

5 Cálculo de los parámetros cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos se hace considerando un esquema de reacciones paralelas e independientes de acuerdo a lo expuesto en la Sección 2.6. El número de reacciones se selecciona de acuerdo a la forma (números de picos) de la curva de la derivada de la pérdida de masa y a la literatura (ver Sección 2.5). Se hace el análisis considerando tres y cuatro reacciones con el objetivo de comparar la manera en que estos dos sistemas modelan la pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre. Los datos experimentales empleados para realizar los cálculos cinéticos se obtienen de experimentos de pirólisis de biosólidos en donde se presenta la variación de la tasa de calentamiento. Además del manejo de datos inicial expuesto en la Sección 4.5 se realiza un procedimiento para determinar los parámetros cinéticos para cada tasa de calentamiento evaluada. El procedimiento que se presenta a continuación está basado en un sistema de tres reacciones pero se extrapola a cuatro para realizar el análisis correspondiente.

5.1. Procedimiento para determinar los parámetros cinéticos

La Figura 5-1 presenta un esquema del modelo de reacción que se tuvo en consideración para el estudio cinético. En el modelo propuesto se supone que los biosólidos están formados por tres fracciones, cada una de las cuales reacciona de manera paralela e independiente éste modelo es seleccionado de acuerdo a lo expuesto en la Sección 2.5. y_i representa la fracción másica de materia prima que reacciona en la reacción i . En cada una de ellas los productos están constituidos por carbonizado, gas y líquido. Los parámetros cinéticos de cada reacción son $k_{0,i}$, $E_{A,i}$ y n_i los cuales corresponden al factor preexponencial, la energía de activación y el orden de la reacción, respectivamente.

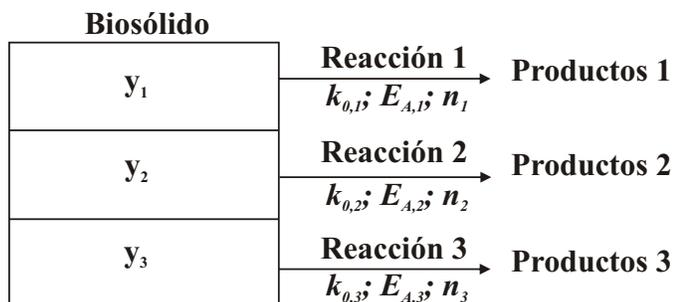


Figura 5-1: Esquema del modelo de reacciones paralelas e independientes adaptado de [57].

La Ec 5-1 describe la descomposición de los biosólidos mediante tres reacciones y sus correspondientes parámetros cinéticos. Se asume que el orden de todas las reacciones es uno ($n_i=1$), ya que es utilizado ampliamente y permite un buen ajuste de los datos experimentales [30, 80, 115, 129].

$$\frac{dW_{m,waf}}{dt} = -[y_1 k_{0,1} e^{-\frac{E_{A,1}}{RT}} W_{m,waf}^{n_1} + y_2 k_{0,2} e^{-\frac{E_{A,2}}{RT}} W_{m,waf}^{n_2} + y_3 k_{0,3} e^{-\frac{E_{A,3}}{RT}} W_{m,waf}^{n_3}] \quad (5-1)$$

Los pasos para determinar los parámetros cinéticos se citan a continuación y se basan en lo propuesto por Gómez et al. [57]:

- Se determinan los parámetros de la tercera reacción (asociada al último pico de la curva de la derivada de la pérdida de masa) empleando una regresión lineal de la curva obtenida al hacer la gráfica del primer término de la Ec. 2-16 vs $1/T$. Con las constantes $E_{A,3}$ y $k_{0,3}$ determinadas se soluciona la Ec. 2-12, lo que permite hallar $\frac{dw_{m,waf,3}}{dt}$ y $w_{m,waf,3}$.
- Se determina la fracción másica y_3 comparando las alturas de los picos de la tercera reacción para la curva experimental y para la curva obtenida con los parámetros cinéticos determinados.
- Se resta la curva modelada para la tercera reacción a la curva experimental completa y posteriormente se realiza la evaluación de las constantes cinéticas de la segunda reacción siguiendo el mismo procedimiento empleado para la tercera reacción.
- Se resta la curva hallada para la segunda reacción a la curva experimental completa luego de haberle restado la curva modelada para el tercer pico. Con los datos obtenidos de la resta antes mencionada se determinan los parámetros de la primera reacción siguiendo el mismo procedimiento descrito.

