$

donde G corresponde a la generación que ocurre en el proceso, [HE] a la concentración de hemicelulosa; [CEL] a la concentración de celulosa y [LIG] a la concentración de lignina.

Ahora bien, como este es un proceso dinámico y la generación que ocurre durante la termoconversión corresponde a un flujo molar, la ecuación (4) será presentada en términos diferenciales respecto al tiempo de operación del reactor:

$$\frac{dG}{dt} = k_1 \frac{d[HE]}{dt} + R_1 + k_2 \frac{d[CEL]}{dt} + R_2 + k_3 \frac{d[LIG]}{dt} + R_3$$
(5)

donde  $k_i$  corresponde a un coeficiente de participación del compuesto i (celulosa, hemicelulosa y lignina) debido a que no necesariamente dichos compuestos se presentan en una misma proporción, mientras que  $R_i$  corresponde a la reacción propia de cada uno de estos compuestos. Es importante mencionar que estas reacciones son independientes de cada uno de los compuestos presentes y que, a su vez, éstas no reaccionan entre sí (Basu, 2010; Brown, 2011)

Ahora bien, con respecto al balance representado por la ecuación (5) es necesario mencionar que los fenómenos de transporte que participan del proceso de pirólisis de la biomasa en cuestión son principalmente dos: transporte de energía y de materia, los cuales pueden ser representados a través de balances de envoltura del reactor propiamente tal.

Para realizar los distintos balances, se considerará el siguiente esquema del reactor representado por la figura 5:



Figura 5: Esquema de reactor de lecho fijo para pirólisis de biomasa lignocelulósica, donde r corresponde al radio del área transversal al flujo de entrada de nitrógeno al reactor, L corresponde a la altura del reactor de pirólisis,  $z_{max}$  corresponde a la altura máxima del sistema del reactor.

Como se puede apreciar en la figura 5 el flujo de nitrógeno va en la dirección del flujo gaseoso (FG), difundiendo ésta última en el flujo de nitrógeno. Además, este flujo es perpendicular al área tranversal del sistema, por lo que la ecuación de transporte de materia estará representada de la siguiente manera:

$$N_{[FG]_z} = N_{[FG]_z}|_z - N_{[FG]_z}|_{z+\Delta z}$$
(6)

donde  $N_{[FG]_z}|_z$  es la densidad de flujo combinado a la entrada del reactor. Sin embargo, en dicho lugar, la concentración de [FG] = 0, por lo que  $N_{[FG]_z}|_z = 0$ .  $N_{[FG]_z}|_{z+\Delta z}$  corresponde a la densidad de flujo combinado en el volumen de control dentro del reactor. Considerando lo mencionado anteriormente, la ecuación de densidad de flujo es:

$$N_{[FG]_z} = -N_{[FG]_z}|_{z+\Delta z} \tag{7}$$

Mientras que, según Bird (2006), la densidad de flujo combinado desde el flujo gaseoso ([FG]) al flujo de nitrógeno (C), equivale a un flujo de tipo difusivo y uno convectivo, expresado como:

$$N_{[FG]z} = -D_{[FG]C} \frac{\partial [FG]}{\partial z} + y_{[FG]} (N_{[FG]_z} + N_{[FS]_z} + N_{C_z})$$
(8)

donde [FG] corresponde a la concentración de la fracción gaseosa,  $N_{[FG]_z}$ ,  $N_{[FS]_z}$  y  $N_{C_z}$  corresponden a las densidades de flujo de la fracción gaseosa, sólida y de nitrógeno respectivamente,  $-D_{[FG]_C}$  corresponde a la constante de difusividad del flujo gaseoso (FG) en el flujo

de nitrógeno (C). Sin embargo, como la fracción sólida está en reposo, su densidad de flujo  $N_{[FS]z} = 0$ , por lo que sustituyendo esto en la ecuación (8):

$$N_{[FG]z} = -D_{[FG]C} \frac{\partial C_{[FG]}}{\partial z} + y_{[FG]} (N_{[FG]z} + N_{Cz})$$

$$\tag{9}$$

A su vez, como se desea generar un ambiente inerte, es correcto aseverar que:

$$N_C|_z = N_C|_{z+\Delta z}$$

Por lo que:

$$\frac{\partial N_C}{\partial z} = 0 \tag{10}$$

Por lo que adaptando la ecuación (8) con respecto a las ecuaciones (7), (9) se obtendrá:

$$N_{[FG]_{z}} = \left(-D_{[FG]C}\frac{\partial [FG]}{\partial z} + y_{[FG]}(N_{[FG]_{z}} + N_{C_{z}})\right)$$
(11)

Tomando en cuenta la figura 5 el balance a realizar corresponde a la estructura cilíndrica del reactor, por lo que se dividirá la ecuación (11) por el volúmen de control  $V_c$  de ecuación

$$V_c = \pi r^2 \Delta z \tag{12}$$

Dividiendo (11) por (12) y aplicando el concepto de limite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$ , se obtendrá la ecuación de continuidad descrita por Fogler (2001):

$$\frac{\partial [FG]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ -D_{[FG]C} \frac{\partial [FG]}{\partial z} + y_{[FG]} (N_{[FG]_z} + N_{C_z}) \right] + k_i [FG]$$
(13)

No obstante, debido a que la fracción molar del flujo gaseoso es cercana a cero, es posible despreciar la fase convectiva  $y_{FG}(N_{[FG]_z} + N_{C_z})$ .

Por último, como se mencionó anteriomente, en la pirólisis de biomasa también se generan distintos subproductos a partir de reacciones químicas heterogéneas  $(R_{Az})$ , cuya ecuación descrita en Bird (2006) corresponde a:

$$R_{Az} = k_i [FG] \tag{14}$$

donde  $k_i$  corresponde a una constante que indica la velocidad de reacción, mientras que [FG] corresponde a la concentración del flujo gaseoso.

Por lo que al sumar(13)y (14), el balance de materia final será:

$$\frac{\partial [FG]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_{[FG]C} \frac{\partial [FG]}{\partial z} \right) + k_i [FG]$$
(15)

Para simplificar la lectura del modelo descrito en (15), se realizará la siguiente sustitución:

$$[FG] = F(t, z)$$

 $\operatorname{con} t \in [0, t_{max}] \text{ y } z \in [z_{min}, z_{max}]$ 

$$D_{[FG]C} = D$$

Cuyas condiciones iniciales y de frontera son:

$$F(0, z) = 0, t \in [0, t_{max}]$$

$$F(t, z_{max}) = 0, z \in [z_{max}, z_{min}]$$

$$\frac{\partial F(0, z)}{\partial t} = 10^{-4}$$

$$-D\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) = -k_c(F_0 - F_\infty) \forall t \in [0, t_{max}] \land z \in [z_{min}, z_{max}]$$

donde:  $k_c$  corresponde al coeficiente de transferencia de masa,  $t_{max}$  al tiempo máximo de operación del reactor de pirólisis,  $F_0$  a la concentración del flujo gaseoso inicial y  $F_{\infty}$  concentración del flujo gaseoso en el seno del fluido.

Además, en cuanto a la interpretación del proceso de pirólisis y en conformidad a lo revisado en Gutfinger & Chem (1969) y Caron et al., (2007), el modelo presentado se entiende como un problema de frontera móvil en función del tiempo  $\Gamma(t)$ , entendiendo la dicha frontera como la concentración en cierto tiempo t respecto de una altura z particular z(t), todo ello en un dominio finito. Por tanto, es posible establecer que dicha frontera móvil se lleva a cabo en:  $z_{max} = z_{max}(t) \operatorname{con} t \in [0, t_{max}]$ . siendo  $z_{max}(t)$  la altura máxima del lecho biomásico en cierto tiempo t, y  $t_{max}$  el tiempo máximo de operación del reactor. La figura 6 muestra un esquema de la situación antes planteada.



