



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Efectos de los Parámetros de Operación de la Pirólisis Rápida sobre el Levoglucosano en un Reactor Hot Plate

Juan David Román Gutiérrez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2016

Efectos de los Parámetros de Operación de la Pirólisis Rápida sobre el Levoglucosano en un Reactor Hot Plate

Juan David Román Gutiérrez

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Ingeniería Química

Director (a):
Phd. Farid Chejne Janna

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2016

A mis padres y amigos por su incondicional apoyo. A Dios por darme fuerzas y no desfallecer en el proceso. Este trabajo es gracias a ustedes.

Agradecimientos

Agradecer más que a nadie en mi director Farid Chejne por darme su confianza y creer en mí y mis capacidades.

Agradecimientos especiales a mis compañeros de trabajo en especial a Carlos Valdés, Jorge Montoya y Gloria Marrugo cuya tesis es la base de este trabajo

Al grupo de investigación y compañeros del grupo de Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas TAYEA. Infinitas gracias.

Resumen

En este trabajo de investigación se estableció una metodología para la obtención de los productos intermedios de las reacciones primarias de los bloques estructurales de la biomasa durante la pirólisis rápida. Para lograr esto se diseñó y se construyó un reactor “*Wire Mesh*” modificado (“*Hot Plate*”), capaz de alcanzar velocidades de calentamiento de 1000 °C/s y temperaturas superiores a 500 °C. Para evaluar el desempeño del equipo, se utilizó como materia prima cascarilla de arroz, donde se caracterizaron los productos sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos bajo un extenso plan de trabajo experimental. Los resultados obtenidos demuestran la influencia de los parámetros de operación y los minerales presentes en la biomasa especialmente sobre el levoglucosano, el cual es un producto intermedio de las reacciones primarias.

Palabras clave: Biomasa, Pirólisis, GC/MS, Wire Mesh Reactor

Abstract

In this research, a methodology was established to obtain the intermediate products of the primary reactions of the structural blocks of biomass in fast pyrolysis. To achieve this, a modified "Wire Mesh" reactor was designed and constructed capable of reaching heating rates of 1000 ° C / s and temperatures above 500 ° C. In order to evaluate the performance of the equipment, it is used as a raw material the husk rice where solid, liquid and gaseous products are characterized under an extensive experimental work plan. The results obtained were influenced by the operating parameters and the minerals of the material, especially the levoglucosan, which is an intermediate product of the primary reactions.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, GC/MS, Wire Mesh Reactor

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVII
Introducción	1
1. Marco Teórico	5
1.1 Componentes de la biomasa	5
1.1.1 Celulosa	5
1.1.2 Hemicelulosa	8
1.1.3 Lignina	9
1.2 Equipos analíticos para la detección de compuestos	10
1.3 Reactores.....	11
1.4 Estado del arte	13
1.4.1 Pirólisis analítica acoplada a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS) 13	
1.4.2 Reactor Wire Mesh.....	17
2. Reactor “Hot Plate”	21
2.1 Métodos de calentamiento	21
2.1.1 Corriente directa.....	21
2.1.2 Corriente Alterna (AC).....	22
2.2 Elementos de medición.....	23
2.3 Diseño del reactor	26
2.4 Instrumentación.....	30
3. Sistemas electrónicos y de control	34
3.1 Sistema de potencia.....	34
3.2 Sistema de control primario	36
3.3 Sistema de medida	42
3.3.1 Procesamiento y filtrado.....	43
3.3.2 Calibración del pirómetro	47
3.3.3 Medición de la velocidad de calentamiento.....	49
4. Modelado y control de calentamiento	52
4.1 Modelo de calentamiento en una lámina	52
4.2 Solución del modelo	58