5.2. Parámetros cinéticos considerando tres reacciones

La Figura 5-2 presenta las tres zonas de reacción (R1, R2 y R3) identificadas para la pirólisis de biosólidos realizada a 10 K/min. Cada región se asocia a un pico de reacción el cual se emplea para calcular las constantes cinéticas. La Tabla 5-1 incluye los parámetros cinéticos formales obtenidos para el mejor ajuste de curvas considerando tres reacciones.

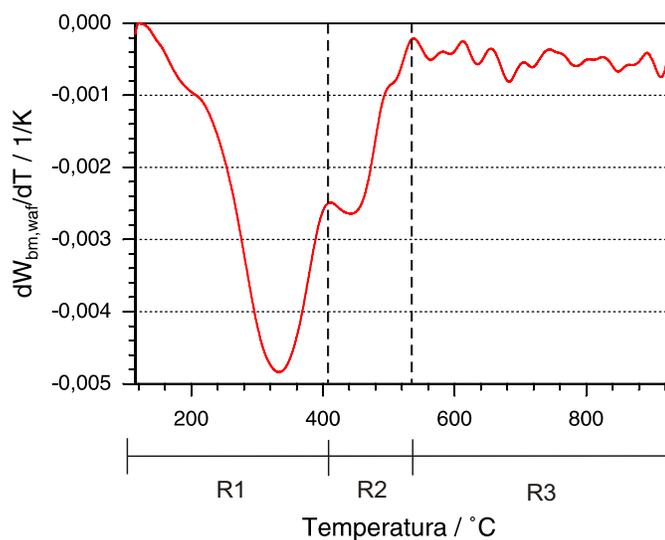


Figura 5-2: Derivada de la pérdida de masa para la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las 3 regiones de reacción identificadas para el análisis (R1, R2 y R3).

Tabla 5-1: Parámetros cinéticos formales para la pirólisis de biosólidos considerando tres reacciones

Parámetro	$E_{A,i} / \text{kJ/mol}$			$\log k_{0,i} / 1/\text{s}$			$y_i / 1$			Δy
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
10 K/min	76	73	62	9,90	6,70	0,5	0,40	0,34	0,20	0,06
5 K/min	79	71	66	10,00	5,70	0,6	0,374	0,33	0,13	0,17
3 K/min	71	64	67	7,80	3,80	0,5	0,36	0,32	0,19	0,13
Promedio	76	69	65	9,2	5,4	0,55	0,378	0,33	0,17	0,12

Las Figuras 5-3, 5-4 y 5-5 corresponden a las pérdidas de masa y sus derivadas calculadas y experimentales para la pirólisis de biosólidos a 10, 5 y 3 K/min considerando tres reacciones. En los tres casos la curva calculada se ajusta mejor a las dos últimas reacciones.