Figura 6: Representación de reactor de pirólisis estableciento el dominio móvil  $\Omega$  y la frontera móvil  $\Gamma(t)$ 

Ahora bien, es importante mencionar que el balance de materia expresado en (15) está generalizado a la concentración del flujo gaseoso (FG). Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la biomasa se descompone en hemicelulosa, celulosa y lignina, los cuales están contenidos tanto en la fase gaseosa (FG) como en la fase solida (FS). Por lo tanto, se deben definir ecuaciones de densidad de flujo independientes a cada compuestos antes mencionado:

$$\frac{\partial[HE]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_{[HE]C} \frac{\partial[HE]}{\partial z} \right) + k_{[HE]} [HE]$$
(16)

$$\frac{\partial [CEL]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_{[CEL]C} \frac{\partial [CEL]}{\partial z} \right) + k_{[CEL]} [CEL]$$
(17)

$$\frac{\partial [LIG]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_{[LIG]C} \frac{\partial [LIG]}{\partial z} \right) + k_{[LIG]} [LIG]$$
(18)

Las ecuaciones (16), (17) y (18) fueron relevantes para la realización de este trabajo debido a que cada componente de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) está presente en distinto porcentaje respecto de ésta, y además es variable a distintos tipos de biomasa a utilizar. A su vez, es importante mencionar que las condiciones de operación también variarán respecto del componente a estudiar, siendo los más relevantes aquellos que influyen en la fase reactiva de (15), principalmente la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre experimental ( $A_i$ ). En trabajos realizados por Rodriguez (2012), Álvarez (2012), Monroy (2013) y Acosta & Chipatecua (2018), mencionan que la temperatura es un aspecto a considerar debido a que la descomposición térmica de cada componente se lleva de manera sucesiva a distintos intervalos de temperatura, por lo que al contar con un modelo para cada componente, se puede representar de mejor manera como se comporta cada uno de éstos a distintas condiciones de operación.

### 4 Materiales y métodos

#### 4.1 Modelo matemático

Como fue mencionado y descrito en el apartado 3.7 el modelo matemático a trabajar corresponde a una serie de ecuaciones que representan transporte de materia en el proceso de pirólisis lenta. Para ello es pertinente recordar el balance de materia general (15) presentado en el capitulo anterior:

$$\frac{\partial [FG]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_{[FG]C} \frac{\partial [FG]}{\partial z} \right) + k_i [FG]$$

#### 4.2 Modelo Matemático del proceso de pirólisis lenta de biomasa

Se reescribirá el modelo presentado en (15) utilizando las siguientes sutituciones: F(t, z) = F y  $D_{[FG]C} = D$ 

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -D\frac{\partial}{\partial z}(\frac{\partial F}{\partial z}) + k_i F$$

Las condiciones de frontera, estudiadas desde Fogler (2001); Levenspiel (2005); Bird (2006); Rodríguez (2012), Monroy (2013), Serafin et al. (2017) fueron:

$$F(0,z) = 0, t \in [0, t_{max}]$$
$$F(t, z_{max}) = 0, z \in [z_{max}, z_{max}]$$
$$\frac{\partial F(0,z)}{\partial t} = 10^{-4}$$

Para todo t > 0 y  $z < z_{max}$ 

$$-D\frac{\partial F(t,z(t))}{\partial z} = -k_c(F_{\infty} - F_0)$$

Esta ecuación diferencial parcial, según Pinchover et al., (2005) corresponde a una ecuación de tipo parabólica de segundo orden homogénea. A su vez, las condiciones de borde y frontera de (15) son del tipo Dirichlet y Neumann (Acosta & Chipatecua, 2018). Las primeras, corresponden a variables cuyo valor está definido o es constante, lo que quiere decir que la magnitud que toma para la ecuación es conocida cuando se evalúa en un punto determinado. A su vez, la condiciones tipo Neumann son aquellas expresadas en cuanto a derivadas, estas se prefijan con la intención de evaluar el cambio de la variable en un punto determinado.

Este problema será resuelto numéricamente utilizando el método de diferencias finitas elaborando una rutina en Matlab. Además, los parámetros de resolución para el modelo descrito en (15) están descritas en el cuadro 1:

Concentració (mol)	<b>n</b> $D(cm^2/min)$	$A_i \ (min^{-1})$	$E_a$ (J/mol)	$E_a$ (J/mol)	$E_a$ (J/mol)	(° <i>C</i> )	$R \ (J/mol^{\circ}C)$	$k_c \ (cm/min)$
Hemicelulosa	$0,1074x10^{-1}$	$2,33x10^9$	100000	106000	136000	500	8,1334	$2,896x10^{-1}$
Celulosa	$0,107x10^{-1}$	$4,89x10^{17}$	210000	234560	259110	500	8,1334	$2,896x10^{-1}$
Lignina	$0,1074x10^{-1}$	$1,001x10^{1}$	28000	31348	34696	500	8,1334	$2,896x10^{-1}$

Cuadro 1: Parámetros de difusión y reacción de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica

Donde: D corresponde a la constante de difusión del flujo gaseoso en el nitrógeno,  $A_i$  corresponde al factor pre experimental característico para cada componente de la biomasa,  $E_i$  corresponde a la energía de activación de cada componente biomásico, T corresponde a la temperatura de pirólisis lenta, R corresponde a la constante de gases ideales y  $k_c$  corresponde al coeficiente de transferencia de masa.

Información que fue respaldada por autores como Antal et al. (1998); Capart et al. (2004); Rodríguez, (2012), a una tasa de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ ; condición que se conserva en el reactor de pirólisis utilizado en este estudio.

#### 4.3 Estimación de parámetros para resolución de modelo diferencial parcial

Para realizar la estimación de parámetros es importante mencionar que al tratarse de la descripción matemática de un equipo montado, fue posible realizar la medición de algunos de las variables y condiciones de operación del mismo, los cuales serán detallados en profundidad en esta sección. Sin embargo, hubo variables que fue necesario estimar y extraer de fuentes bibliográficas debido a la dificultad de medición empírica producto de los tiempos de pruebas requeridos, considerando que idealmente cada partida de pirólisis dura una hora en proceso (sin considerar la preparación previa del equipo y el posterior al uso), así como también de la carencia de equipamiento necesario para análisis físico químico de la muestra, los cuales poseen un costo monetario si se requieren externalizar.

Las variables y condiciones de operación para este estudio fueron los siguientes:

1. Constante de difusión: transferencia de masa depende de una fuerza impulsora (diferencia de concentración, más correctamente una diferencia de potenciales químicos) sobre una resistencia, que indica la dificultad de las moléculas para transferirse en el medio. Esta resistencia se expresa como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de transferencia y la diferencia de concentraciones. Según Cruz (2017) la constante de difusión para entre gases es de al rededor de 0, 1 cm<sup>2</sup>/s (6cm<sup>2</sup>/min). Para la estimación de la constante de difusividad se consideraron los rendimientos térmicos reportados por García (2012) y Bustamante et al. (2017) del flujo gaseoso tanto para fracción de hemicelulosa, celulosa y lignina. A su vez, según lo reportado por García (2012), utilizando el modelo de correlación de Füller debido a que es el que menor error representa. La ecuación que describe dicho modelo está descrito por:

$$D_{[FG]C} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{[FG]C} \left[ ((\Sigma_v)^{1/3})_{[FG]} + ((\Sigma_v)^{1/3})_C \right]}$$

Donde: T corresponde a la temperatura en Kelvin, P la presión en el reactor (bar),  $M_{[FG]C}$  masa molar media del flujo gaseoso [FG] y el flujo de nitrógeno C,  $\Sigma_v$  corresponde a la suma de volúmenes de difusión atómica.

Así también, para determinar  $M_{[FG]C}$  se aplicó la siguiente ecuación respecto a lo reportado por Bustamante et al. (2017):

$$M_{[FG]C} = \left(\frac{1}{M_{[FG]}} + \frac{1}{M_C}\right)^{-1}$$

2. Constante de transferencia de masa: Ésta fue obtenida desde Rodriguez (2012) a condiciones de operación similares a las del reactor utilizado en este estudio: tasa de calentamiento de 10°C/min con 1 hora de residencia de biomasa. Para ello, se basó en el número de Biot (*Bi*) que corresponde a la razón de resistencia térmica interna de un sólido a la capa límite de resistencia térmica; éste se describe como:

$$Bi = \frac{h_m L}{D_{[FG]C}}$$

Dónde Bi número de Biot para estructuras cilíndricas ( $Bi \approx 0.05$ ), L corresponde a la longitud característica, en este caso del lecho biomásico y  $D_{[FG]C}$  corresponde a la constante de difusión del flujo gaseoso [FG] en el nitrógeno C.

3. Altura del lecho biomásico (z): Para estimar la reducción de altura del lecho biomásico en función del tiempo de operación del equipo, se realizaron mediciones experimentales de pirólisis a distintas temperaturas (100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C) y tiempos. El cuadro 2 muestra los datos obtenidos respecto de las mediciones. Así también la figura 7 muestra el comportamiento decreciente que posee esta variable.