4.3	Validación del modelo	62
4.3.1	Montaje experimental.....	62
4.3.2	Procesamiento de imágenes.....	63
4.3.3	Validación del modelo mediante datos experimentales	64
4.4	Control de calentamiento	69
5.	Experimentación.....	75
5.1	Materiales y metodología	75
5.1.1	Caracterización de la biomasa	75
5.1.2	Procesamiento mediante lavado de la biomasa	76
5.1.3	Plan de trabajo experimental	77
5.1.4	Preparación de la muestra	77
5.1.5	Procedimiento experimental.....	78
5.2	Métodos analíticos	79
5.2.1	Gases Permanentes	79
5.2.2	Biochar	80
5.2.3	Bioaceite	80
5.3	Resultados	81
5.3.1	Caracterización de la cascarilla de arroz	81
5.3.2	Impregnación de la muestra.....	86
5.3.3	Análisis de gases por cromatografía	87
5.3.4	Análisis de líquidos por GC/ MS	88
5.3.5	Efectos de las variables experimentales	89
5.4	Discusión	99
6.	Conclusiones y recomendaciones.....	107
6.1	Conclusiones	107
6.2	Recomendaciones	108
	Productos relacionados	109
	Bibliografía	111

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1: Estructura química de la celulosa	6
Figura 2: Mecanismos de generación de compuestos a través de la generación de aerosoles.....	7
Figura 3: Longitud de onda vs emisividad para diferentes materiales	25
Figura 4: Diagrama de explosión del reactor "Hot Plate" modelado	27
Figura 5: Tapa superior del reactor "Hot Plate"	27
Figura 6: Tapa inferior y sistema de calentamiento	28
Figura 7: Reactor ensamblado.....	29
Figura 8 Sensor de temperatura Infrarrojo (Caja electrónica).....	30
Figura 9: Sensor de flujo OMEGA.....	31
Figura 10: Sensor de presión.....	32
Figura 11: Bomba de vacío	32
Figura 12: Interior del reactor	33
Figura 13: Reactor ensamblado.....	33
Figura 14: Transformador de potencia monofásico 10 KVA	34
Figura 15: Onda regulada por los tiristores SCR	36
Figura 16: Diagrama de bloques del sistema de control primario.....	37
Figura 17: Circuito de la interfaz DC	39
Figura 18: Diagrama de flujo para la adquisición de datos	40
Figura 19: Circuito para la interfaz AC	41
Figura 20: Tarjeta electrónica final.....	41
Figura 21: Láminas de acero procesadas.....	42
Figura 22: Señal de temperatura sin procesar.....	43
Figura 23: Transformada de Fourier de la señal original	44
Figura 24: Comparación de señales por transformada de Fourier	46

Figura 25: Señal procesada vs señal original	46
Figura 26: Ajuste de temperatura Pirómetro vs Termopar.....	48
Figura 27: Cálculo de la velocidad de calentamiento para un perfil de calentamiento	50
Figura 28: Velocidad del calentamiento usando datos promediados	51
Figura 29: Velocidad de calentamiento con referencia fija	51
Figura 30: Volumen de control	53
Figura 31: Resistividad vs Temperatura (Ajuste)	56
Figura 32: Calor específico vs Temperatura (Ajuste)	56
Figura 33: Conductividad Térmica vs Temperatura (Ajuste).....	57
Figura 34: Modelo simulado para corriente constante (3D)	59
Figura 35: Modelo simulado para corriente constante (Temperatura Vs Espacio)	60
Figura 36: Modelo simulado para corriente constante (Temperatura vs Tiempo)	61
Figura 37: Perfil de temperatura en el centro de la lámina con corriente constante (Pirómetro)	61
Figura 38: Imágenes termo gráficas de la lámina	63
Figura 39: Imágenes termo gráficas segmentadas.....	63
Figura 40: Filtrado de una imagen termo gráfica	64
Figura 41: Perfil de temperatura experimental (Pirómetro)	65
Figura 42: Perfil de corriente experimental	65
Figura 43: Perfil térmico obtenido por cámara termo gráfica (3D)	66
Figura 44: Perfil de temperatura obtenido por cámara termo gráfica (T vs t)	66
Figura 45: Perfil de temperatura obtenido por cámara termo gráfica (T vs x).....	67
Figura 46: Perfil simulado para validación	68
Figura 47: Comparación de perfiles (Temperatura vs tiempo).....	68
Figura 48: Comparación de perfiles (Temperatura vs espacio)	69
Figura 49: Diagrama de bloques del controlador adaptable	70
Figura 50: Perfil de temperatura control clásico	71
Figura 51: Perfil de temperatura con control modificado	72
Figura 52: Regla de adaptación vs Temperatura.....	73
Figura 53: Perfil de temperatura Control Adaptable	74
Figura 54: Comparación de la velocidad de calentamiento	74
Figura 55: Espectro FTIR de la materia prima	85
Figura 56: Biomasa impregnada en la lámina	86