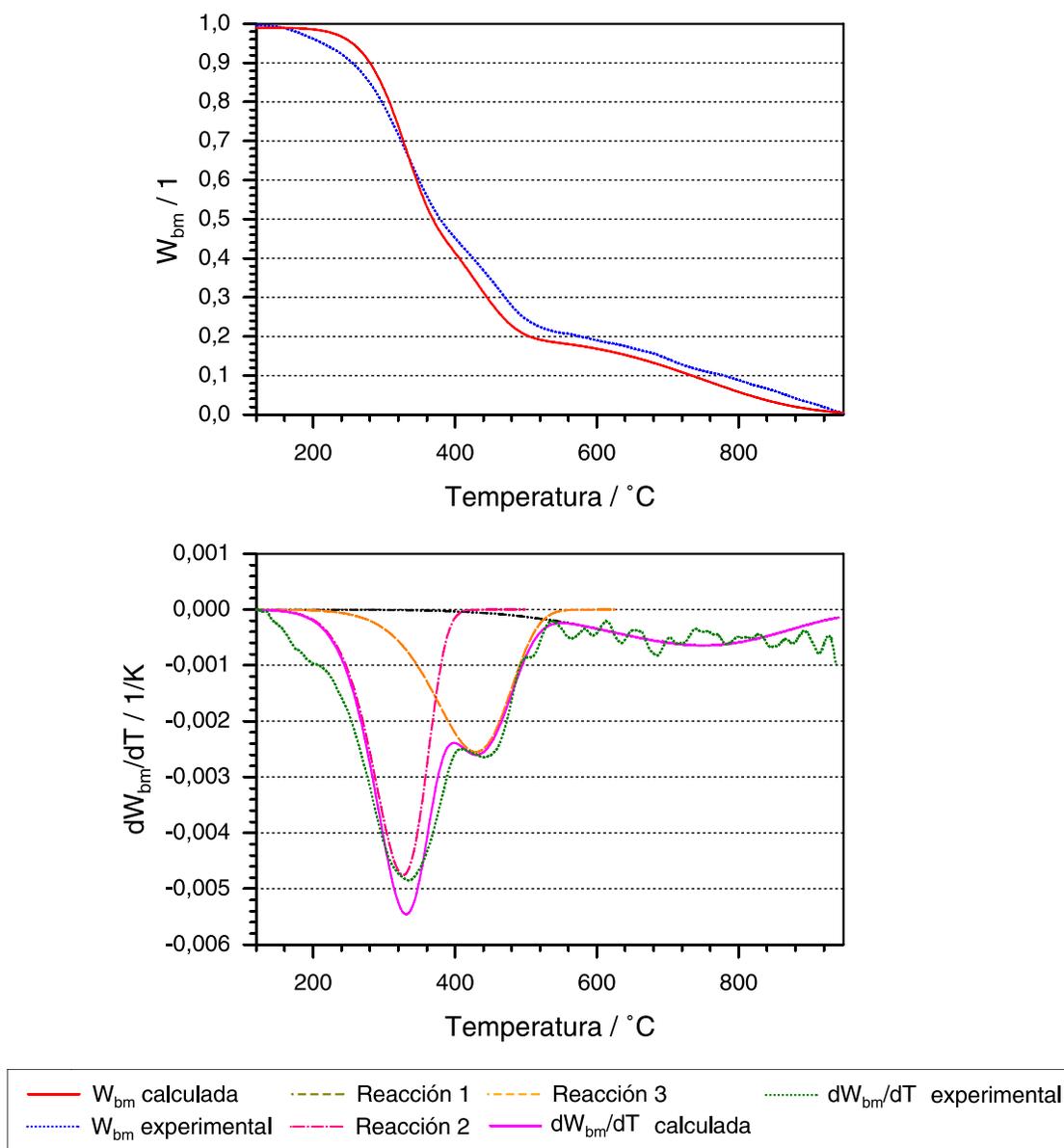


Figura 5-3: Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min considerando tres reacciones ($m=0,5$ g, D_p intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min).