Tiempo (min)	Altura (cm)	Temperaturas de pirólisis (°C)
0	5	0
10	5	100
20	4.6	200
30	4.3	300
40	3.1	400
50	2.5	500
60	1.9	500

Cuadro 2: Decrecimiento de altura de biomasa respecto a distintos tiempos de pirólisis

En la figura 7 se puede observar que la caída de altura respecto de la descomposición térmica de la biomasa en cierto transcurso de tiempo de operación del reactor.



Figura 7: Disminución de alturas a distintos tiempos de pirólisis.

- 4. Temperatura: La temperatura de pirólisis lenta empleada en el reactor es de 500°C
- 5. Tasa de calentamiento: como parámetro operacional del reactor de pirólisis éste es de  $10^{\circ}C/min$
- 6. Tiempo de residencia de la biomasa: Corresponde a una hora.
- 7. Energía de activación: Para estimar la energía de activación, se requiere realizar análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras de biomasa a distintas tasas de calentamiento para determinar los cambios de masa molar respecto del tiempo de calentamiento. Para ello se consideraron análisis realizados por del Valle et al. (2015) luego, con los datos obtenidos, a través de la ecuación de Arrhenius  $(k_i)$  se puede calcular la energía de activación:

$$k_i = A_i e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

donde  $A_i$  corresponde a una constante pre experimental  $(min^{-1})$  el cuál, respecto a las condiciones de operación y características de operación fue extraído desde las investigaciones de Capart et al. (2004), R corresponde a la constante universal de gases ideales y T a la temperatura en Kelvin.

8. Constante de gases ideales: Debido a las unidades en que se están midiendo las variables y parámetros de operación, se ha optado por R = 8,1334 J/mol K

#### 4.4 Resolución por método de diferencias finitas

El modelo descrito a través de ecuaciones diferenciales parciales (edp) establecidas en (15) fue resuelto numéricamente utilizando el método de diferencias finitas propuesto en Pinchover et al. (2005), particularmente un problema del tipo F''(t, z, F') donde F'' corresponde a la

segunda derivada respecto al tiempo t la altura z y una condición conocida para la primera derivada de la función F', donde a su vez  $F : \Omega \subset \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ .

$$\frac{\partial F(t,z)}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 F(t,z)}{\partial z^2} + k_i F$$

Para ello se definirán las siguientes expresiones para  $t \ge z$ .

Sea  $z_i = z_0 + i\Delta z$  donde  $i = \{0, ..., u\}$ Sea  $t_j = t_0 + j\Delta t$  donde  $j = \{0, ..., v\}$ 

Donde  $u \ge v$  corresponden a la cantidad de puntos a utilizar en  $t \ge z$  respectivamente, mientras que  $t_0 \ge z_0$  condiciones iniciales de F.

A su vez, se debe escribir las expresiones  $\frac{\partial F}{\partial t}$  y  $\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}$  en su expresión dada por diferencias finitas:

$$\frac{\partial F}{\partial t} \approx \frac{f_i^{j+1} - f_i^j}{\Delta t} \vee \frac{f_i^{j+1} - f_i^{j-1}}{2\Delta t}$$
$$\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \approx \frac{f_{i+1}^j - 2f_i^j + f_{i-1}^j}{\Delta z^2}$$

 $\operatorname{Con} f_i^j \approx F(t_j, z_i).$ 

Por tanto, reemplazando las expresiones antes mencionadas en (15), se obtendrá la siguiente aproximación:

$$\frac{f_i^{j+1} - f_i^{j-1}}{2\Delta t} = -D\left(\frac{f_{i+1}^j - 2f_i^j + f_{i-1}^j}{\Delta z^2}\right) + k_i f_i^j$$

Con condiciones iniciales y de borde:

$$\bullet F(0,z) = F(t,z_{max}) = 0$$

$$\begin{aligned} f_i^0 &= 0 \qquad & \forall i \in \{0, ..., u\} \\ f_i^j &= 0 \qquad & \forall j \in \{0, ..., v\} \end{aligned}$$

• 
$$\frac{\partial F(0,z)}{\partial t} = 10^{-4}$$
$$\frac{f_i^{j+1} - f_i^j}{\Delta t} = 0$$
$$f_i^{j+1} = f_i^j$$

• 
$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{k_c(F_\infty - F_0)}{D} = C; C \in \mathbb{R}$$
$$\frac{f_{i+1}^j - f_i^j}{\Delta z} = C$$
$$f_{i+1}^j - f_i^j = C\Delta z$$

Posteriormente, la discretización antes presentada fue resuelta numéricamente utilizando un algoritmos generado en Matlab.

#### 4.5 Análisis del modelo en estado estacionario

En el siguiente apartado, se presentará un breve análisis respecto del fenómeno descrito en (15) considerando estado estacionario para observar como se comporta. Según Bird (2006), el estado estacionario representa que las velocidades de flujo de masa o molar que entran y salen de un sistema permanecen constantes, aunque éstos no tienen por qué ser iguales. Por lo tanto, aplicando la definición anterior al proceso de estudio,  $\frac{dF}{dt} = 0$ .

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -D\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) + kF$$

Por tanto:

$$-D\left(\frac{d^2F}{dz^2}\right) + kF = 0\tag{19}$$

Al resolver esta ecuación diferencial ordinaria de orden 2, con coeficientes constantes:

$$F_g = C_1 e^{(\sqrt{\frac{k}{D}})z} + C_2 e^{(-\sqrt{\frac{k}{D}})z}$$
(20)

Estableciendo las condiciones iniciales:

$$F(z_{max}) = 0 \tag{21}$$

$$F'(z_{max}) = 10^{-4} \tag{22}$$

A través de las condiciones iniciales descritas en (21) y (22) y sustituyéndolas en (20), el modelo diferencial en estado estacionario está dado por:

$$F(z) = \frac{10^{-4}}{2} \left(\frac{D}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ e^{(\sqrt{\frac{k}{D}})(z-z_{max})} - e^{(\sqrt{\frac{k}{D}})(z_{max}-z)} \right]$$
(23)

Además, se procedió a elaborar una rutina en Matlab para resolver numéricamente la ecuación diferencial ordinaria de orden 2 homogénea y de coeficientes constantes empleando el método de Runge-Kutta. La figura 8 muestra el aumento de flujo gaseoso respecto de la altura , tal como se esperaría



Figura 8: Concentración de flujo gaseoso en función de la altura del lecho de biomasa

En la figura 8 es posible dar cuenta de que a medida que la altura disminuye, el flujo gaseoso obtenido aumenta producto de la descomposición térmica de la biomasa y la vaporización de los componentes de la misma (Antal et al., 1998). Por lo que se cumple el propósito de simular el aumento de la concentración gaseosa en el medio. Sin embargo, observando los rendimientos obtenidos, la concentración de flujo gaseoso está por debajo de lo esperable.

#### 5 Resultados

En el presente documento se estudiaron principalmente el fenómenos de transporte de masa que se lleva a cabo en el proceso de pirólisis a partir de biomasa lignocelulósica. El desarrollo del balance de materia del reactor de pirólisis resultó ser el principal resultado de esta investigación, el cual describe por medio de ecuaciones diferenciales parciales (EDP). Ésta fue estudiada también asumiento estado estacionario  $\left(\frac{dF}{dt} = 0\right)$  lo que resultó en una ecuación diferencial ordinaria (EDO) de segundo orden con coeficientes constantes. Las EDP que representan este sistema, fundamentadas en las leyes de conservación de masa, se resolvieron aplicando el método de diferenciales ordinarias de orden 2, homogéneas con coeficientes constantes, obtenidas de plantear estado estacionario, se resolvieron por el método de Runge-Kutta. Adicionalmente, se realizó una rutina simple en MATLAB para realizar la medición y análisis de reducción de alturas medidas experimentalmente.