Figura 57: Char y aceite obtenido a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C.	87
Figura 58: Cromatograma de gases.....	88
Figura 59: TIC resultado del GC/MS	89
Figura 60: Efecto de la temperatura sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.	90
Figura 61: Efecto de la temperatura sobre las especies del gas. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.	91
Figura 62: Efecto de la temperatura sobre la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.	91
Figura 63: Efecto de la temperatura sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.	92
Figura 64: Efecto de la velocidad de calentamiento sobre los productos globales. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.....	93
Figura 65: Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las especies del gas. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.	93
Figura 66: Efecto de la velocidad de calentamiento sobre el CHNS del char. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.	94
Figura 67: Efecto de la velocidad del calentamiento sobre el rendimiento del levoglucosano. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.....	95
Figura 68: Efecto de la presión sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, material sin lavar.	95
Figura 69: Efecto de la presión sobre las especies del gas producido. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, material sin lavar.	96
Figura 70: Efecto de la presión sobre la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, material sin lavar.	96
Figura 71: Efecto de la presión sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, material sin lavar.	97
Figura 72: Efecto del lavado sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, presión 160 mbar.	97
Figura 73: Efecto del lavado sobre las especies del gas producido. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, presión 160 mbar.	98
Figura 74: Efecto del lavado sobre la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar.	98

Figura 75: Efecto del lavado sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, presión 160 mbar	99
Figura 76: Efecto de la temperatura sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.....	102
Figura 77: Efecto de la temperatura sobre la composición del gas. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.....	102
Figura 78: Efecto de la temperatura sobre los rendimientos en la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.	103
Figura 79: Efecto de la temperatura sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.....	103
Figura 80: Efecto de la tasa de calentamiento sobre los productos globales. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado.....	104
Figura 81: Efecto de la tasa de calentamiento sobre la composición del gas. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado, material lavado.	104
Figura 82: Efecto de la tasa de calentamiento sobre los rendimientos en la composición del char. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado, material lavado.....	105
Figura 83: Efecto de la tasa de calentamiento sobre el rendimiento del levoglucosano. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado, material lavado.....	105

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1: Validación temperatura con termocupla	49
Tabla 2: Validación de la temperatura con puntos de fusión de metales	49
Tabla 3: Resistividad de la lámina vs Temperatura.....	55
Tabla 4: Calor específico vs Temperatura.....	55
Tabla 5: Conductividad térmica vs Temperatura.....	55
Tabla 6: Variables utilizadas en el modelo	57
Tabla 7: Método del cromatógrafo de fases	79
Tabla 8: Dilución del estándar para el cromatógrafo de gases	80
Tabla 9: Método GC/MS	81
Tabla 10: Caracterización de la biomasa	82
Tabla 11: Análisis próximo del material procesado (wt. df%)	83
Tabla 12: Análisis de adsorción atómica para las cenizas	84
Tabla 13: Análisis elemental de las muestras de cascarilla	85
Tabla 14: Tiempos de retención, Cromatografía de gases	87
Tabla 15: Compuestos identificados por GC/MS.....	89