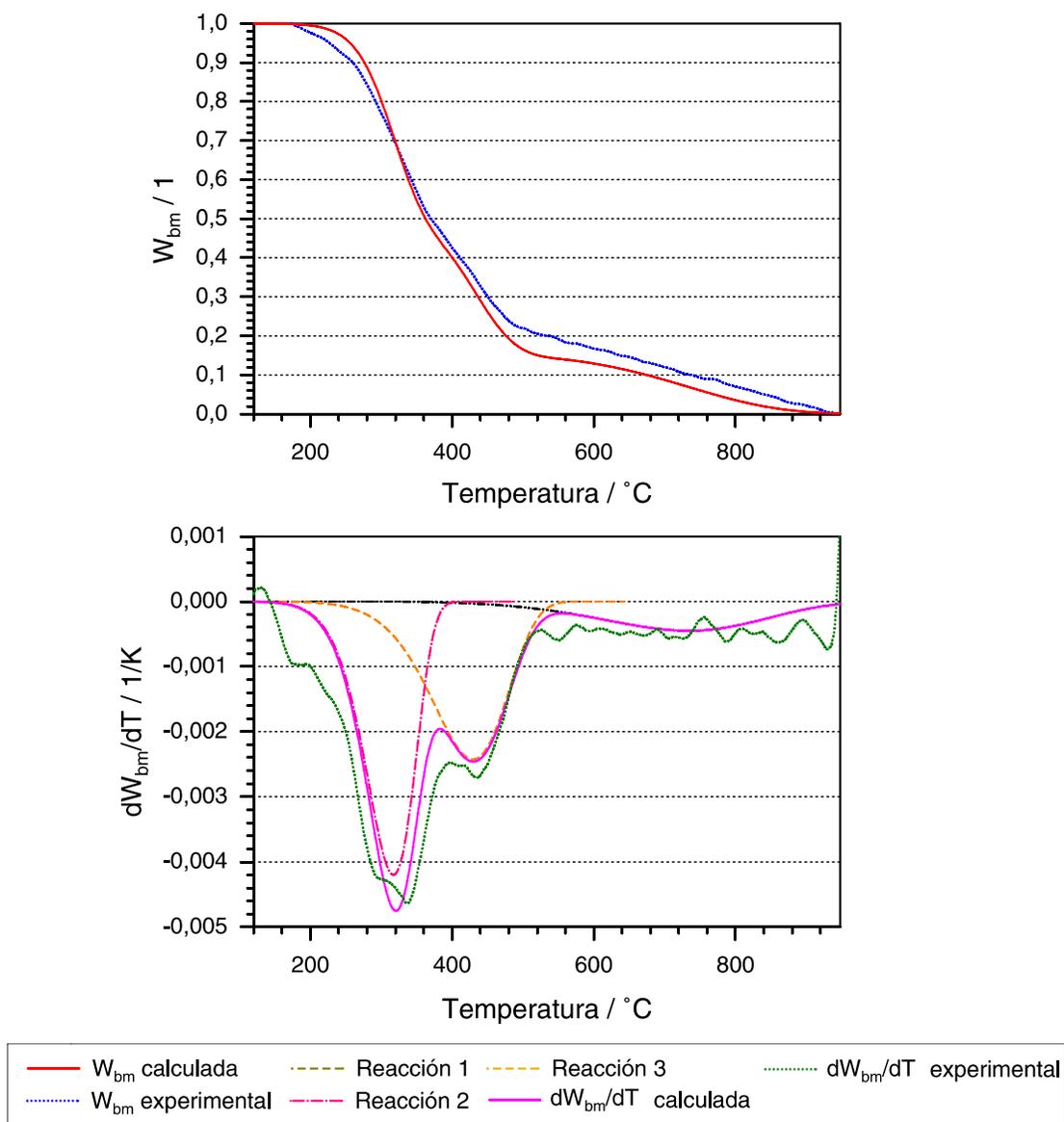


Figura 5-4: Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min considerando tres reacciones ($m=0,5$ g, D_p intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min).

Los picos más largos de las Figuras 5-4 y 5-5 no terminan en una curva cóncava hacia arriba. El pico más pronunciado de la Figura 5-4 tiene la parte inferior dividida en dos secciones, el de la Figura 5-5 tiende a ser plana y no presenta un punto mínimo distintivo. Éste comportamiento fue evidenciado por Thipkhunthod et al. [129], Scott et al. [113] para la pirólisis de biosólidos. De acuerdo a los resultados obtenidos por estos autores se puede deducir que la diferencia en la forma del pico se debe a diferencias de composición.