#### 5.1 Resultados objetivo específico 1

El objetivo específico 1 titulado "Formular el modelo matemático que describa el transporte de materia en un proceso de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica."Fue explicado en el apartado 3.7 del presente escrito a través de la realización de un balance de materia del proceso de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica con reacción química de primer orden, considerando coordenadas rectangulares y en un ambiente de frontera móvil respecto al tiempo concluyó en la siguiente ecuación diferencial parcial (EDP):

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( -D \frac{\partial F}{\partial z} \right) + kF$$

Donde F es la concentración del flujo gaseoso que se desea simular, t corresponde al tiempo de operación del reactor de pirólisis lenta, z corresponde a la altura de la biomasa a pirolizar, D corresponde a la constante de difusión entre el flujo gaseoso (F) y el nitrógeno (C) presente en el reactor y k corresponde a la velocidad de reacción respecto al modelo de Arrhenius. Además, es válido mencionar que el modelo descrito corresponde a lo que sucede en la frontera del lecho biomásico, debido a que como menciona Gutfinger et al. (1969), al momento de que la capa primaria de biomasa comienza a vaporizarse, las condiciones de concentración cambian con el transcurso del tiempo. A su vez, a temperaturas elevadas y constantes, respecto a lo mencionado por Álvarez et al. (2012), la velocidad de reacción posee una implicancia superior a la difusión de materia, debido a que es precisamente la reacción de los componentes de la matriz biomásica los que al vaporizarse incrementarán la fracción gaseosa que se desea obtener. Con respecto a esto, las condiciones de frontera que fueron deducidas de este fenómeno de transporte, son las siguientes:

$$F(0,z) = F(t, z_{max}) = 0$$
$$\frac{\partial F(0,z)}{\partial t} = 10^{-4}$$

A su vez, respecto a lo expresado por Gutfinger et al. (1969) y Antal et al. (1998), una de las condiciones que representa la frontera móvil para todo tiempo t > 0 y en el caso de este estudio, toda altura  $z < z_{max}$  está descrita como:

$$-D\frac{\partial F(t,z(t))}{\partial z} = -k_c(F_{\infty} - F_0)$$

Donde  $k_c$  corresponde al coeficiente de transferencia de masa. Establecidas dichas condiciones de frontera, se procede a la simulación del modelo a través del método de Diferencias Finitas.

#### 5.2 Resultados objetivo específico 2

Una vez resuelto el modelo utilizando las condiciones de frontera descritas en (16), la representación gráfica de la misma está reflejada en la figura 9. Para ello, se consideraron y comprobaron las condiciones establecidas por Monroy (2013) para cada componente que constituye la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) empleando los parámetros cinéticos en la ecuación de Arrhenius, siendo éstos el factor pre-experimental  $A_i$  y la energía de activación  $Ea_i$ .

$A_i \ (min^{-1})$	$Ea_1(J/mol)$	$Ea_2$ (J/mol)	$Ea_3$ ( $J/mol$ )
$2,33x10^9$	100000	106000	136000

Cuadro 3: Parámetros cinéticos y reactivos de la descomposición térmica de hemicelulosa presente en la biomasa lignocelulósica simuladas en el modelo planteado para el proceso de pirólisis lenta

En conformidad a lo representado en la figura 9, en un reactor de pirólisis lento a 500°C se puede observar que existe un crecimiento en el flujo gaseoso; resultado que era esperado al plantear el modelo. A su vez, es posible describir un aumento del flujo gaseoso importante al rededor de los total se resolvieron 4 ecuaciones diferenciales parciales bajo el método de diferencias finitas las cuales incluyen el balances de materia para cada componente (hemicelulosa, celulosa y lignina) y uno general que contempla a los 3 compuestos simultáneamente. El programa se ejecutó modificando los parámetros de Energía de Activación  $(E_a)$  y el factor pre-experimental  $(A_i)$  correspondiente a cada compuesto presentes en el balances de materia, con la finalidad de analizar cómo afectan en los resultados obtenidos y así poder determinar qué parámetros se ajustan de mejor manera a lo que se espera obtener de la simulación. Los datos experimentales que se utilizaron para la simulación fueron tomados de estudios realizados por autores como Antal et al. (1998); Capart et al (2004). Rodriguez, (2012) y Monroy (2013). Además, el respaldo teórico de todo ello, fue consultado en Charanjit et al. (1977) para entender la incidencia de la fase difusiva versus la velocidad de reacción en reactores de altas temperaturas, como es el caso de este estudio. En primer lugar, en el cuadro número 4 se describen los parámetros estudiados para la fracción hemicelulósica

Aplicando los parámetros descritos en el cuadro anterior, las representaciones gráficas obtenidas son



Figura 9: Concentración de hemicelulos<br/>a respecto al tiempo con una energía de activación  ${\cal E}a_1$ 



Figura 10: Concentración de hemicelulos<br/>a respecto al tiempo con una energía de activación  ${\cal E}a_2$ 



Figura 11: Concentración de hemicelulos<br/>a respecto al tiempo con una energía de activación  ${\cal E}a_3$ 

Como puede apreciarse en las figuras 10, 11 y 12, existe un efecto de la energía de activación Ea sobre la concentración del compuesto; en este caso Hemicelulósa. Principalmente, a energías de activación más elevadas, ésta comienza a asemejarse más a su contraparte de celulósa. Como menciona Álvarez et al. (2012) ambos compuestos están interrelacionados entre sí, y por tanto su descomposición se da en general, de manera simultánea a temperaturas elevadas y perdurables. Esto ocurre dada su estructura en red de la fracción hemicelulósica en torno a la fracción celulósica en que, al estar sometida a una temperatura constante, la fracción hemicelulósica. Esto puede ser respaldado debido a los resultados obtenidos y mostrados en el cuadro 4, de concentración de la fracción hemicelulósica con la simulación del modelo descrito:

Cuadro 4: Concentración máxima de hemicelulosa en el tiempo máximo de operación del equipo a distintas energías de activación  $E_a$ 

	$Ea_1(J/mol)$	$Ea_2$ (J/mol)	$Ea_3$ ( $J/mol$ )	$\overline{x}$	$\sigma$
HE [mol/L]	$0,\!2753$	$0,\!2722$	$0,\!2715$	$0,\!273$	0,0020

Donde  $\overline{x}$  corresponde a la media de concentraciones de hemicelulosa, y  $\sigma$  corresponde a la desviación estándar de los datos analizados.

Respecto del cuadro 4, utilizando los valores de Energía de activación media, se representa mediante un gráfico en dos dimensiones el aumento en la concentración de hemicelulosa respecto al tiempo como forma de visualizar con mayor claridad el fenómeno en estudio



Figura 12: Representación del aumento de la concentración de hemicelulosa respecto al tiempo en dos dimensiones

Por otra parte, se simuló también la fracción celulósica para observar el comportamiento de la concentración de este compuesto a distintas energías de activación  $E_a$ , las cuales están representadas en el cuadro siguiente:

Cuadro 5: Parámetros cinéticos y reactivos de la descomposición térmica de celulosa presente en la biomasa lignocelulósica

$A_i \ (min^{-1})$	$Ea_1(J/mol)$	$Ea_2$ (J/mol)	$Ea_3$ ( $J/mol$ )
$4,89x10^{17}$	210000	238000	259110

Respecto del cuadro anterior, las simulaciones para la fracción celulósica estarán descritas por las figuras (13), (14) y (15) siguientes:



Figura 13: Concentración de celulosa respecto al tiempo con una energía de activación  $Ea_1$ 







Figura 15: Concentración de celulosa respecto al tiempo con una energía de activación Ea<sub>3</sub>

Al observar y comparar los resultados obtenidos en la fracción de celulosa, es posible visualizar que no existen cambios significativos. Ésto, como menciona Alvarez et al. (2012) debido a que, las energías de activación permanecen estables respecto de la fracción hemicelulósica. Por lo que, no es posible apreciar variaciones significativas en su descomposición. Lo anterior puede ser repaldado respecto a los resultados obtenidos en la simulación numérica expuestos en el cuadro 6.

	$Ea_1(J/mol)$	$Ea_2$ (J/mol)	$Ea_3$ ( $J/mol$ )	$\overline{x}$	σ
CEL [mol/L]	0,2716	$0,\!2715$	0,2715	$0,\!2720$	$5,773x10^{-5}$

Cuadro 6: Contentración máxima de celulosa en el tiempo máximo de operación del equipo a distintas energías de activación  $E_a$ 

Donde  $\overline{x}$  corresponde a la media de concentraciones de celulosa, y  $\sigma$  corresponde a la desviación estándar de los datos analizados.