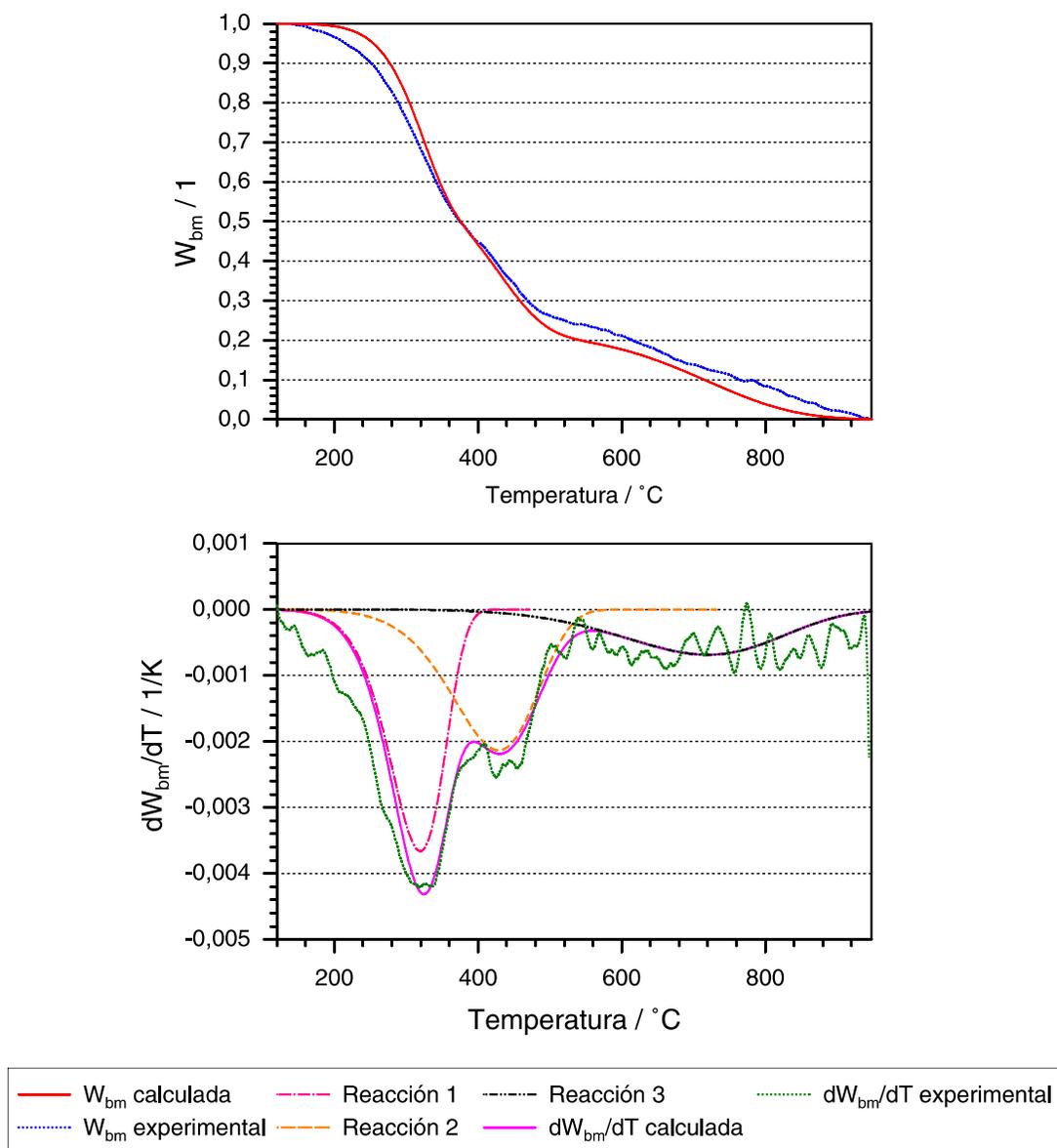


Figura 5-5: Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min considerando tres reacciones ($m=0,5$ g, D_p intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min).

5.3. Parámetros cinéticos considerando cuatro reacciones

La Figura 5-6 presenta las cuatro regiones de reacción consideradas. La primera región corresponde a un hombro o protuberancia pronunciada (R1) que para efecto de los cálculos es considerada como un pico. El segundo y tercer pico son los más prominentes y la cuarta zona de reacción (R4) está caracterizada por otro hombro de corta altura. La Tabla 5-2 contiene los parámetros cinéticos obtenidos para el mejor ajuste de curvas.

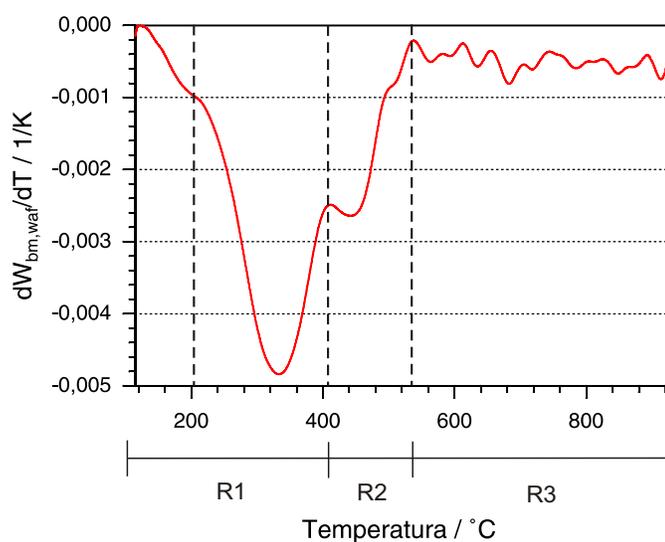


Figura 5-6: Derivada de la pérdida de masa para la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las 4 regiones de reacción de reacción (R1, R2, R3 y R4).