A su vez, respecto del cuadro 6, utilizando los valores de Energía de activación media, se representa mediante un gráfico en dos dimensiones el aumento en la concentración de celulosa respecto al tiempo como forma de visualizar con mayor claridad el fenómeno en estudio



Figura 16: Representación del aumento de la concentración de celulosa respecto al tiempo en dos dimensiones

Finalmente, se simuló también la fracción de Lignina para observar el comportamiento de la concentración de este compuesto a distintas energías de activación  $E_a$ , las cuales están representadas en el cuadro siguiente:

Cuadro 7: Parámetros cinéticos y reactivos de la descomposición térmica de lignina presente en la biomasa lignocelulósica

$A_i \ (min^{-1})$	$Ea_1(J/mol)$	$Ea_2$ (J/mol)	$Ea_3$ ( $J/mol$ )
$1,001x10^{1}$	28000	31348	34696

Respecto del cuadro anterior, las simulaciones para la fracción celulósica estarán descritas por las figuras (17), (18) y (19) siguientes:



Figura 17: Concentración de lignina respecto al tiempo con una energía de activación  $Ea_1$ 



Figura 18: Concentración de lignina respecto al tiempo con una energía de activación  $Ea_2$ 



Figura 19: Concentración de lignina respecto al tiempo con una energía de activación  ${\cal E}a_3$ 

Con respecto a la fracción de lignina, básicamente ocurren dos cosas. En primer lugar, y como menciona Álvarez et al. (2012), la lignina como estructura compleja ofrece cierta resistencia a la descomposición térmica. Es más, su temperatura media de descomposición ocurre sobre los 425°C hasta temperaturas que oscilan los 900°C. En ese respecto, y dado que el reactor utilizado posee un tiempo máximo de 1 hora, es que este compuesto es el que presenta cambios más evidentes pero a la vez más estables. Se puede mencionar también que no alcanza una descomposición completa pero que sin embargo es la fracción que mayormente está afectada por la reacción de pirólisis. Además, como segundo punto, es posible apreciar que las Energías de Activación  $(E_a)$  son bajas en comparación a las fracciones de hemicelulosa y celulosa, esto principalmente porque la estructura compleja de la lignina y sus largas cadenas carobonadas, impiden una velocidad de reacción respecto a la temperatura debido a la resistencia a desnaturalizar y destruir dichas cadenas (Charanjit et al. 1997). Sin embargo, es posible apreciar un aumento en la concentración de la fracción gaseosa. Esto, pues la temperatura a la que está sometida la biomasa es la propicia para iniciar la descomposición térmica de la fracción de lignina. Por tanto sería válido suponer que la concentración máxima que alcanza la fracción gaseosa en el tiempo de operación del equipo, está gobernada principalmente por la descomposición de esta fase. En el cuadro 8 se muestran los resultados obtenidos a través de la simulación realizada:

	$Ea_1(J/mol)$	$Ea_2$ ( $J/mol$ )	$Ea_3$ ( $J/mol$ )	$\overline{x}$	$\sigma$
LIG [mol/L]	$0,\!2896$	$0,\!2769$	$0,\!2738$	$0,\!28$	0,0083

Cuadro 8: Contentración máxima de lignina en el tiempo máximo de operación del equipo a distintas energías de activación  $E_a$ 

Donde  $\overline{x}$  corresponde a la media de concentraciones de lignina, y  $\sigma$  corresponde a la desviación estándar de los datos analizados.



Figura 20: Representación del aumento de la concentración de lignina respecto al tiempo en dos dimensiones

#### 6 Discusión

Las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que representan al sistema descrito en el presente trabajo se fundamentan en las leyes de conservación de materia. Sin embargo, a efectos del tipo de proceso térmico en estudio, se desprecia el balance de energía debido a que éste presenta una tasa de calentamiento constante de  $10^{\circ}/\text{min}$  por lo cual, y en conformidad a estudios realizados por Charanjt et al. (1977); Antal et al., (1998), dicha tasa puede ser considerada como un factor diferencial medible. Considerando T la temperatura medida en grados celsius (°C) en cierto tiempo t en minutos, es factible decir que  $\frac{dT}{dt} = 10 \frac{\circ C}{min}$ . Además, la reacción de pirólisis se lleva a cabo a temperatura constante; en este caso 500°C durante una hora controlada. Además, con objeto de construir y plantear un modelo consistente, se trabajó en torno a estudios realizados y propuestos por Finlayson (1971) y Feldman (1977) quienes plantearon sistemas de descomposición térmica con reacciones que no interactúan entre si, por lo que fue pertinente identificar las velocidades de reacción  $k_i$  para cada compuesto emitido producto de dicha termoconversión y presente en la fracción gaseosa (FG) que se desea conocer y predecir. Además, autores como Antal et al. (1998): Capart et al. (2004): Rodríguez (2012), Monroy (2013) y Serafin et al. (2017) presentan modelos particulados de pirólisis de distintas biomasas, siendo antecedentes basales para el desarrollo y comparación del modelo desarrollado en este trabajo. Una medición significativa a presentar para justificar, ante todo, el comportamiento de termoconversión de la biomasa fue el perfil de decrecimiento de altura respecto al tiempo y temperaturas de reacción, demás de ser un insumo relevante al momento de estudiar el comportamiento del modelo de transferencia de masa en estado estacionario, otorgando también conocimiento del comportamiento de la vaporización producto de la reacción de los compuestos presentes en la biomasa albergados en la capa límite de ésta y como, inmediatamente difunden en el flujo de nitrógeno presente en el reactor.

En ese sentido, los resultados presentados y obtenidos de la simulación del modelo desarrollado muestra tanto beneficios como opciones de mejoras. El primer aspecto positivo es que simula el crecimiento de la fracción gaseosa, el cual es el resultado en importancia a esperar de este trabajo. Sin embargo, debido a las condiciones de variabilidad, que en este caso las de mayor impacto son la energía de activación y la temperatura (en caso de que ésta variara) donde si bien, en la fracción de celulosa no muestra diferencias significativas, en la transición entre la hemicelulosa y la lignina presenta variaciones interesantes. A su vez, según menciona Acosta y Chipatecua (2018) en trabajos de gasificación de biomasa con calentamiento indirecto, uno de los parámetros de importancia, en condiciones de estabilidad térmica, es que la velocidad de reacción es el mayor influyente en el crecimiento de la fracción gaseosa por sobre las constantes de difusión y de transferencia de masa, principalmente porque en las condiciones descritas, ésta ocurre instantáneamente y no incide significativa en la degradación de la materia orgánica. Es por esto que, al simular un proceso de pirólisis, éste no podrá ser homologable a cualquier condición, siendo variable en principio por el tipo de biomasa a procesar, a su composición estructural y su consecuente capacidad de reaccionar ante altas temperaturas en determinados tiempos de residencia de biomasa, a su capacidad difusiva, e incluso a los parámetros de diseño del reactor, entre otras.

Así también, según menciona Montova et al. (2014), el proceso de diseño y escalado de reactores y reacciones de pirólisis deben ser basados en parámetros obtenidos experimentalmente equipos a escala de laboratorio y piloto, los cuales son únicamente válidos para condiciones y sistemas particulares, perdiendo su generalidad, por lo que ésto impacta en la replicabilidad y homogabilidad del proceso mismo debido a lo susceptibilidad a condiciones propias de la biomasa así como también de los parámetros de operación. Como menciona Rodríquez (2012) en trabajos de pirólisis de cáscara de nuez, la divergencia en estos datos se debe a los fenómenos estudiados (masa y/o calor), el modelo cinético utilizado, la biomasa tratada, las condiciones de operación, emtre otras. Por lo tanto, como menciona Rodríquez (2012) y Monroy et al. (2013), toda desviación que pudiese existir entre los datos simulados con los experimentales se atribuye principalmente a que experimentalmente se llevan a cabo tres reacciones, una por cada componente, las cuales se desarrollan a diferentes temperaturas, es decir, se descompone primero un componente, en seguida otro y así sucesivamente. Al final del proceso se observan tres etapas, a diferencia del modelo matemático que considera que las tres reacciones comienzan simultáneamente, v es por eso que desde que inicia la pirólisis los datos presentan esta desviación al realizar el ajuste.

Sin embargo, aún cuando ésto podría restar importancia a este proceso, la modelación juega un rol de importancia en cuanto a la medición y representación del comportamiento térmico de las partículas frente al proceso de pirólisis, así como de predecir, perfecciones e incluso optimizar, a través de la manipulación de variables de interés, tales como: temperatura, tiempo de residencia de biomasa, tasa de calentamiento, energía de activación, entre otras (Basu, 2010; Bridgewater et al. 2012). Ahora bien, el propósito del presente estudio es simular el aumento del flujo gaseoso para, en un segundo proceso que no se ha estudiado en este trabajo, recuperar la fracción de gases condensables  $(CO_2, CO, \text{entre otros})$  (Bustamante et al., 2016) y obtener bio oil. Para ello, según lo reportado por Montoya et al. (2014) en trabajos de pirólisis rápida de bagazo de caña de azúcar, es que la temperatura ideal para obtener los mejores rendimientos de bio oil, en condiciones isotérmicas es a 500°C. Así también, Rodríguez (2012), reporta en trabajos de pirólisis lenta de cáscara de nuez que con una tasa de calentamiento de  $10^{\circ}$ C/min, a las mismas condiciones de operación, la emisión de gases condensables se verá favorecida entre los 400°C y los 550°C, temperaturas donde las fracciones tanto de hemicelulosa como celulosa llegan a un punto importante de descomposición, y donde a su vez, la estructura de lignina comienza también su descomposición (Alvarez et al. 2012).

Ahora bien, respecto al proceso mismo de pirólisis es relevante mencionar, según lo indicado por autores como Basu (2010), Montoya et al. (2014), González et al. (2017) los rendimientos esperados en cuanto a los subproductos propios del proceso de pirólisis lenta de biomasa son entre un 30 % y 40 % de biocarbón, que a efectos de la conceptualización del presente trabajo, correspondería a la fracción sólida que fue despreciada, en cuánto a sus propiedades cinéticas y reactivas, en el desarrollo de los modelos basados en ecuaciones diferenciales parciales y su ajuste a un modelo de ecuaciones diferenciales ordinarias. A su vez, el aproximado 60 % restante corresponde a lo que, en este trabajo se definió como la fracción gaseosa, y que está compuesta por una fracción de gases condensables y no condensables. En ese contexto, habiendo efectuado tanto las mediciones de alturas como las simulaciones en ambos modelos, se obtiene un porcentaje aproximado de fracción gaseosa del 62 % de los cuales, al rededor de

un 40-45 % corresponde a la fracción condensable, que finalmente se le dará un baño frío para obtener bio-oil, mientras que el restante corresponde a una fracción de gas pobre (Basu, 2010; Brown, 2011, Montoya et al. 2014). Estos resultados contrastan con los trabajos realizados por Acosta & Chipatecua (2018) quienes, en un proceso de 500°C obtuvieron rendimientos de biocarbón del orden 20%. Si bien el procentaje es inferior al de este estudio, también es importante mencionar que el tipo de pirólisis que emplearon dichos autores fue rápida, la cual en si favorece la formación de fracción gaseosa por sobre la sólida. Aún más, favorece la emisión de gases condensables para la posterior obtención de bio-oil.

Respecto a las fracciónes propias de la biomasa, en conformidad a los trabajos de pirólisis lenta realizadas por Rodríguez (2012), Monroy et al. (2013) y Serafin et al. (2017), mencionan una composición ideal de la estructura biomásica de 10% de hemicelulosa, 30% de celulosa y un 60% de lignina. Esto lo establecen principalmente porque, en los distintos balances de materia que plantean, consideran que el porcentaje de extraíbles y humedad propia de la materia orgánica no incide significativamente tanto en la descripción del modelo matemático como del proceso mismo. Sin embargo, autores como Montoya et al. (2014) y Acosta & Chipatecua (2018), aún cuando afirman que el porcentaje de extraíbles es efectivamente despreciable, al menos en biomasas tales como cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar, entre otras, el porcentaje de humedad si incide, sobre todo, en el proceso térmico, con independencia si las condiciones de operación ocurren a temperatura constante o variable. Ésto, principalmente porque al evaporarse el agua contenida, aumenta también la temperatura interna de la biomasa a procesar, lo que, además, influye sobre la fracción de hemicelulosa contenida en la biomasa. Según lo reportado por Montova et al. (2014), una vez que, tanto la humedad como la hemicelulosa han sido descompuestas termicamente, las capas de celulosa y lignina restantes disminuyen el capacidad calorifica de la biomasa, por lo que la velocidad de reacción también disminuve. Ésto también es afirmado por Álvarez et al. (2012). quién menciona que la descomposición de la fracción celulósica, si bien se da (en condiciones isotérmicas) de manera prácticamente simultánea con la fracción de hemicelulosa, la celulosa en sí ofrece mayor resistencia térmica, teniendo que alcanzar temperaturas superiores a 300°C para comenzar una descomposición térmica efectiva. A su vez, como menciona Bustamante et al. (2016), la fracción de celulosa es resistente a la depolimerización térmica, lo cual ocurre debido a la unión de las microfibrillas en una matriz de hidratos de carbono que constituye su estructura. Es relevante mencionar esto, respecto al rendimiento obtenido en el estudio y donde en los primeros 30 minutos de operación, la altura del lecho biomásico disminuvó a baja escala.

Sin embargo, la fracción de lignina, debido a su estructura compleja, es la que más resistencia ofrece a ser descompuesta térmicamente, teniendo que alcanzar temperaturas iniciales de descomposición de alrededor de 425°C hasta temperaturas de 900°C. Lo antes mencionado, puede ser observado de manera especulativa e interpretativa tanto en las mediciones de alturas realizadas así como las simulaciones efectuadas con los modelos descritos; principalmente el primero de ellos, que es el que representa de mejor manera lo que se deseaba simular. De hecho, si se observan los resultados obtenidos, tanto la variabilidad como en las concentraciones de hemicelulosa y celulosa obtenidas, dan cuenta de la simultaneidad en sus condiciones de operación. Cabe mencionar, que la biomasa utilizada para esta simulación, fue secada previamente por lo que cuenta con un porcentaje de humedad despreciable.

A su vez, al medir las disminuciones de altura biomásica respecto a los tiempos de operación, es posible observar que a los 40 minutos de operación, donde en conformidad a la tasa de calentamiento, la biomasa debiese alcanzar una temperatura igual o superior a los 400°C hay una reducción de biomasa interesante, el cuál se puede interpretar ocurre por la descomposición tanto de las fracciones de hemicelulosa y celulosa. De hecho, en ese instante hay una descomposición térmica de alrededor del 38% de la biomasa inicial. Por otra parte, al final del tiempo de operación, la reducción ocurrida es de tan solo un 12% lo que se puede presumir, corresponde a la resistencia ofrecida por la fracción de lignina. A su vez, como la operación solo tiene duración de una hora a 500°C, pertinente mencionar que ésta temperatura es insuficiente para descomponer la fracción de lignina. A su vez, el modelo descrito por ecuaciones diferenciales parciales también da cuenta de lo antes expuesto, debido a la estabilidad en las concentraciones obtenidas de la simulación, donde la fracción que representa en mayor medida el rendimiento obtenido, es la fracción de Lignina, el cual muestra un 71.04% de rendimiento. Cabe mencionar, tal como lo exponen Montoya et al. (2014), que las concentraciones medidas (hemicelulosa, celulosa y lignina) en la realidad experimental deben ser cuantificadas de manera independiente pues ocurren en intervalos de tiempo y temperatura distintas, y sus reacciones son independientes según corrobora también Capart et al. (2004).

Sin embargo, una de las imperfecciones de la modelación matemática de éste proceso, es que considera las reacciones de forma simultánea en un mismo instante, por lo que la representatividad de éste, disminuye. Ahora bien, como aporte principal de este trabajo y de la simulación matemática del proceso de pirólisis, tal como menciona Rodriguez (2012) y Monroy et al. (2013), es que, aún cuando se deben imponer condiciones que ajusten e idealicen el proceso a describir, entregan como insumo, una representación cuyas variables pueden ser manipuladas de manera sistemática y funcional, lo que colabora tanto con la comprensión del proceso de pirólisis, así como aporta en cuando a los ajustes operacionales a realizar y de diseño a considerar para la implementación y montaje de un equipo para llevar a cabo este proceso. Recabando menciones dadas por autores como Capart et al. (2004), Rodriguez (2012), Monroy et al. (2013), Montoya et al. (2014) y Serafin et al. (2017), las variables más influventes, en cuanto al ambiente matemático se refiere, son la difusividad efectiva, la constante de transferencia de masa, la temperatura y la energía de activación, siendo estas dos últimas las más relevantes en condiciones isotérmicas. En ese contexto, según Charanjit et al. (1997) ocurre principalmente porque la biomasa, al estar sometida a una alta temperatura prolongadamente, su velocidad de reacción influye en la descomposición por sobre la capacidad difusiva de la misma. Es más, a dicha temperatura se podría decir que la sección de difusión de materia es despreciable en comparación a la velocidad de reacción de las partículas (Charanjit et al. 1997; Antal et al. 1998). En ese contexto, las mayores variaciones se pudieron observar al sustituir diferentes energías de activación  $(Ea_i)$  de los distintos componentes. Como menciona Teng et al. (1998), la energía de activación es aquella energía mínima que necesitan las partículas para desencadenar reacciones químicas respecto su colisión en la dirección y ángulo correcto. En éste sentido, y según este autor así como Capart et al. (2004), tanto la fracción hemicelulosica y celulósica en condiciones isotérmicas e isobáricas, tienden a tener una energía de activación mayor, debido a su respuesta a altas temperaturas, por lo que, como la colisión entre partículas, debido a la susceptibilidad térmica que presentan y a su baja resistencia (sobre todo en la fracción de hemicelulosa) térmica y por lo tanto, rápida reacción en las condiciones de presión y temperatura antes