Tabla 5-2: Parámetros cinéticos formales para la pirólisis de biosólidos considerando cuatro reacciones

Parámetro	$E_{A,i}$ / kJ/mol				$\log k_{0,i}$ / 1/s				y_i / 1				
	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	Δy
10 K/min	65	76	73	62	11,20	9,87	6,70	0,5	0,05	0,40	0,34	0,20	0,01
5 K/min	67	79	71	66	10,8	10,00	5,70	0,6	0,05	0,37	0,33	0,13	0,12
3 K/min	63	71	64	67	9	7,80	3,80	0,5	0,06	0,36	0,32	0,19	0,06
Promedio	65	76	69	65	10,3	9,2	5,4	0,55	0,055	0,378	0,33	0,17	0,063

Las Figuras 5-7 , 5-8 y 5-9 corresponden a las pérdidas de masa y sus derivadas calculadas y experimentales para la pirólisis de biosólidos a 10 K/min, 5 K/min y 3 K/min respectivamente.

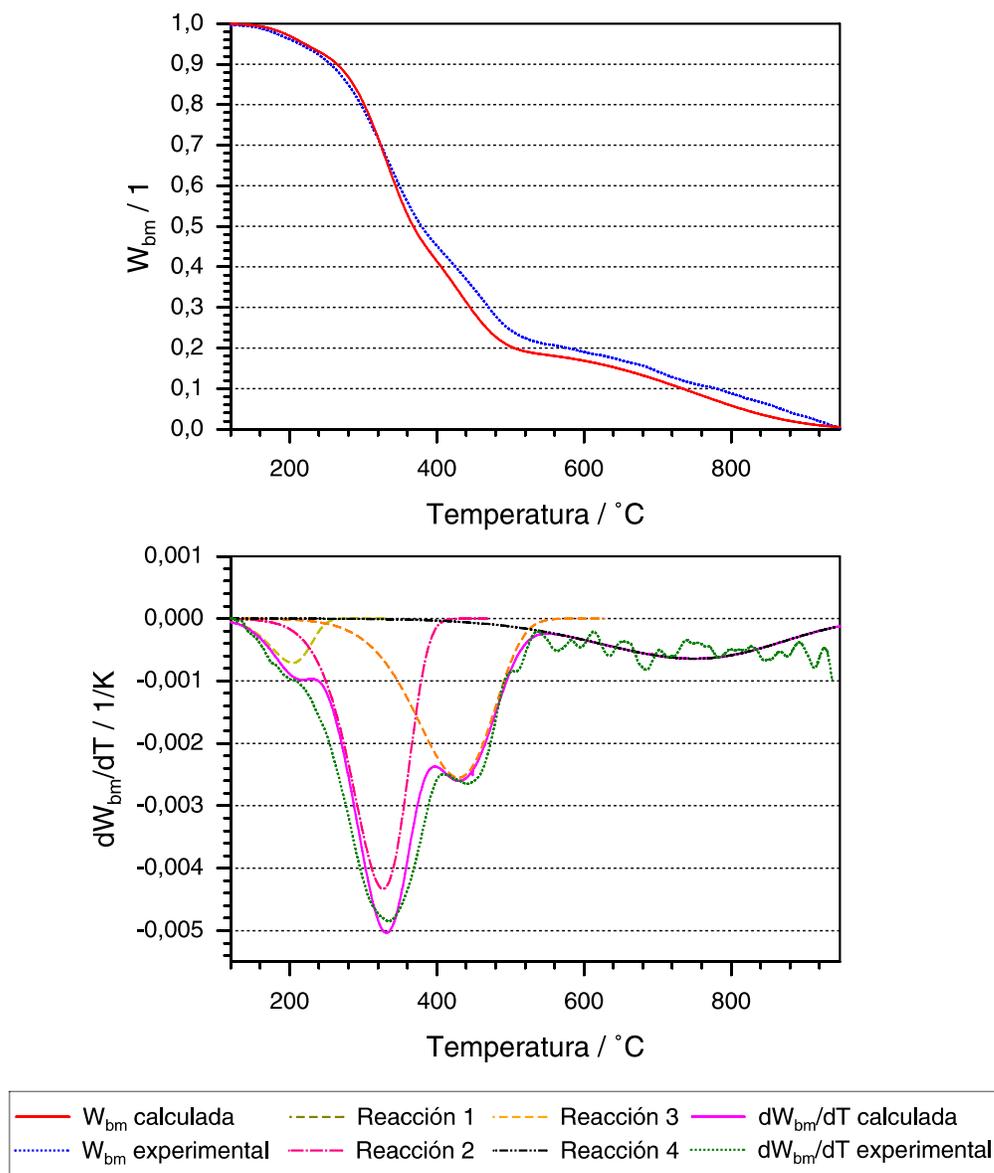


Figura 5-7: Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min considerando cuatro reacciones ($m=0,5$ g, D_p intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min).

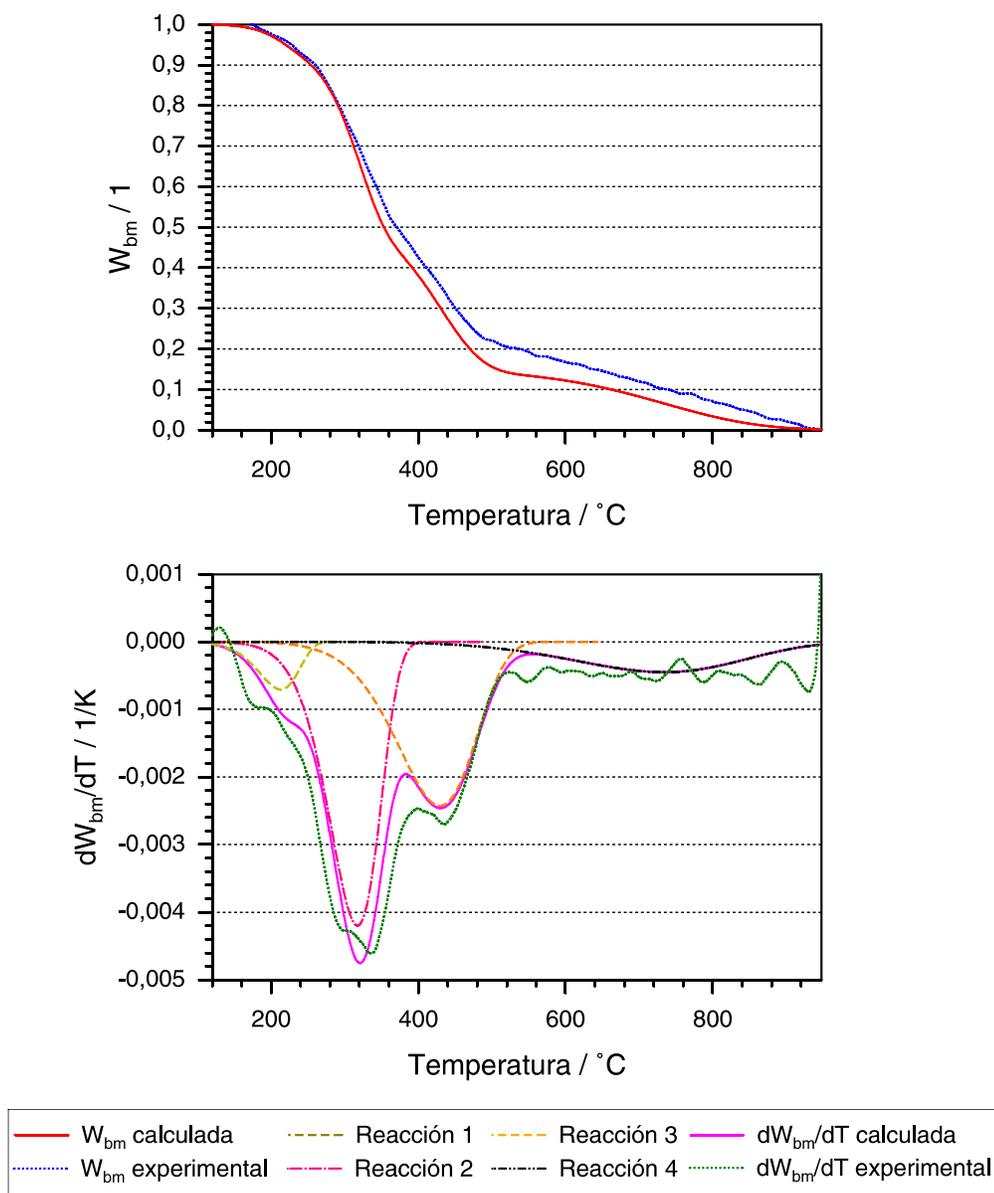


Figura 5-8: Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min considerando cuatro reacciones ($m=0,5$ g, D_p intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min).

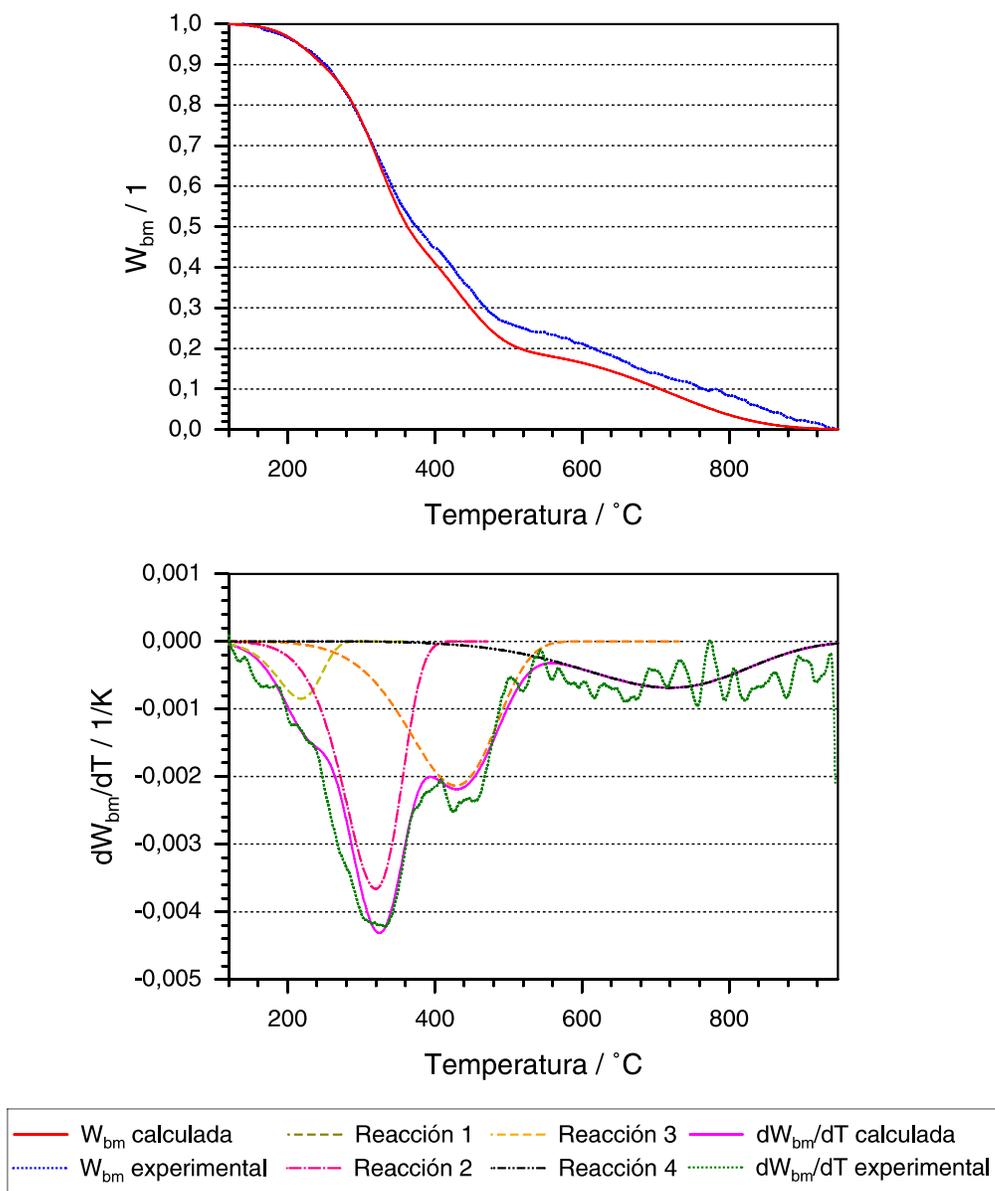


Figura 5-9: Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min considerando cuatro reacciones ($m=0,5$ g, D_p intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min).