mencionadas. Sin embargo, la fracción de Lignina al ser más compleja y termoresistente. En este sentido, Teng et al. (1997) menciona también que en el procesos de pirólisis, en condiciones isotérmicas el elemento reactivo es significativamente superior al factor difusivo. De hecho, en su modelo de pirólisis lenta de cáscara de arroz, propone un modelo diferencial que desprecia la difusión de materia, priorizando únicamente la velocidad de reacción por componentes, así como las áreas y volumenes de transferencia de masa. Sin embargo, autores como Capart et al. (2004), Rodriguez (2012), Monroy et al. (2013), desmienten lo propuesto por Teng et al. (1997), aduciendo que si bien la fase reactiva es la que mayor importancia tiene en el modelo matemático de pirólisis, no se puede despreciar la transferencia de masa pues, aunque ocurra de manera disminuida, influye en el proceso mismo de vaporización y posterior termo-reacción. Aunque si mencionan que la difusión se lleva a cabo de manera prácticamente instantánea (siempre y cuando las temperaturas sean superiores a 350°C y perdurables).

Finalmente, como una reflexión del trabajo realizado y habiendo realizado una búsqueda y revisión de distintos autores que con distintas condiciones y/o biomasas realizaron trabajos inspirados en el mismo fenómeno, sería interesante profundizar en el comportamiento de la partícula misma de biomasa, donde no solamente incide la manera de interpretar el modelo. En este contexto, habría que suponer una forma de la partícula, que en general es esférica (Rodríguez, 2012) y trabajar el modelo en coordenadas esféricas, debido a que la descomposición de llevaría a cabo respecto al radio de la partícula en un intervalo de tiempo dado. A su vez, bajo dicho paradigma, la temperatura ya no podría considerarse constante, debido a que ocurriría transferencia térmica interna en la partícula, y donde no sería representativo asumir que la temperatura en todo el diámetro de partícula es el mismo al momento de descomponerse. En ese contexto, además de realizar el balance energético respectivo, sería importante incluir en el modelo parámetros a medir tales como: la conductividad térmica de la biomasa, la capacidad calorífica, y el coeficiente de transferencia de calor. Así también, se deberán efectuar mediciones de concentración y de parámetros fisicos y químicos de interés, como la densidad de partícula, viscosidad de los gases involucrados en el proceso, el tamaño de partícula, la composición de la biomasa a través de análisis elemental, realizar análisis termogravimétrico de las mismas, entre otros. Con ello se buscaría contribuir y entender de mejor manera el proceso trabajado en este escrito. Vale decir que esta es la primera aproximación del fenómeno de pirólisis lenta referente al proyecto que financió este trabajo, la cual fue lograda fructíferamente pues, aun cuando ésta pueda ser perfectible, el modelo descrito representa el aumento de la fracción gaseosa en el proceso en estudio otorgando información acerca del comportamiento térmico de la biomasa. Para el proyecto FONDECYT en el cual se enmarca el desarrollo de este trabajo es de gran importancia contar con una primera aproximación numérica del proceso de pirólisis lenta, va que al contar con el equipamiento e implementación necesaria para realizar pruebas empíricas, será posible como desafío futuro perfeccionar el modelo descrito en el presente, a pesar de que ya en si mismo, el modelo ha logrado el objetivo principal que es representar el incremento del producto de interés. A su vez, el equipo cuenta con un segundo horno con un catalizador para la obtención de bio-oil refinado, por lo tanto es de interés realizar la modelación integrada de ambos equipos con el fin de tener una visión global del sistema implementado.

# 7 Conclusión

- El incremento de la concentración del flujo gaseoso puede ser simulado de manera precisa por el modelo descrito por ecuaciones diferenciales parciales en estado no estacionario, entregando resultados coherentes con la realidad del fenómeno en estudio.
- Los parámetros más importantes del modelo de pirólisis lenta de biomasa lignocelulósica son aquellos relacionados con la reaccióon y la incidencia de las energías de activación de cada componente de la biomasa.
- La fracción de hemicelulosa en ambos modelos tiende a mostrar un incremento que no varía significativamente cuando se realizan pruebas con distintas energías de activación entregando resultados significativos respecto de los antecedentes utilizados para la estimación de concentraciones.
- La variabilidad asociada a las predicciones de la fracción de celulosa es reducida respecto de distintas energías de activación probadas. Además la simulación representa un crecimiento ajustado a lo esperado de este componente.
- La fracción de lignina es la que presenta mayor variabilidad presentando valores esperados según lo contrastado en reportes científicos considerados en este trabajo.
- Analizando el fenómeno en estado estacionario, éste también representa un incremento en la concentración del flujo gaseoso. Sin embargo, el rendimiento obtenido está debajo de lo esperado presentando concentraciones poco representativas del fenómeno mismo.
- Futuros estudios debieran considerar obtención de datos que permitan validar el modelo propuesto. Por ejemplo, balance de materia y de energía a la partícula de biomasa así como también análisis físico químicos de identificación de compuestos al interior del reactor, como de resistencia térmica del material.
- Una segunda proyección a raíz del presente estudio es la simulación numérica del segundo reactor que compone el equipo (Horno II) como forma de poseer un modelo integral del sistema completo tanto de pirólisis como de obtención de bio oil.
- La principal contribución de este estudio es la formulación de un modelo matemático que, si bien, no estandariza el proceso de pirólisis lenta de biomasa, simula y representa el proceso, permitiendo conocer y manipular las variables y parámetros de operación propias del fenómeno en estudio.

#### 8 Bibliografía

- 1. Acosta, P., Chipatecua, L. (2018). Modelación del proceso de gasificación de biomosa en un reactor de lecha fijo calentamiento indirecto. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Programa de Ingeniería Química, Bogotá D.C.
- 2. Agostini, C., & Saavedra, E. (2009). La Industria del Petróleo en Chile. Gobierno de Chile, Comisión Nacional de Energía, Chile.
- Álvarez, A., Pizarro, C., Folgueras, M. (2013). Caracterización Química de Biomasa y su relación con el poder calorífico. Dpto. de Ingeniería, Universidad de Oviedo. 1-12.
- Antal, M., Várhegyi, G., Jakab, E. (1998). Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited. Ind. Eng. Chem (37), 1267-1275.
- Arteaga, L., Segura, C., Espinoza, D., Radovic, L. (2014). Modelado matemático y síntesis del proceso de trorrefacción de Pinus radiata. Unidad de Desarrollo Tecnológico. Universidad de Concepción. Chile.
- 6. Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis. Academic Press.
- Bird, B., Warent, S., & Lightfoot, E. (2006). Fenómenos de Transporte (2da. Ed.). LIMUSA WILEY.
- 8. Blanco, L. (2014). Modelado y simulación del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía. Medellín, Colombia.
- Bridgewater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass & Energy(38), 68-94.
- 10. Brown, R. (2011). Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power. WILEY.
- Bustamante, V., Prieto, J., Corral-Rivas, J., Hernández, J. (2016). Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción: revisión. Revista mexicana de ciencias forestales vol. 7 (38) pp. 5-24.
- 12. Cadima, E. (1997). Manual de Evaluación de Recursos Pesqueros. FAO Documento Técnico De Pesca n°393. Departamento de Pesca de la FAO.
- Capart, R., Khezami, L., & Burnham, A. (2004). Assessment of Various Kinetic Models for the Pyrolysis of a Microgranular Cellulose. UCRL Journal, 2-30.
- Caron, P., Köster, T., Porta, P. (2007). Flujo de un fluido newtoniano reactivo en un dominio móvil. Asociación Argentina de Mecánica Computacional. Vol XXVI. pp. 974-991
- Chapra, S., Canale, R. (2007). Métodos numéricos para ingenieros. (5ta. Edición). Ed MC Graw-Hill.
- Charanjit, R., Dung, Q. (1977). Kinetic models for pyrolysis and hydrogasification of Hanna coal. FUEL vol. 58 pp. 602-608.

- 17. Edwards, C., Penney, D. (2009). Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera. Computo y modelado. (4ta edición).
- 18. Cruz, C. (2017). Difusividad: Algunos métodos de estimación. Extraído de: www.tecno.cruzfierro.com.
- del Valle, R., Canseco, M., Gómez, B., Hernández, S., Macías, J., Cano, P., Jiménez, N. (2015). Arrhenius y el cálculo de la energía de activación en botellas de PET. Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, México.
- Fogler, S. (2001). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas (3ra. Ed.). Prentice Hall.
- Franceschi, K., Pérez, S., Magarelli, D. (2010).Determinación de los Coeficientes de Transferencia de Masa Energía para el Proceso de Secado de Textiles, en Función de la Densidad del Material. Información Tecnológica. Vol 21 (5). pp. 99-106
- 22. García, A., Pérez, F., de la Riva, J. (2006). Evaluación de los recursos de biomasa residual forestal mediante imágenes del satélite Landsat y SIG. Revista Internacional de Ciencia y Tecnología de la Información Geográfica (GeoFocus). n°6, p. 205-230.
- 23. García, H. (2011). Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ingeniería -Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería. Bogotá, D.C., Colombia
- 24. Gasparatos, A., von Maltitz, G. P., Johnson, F. X., Lee, L., Mathai, M., Puppim de Oliveira, J. J., y otros. (2015). Biofuels in sub-Sahara Africa: Drivers, impacts and priority policy areas. Renewable and Sustainable Energy Reviews(45), 879-901.
- Gómez, D., Mayorga, M., Rodríguez, A., Sechage, J. (2017). Modelamiento matemático para la pirolisis del cuesco de palma aceitera, Rev. Ingenium(36), vol 18, 44-56.
- González, M. E., Cea, M., Reyes, D., Romero-Hermoso, L., Hidalgo, P., Meier, S., Benito, N., Navia, R.(2017). Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic application in biodiesel production. Energy Conversion and Management (137). (165 - 173).
- Gónzalez-Brambila, M., López-Insunza, F. (2007). Transporte de masa y reacción en una biopelícula. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 6 (2) pp. 127-136
- Gutfinger, C., Chen, W. (1969). Heat Transfer With A Moving Boundary-Application To Fluidized-Bed Coating. Pergamon Press. Vol. 12 pp. 1097-1108.
- 29. Jingjing, L. (2011). Isolation of ligning from wood. Saimaa University of Applied Sciences, Imatra. Unit of Technology, Degree Programme in Paper Technology.
- Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. Revista de Química PUCP, 26(1-2), 37-40.
- 31. Levenspiel, O. (2005). Ingeniería de las Reacciones Químicas. Editorial Reverté.

- Marcilla, A., Catalá, L., García-Quesada, J. C., Valdés, F. J., & Hernández, M. R. (2013). A review of thermochemical conversion of microalgae. Renewable and Sustainable Energy Reviews(27), 11-19.
- 33. Monroy, C. (2013). Modelación Cinética De Pirólisis De Biomasa. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Bogotá.
- 34. Monroy, C., Rincón, S. (2012). Modelación cinética de pirólisis de cuesco de palma utilizando la técnica bioinspirada NSPSO. Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos BIOT, Ciudad Universitaria - Bogotá (1-3)
- 35. Montoya, J., Blanco, A., Valdéz, C., Chejne, F., Gómez, C., Marrugo, G., Osorio J., Sarmiento, J., Acero, J., Castillo, E. (2014). Modelo matemático para el calentamiento y consumo de una partícula de biomasa durante el proceso de pirólisis rápida. XXXVII Congreso Interamericano y Colombiano de Ingeniería Química. Cartagena, Colombia.
- 36. Pinchao, G. (2013). Planteamiento de un modelo matemático de partícula para el proceso de gasificación de pellets de cuesco de palma de aceite. Proyecto de grado para oprtar al Título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamente de Ingeniería Química.
- Pinchover, Y., Rubinstein, J. (2005). An introduction to Partial Differential Equations. Ed. Cambridge.
- 38. Piqueras, M.(2016). Problemas de frontera libre y móvil: algunas aplicaciones recientes en modelización matemática. Instituto de Matemática Multidisciplinar. Universitat Politécnica de Valéncia. Spain.
- Muller, P. (1994). Glossary of terms used in physical organic chemistry. Pure & Appl. Chem., Vol. 66, n. 5, p. 1077-1184
- 40. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2105). Recent advances inutilization of biochar. Renewable and Sustainable Energy Reviews(42), 1055-1064.
- Ramírez, A. (2016). Modelación Matemática Simple (0-D) de un Gasificador de Biomasa de tipo Lecho Fijo Co-Corriente, "Downdraft". Universidad EAFIT. Escuela de Ingeniería.
- 42. Rausch, K., Singh, V., Tumbleson, M. (2010).Conversion Technologies for Biofuels. The Science and Engineering for a Biobased Industry.
- 43. Rodríguez, A. (2012). Modelo matemático de una partícula de biomasa para el proceso de pirólisis . Tesis para optar al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables, Universidad Autónoma de Nueva León , Facultad de Ciencias Químicas.
- 44. Romero, S., Moreno, F., Rodríguez, I. (2001). Introducción a las Ecuaciones Diferenciales Parciales (EDP's). Ed. Servicio de Publicaciones, Universidad de Huelva.

- 45. Teng, H., Lin, C., Ho, J. (1997). Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis.
- 46. Tietenberg, T., & Lewis, L. (2012). Environmental & Natural Resources Economics (9 ed.). Pearson.
- 47. Urien, A. (2013). Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Analíticas.
- 48. Welty, J., Wicks, R., Wilson, R. (1994). Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa. Ed. Limusa.
- Zalazar, O., Góngora, E., Retirado, Y., Falconi, M., Mata, L. (2016). Modelación matemática del proceso de activación de carbón vegetal en horno cilíndrico rotatorio. Rev. Minería y Geología, vol. 32 (2), pp. 140-154.

#### 9 Anexos

#### 9.1 Anexo 1: Decrecimiento de altura

```
%z = altura
%t = tiempo
z=[5 5 4.6 4.3 3.1 2.5 1.9];
t=[0 10 20 30 40 50 60];
%Z es el modelo de altura lineal propuesto
Z=5 + (t/60)*(-2.5);
plot(t,z), title('Decrecimiento de altura'), xlabel('tiempo'), ylabel(altura);
plot(t,Z), title('Modelo lineal para decrecimiento de altura'), xlabel('tiempo'), ylabel(altura);
```

9.2 Anexo 2: Resolución modelo descrito por ecuaciones diferenciales parciales aplicando el método de Diferencias Finitas

```
function pdex11
clear all
clc
clf
close all
m = 1;
z = linspace(2,5,30);
t = linspace(0,60,100);
%Se definen constantes del problema
global k
global p
p=-0.1074*10<sup>(-1)</sup>;
k=2.660*10^(3)*exp(-100000/(500*8.1344));
sol = pdepe(m,@pdex1pde,@pdex1ic,@pdex1bc,z,t);
u = sol(:,:,1);
%Gráfico de la solución
surf(z,t,u)
title('Perfil de concentración')
xlabel('Altura z')
ylabel('Tiempo t')
<u>%</u> ------
function [c,f,s] = pdex1pde(z,t,F,DFDz)
global k
global p
c = -1/p;
f = DFDz;
s = -(k*F)/p;
% -----
function F0 = pdex1ic(z)
FO = O;
% -----
function [pl,ql,pr,qr] = pdex1bc(zl,Fl,zr,Fr,t)
```

pl = 0; ql = 1; pr = Fr-kc\*(Finf-F0); qr = 0;

# 9.3 Anexo 3: Resolución de modelo en estado estacionario aplicando el método de Runge-Kutta

```
%Definición de constantes
D=0.5;
k=0.2;
n=200;
%Vector con condiciones iniciales donde x(1)=F(0) y x(2)=F'(0)
X = [0; 0.0001];
%Definición mallado en la variable z
zi=1.9;
zf=5;
h=(zf-zi)/n;
z=linspace(zi,zf,n+1);
%RungeKutta para un sistema de orden dos
for i=1:n
    F1=estacionario(X(:,i),D,k)
    F2=estacionario(X(:,i)+0.5*h*(F1'),D,k)
    F3=estacionario(X(:,i)+0.5*h*(F2'),D,k)
    F4=estacionario(X(:,i)+h*(F3'),D,k)
    X(:,i+1)=X(:,i)+(h*(F1'+2*F2'+2*F3'+F4'))/6
end
X(3,:)=z;
for i=1:length(z)
    zm(i)=z(length(z)+1-i);
end
plot(zm,X(1,:),'b');
hold on
plot(zm,X(2,:),'g');
```