Introducción

Las biomásas provenientes de residuos agro-industriales, representan una fuente de energía alternativa y renovable prometedora ya que se consideran como una fuente de generación de CO₂ neutral. A diferencia de otros combustibles fósiles como el carbón y el petróleo, las biomásas presentan bajos contenidos de azufre y por lo tanto bajas emisiones de dióxido de azufre cuando son transformadas termoquímicamente; además respecto a las rutas digestivas, hay una menor emisión de metano. Todas estas emisiones contribuyen al efecto invernadero (Basu, 2013).

Colombia por ser un país con una posición geográfica ecuatorial y por su variedad de climas genera 72 millones de toneladas anuales de biomasa residual en 57 millones de hectáreas (alrededor de un 44,7% del territorio nacional), entre las que se destacan el bagazo de caña, la cascarilla de arroz, raquis de palma, cisco de café entre otras (Escalante-Hernandez, Orduz Prada, Zapata Lesmes, Cardona Ruiz, & Duarte Ortega, 2010).

Estos residuos se consideran una alternativa de aprovechamiento energético para el país, sin embargo es necesario el uso de los procesos termoquímicos como la gasificación, la combustión, la torrefacción y la pirólisis.

La pirólisis es un proceso mediante el cual, la biomasa sufre una descomposición térmica con temperaturas entre 300°C y 600°C, en un ambiente libre de oxígeno donde se busca producir un bioaceite con un poder calorífico alto (HHV) similar al de la biomasa. Según la velocidad de calentamiento (HR) se puede clasificar el proceso en pirólisis rápida y pirólisis lenta, lo cual tiene efecto en la obtención y distribución de productos. Por ejemplo para la pirólisis rápida (HR>1000°C/s), la producción de bioaceite es del 60 al 70% aproximadamente, gases no condensables del 15 al 20 % y sólidos o biochar entre 15 al 20% mientras que en la pirólisis lenta, la producción de líquidos es del 30 al 50 % y sólidos del 25 al 35 % (Pecha & Garcia-perez, 2015).

Desde el punto de vista químico, en la pirólisis se producen una serie de reacciones químicas que afectan de una forma u otra la composición final del bioaceite y los productos de la pirólisis. Estas reacciones químicas se pueden clasificar en reacciones primarias y reacciones secundarias. Las reacciones primarias son aquellas relacionadas con la descomposición de los bloques estructurales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) y que suceden en las paredes de la misma, siendo responsables en la generación de volátiles y líquidos intermedios. Por su parte, las reacciones secundarias son aquellas en las que los volátiles de las reacciones primarias, golpean las paredes calientes de la biomasa en descomposición, favoreciendo la producción de biochar (Mohan, Pittman, & Steele, 2006; Pecha & Garcia-perez, 2015).

Uno de los principales problemas y retos en el tema de pirólisis es la obtención e identificación de los productos intermedios de las reacciones primarias, dados que estas especies intermedias son responsables de la efectividad del proceso. En procesos de pirólisis convencional, los productos intermedios pueden reaccionar con las paredes calientes del reactor e incluso con material lignocelulósico, favoreciendo la producción de char secundario y/o volátiles. De otro lado, estos productos intermedios tienen corta duración y por lo tanto, son difíciles de obtener. Su estudio podría favorecer a la elaboración o modificación de mecanismos de reacción que describan de manera más exacta, las reacciones involucradas en la pirólisis rápida (Mettler, Vlachos, & Dauenhauer, 2012).

Aunque en la literatura reportan técnicas y métodos para el estudio de los productos intermedios, muy pocos se adaptan a las condiciones del proceso de pirólisis rápida y son escasos los estudios que reportan la evolución de compuestos en el bioaceite según un estudio paramétrico. Por lo anterior, este trabajo investigativo estará enfocado en el desarrollo de un método procedimental para la obtención de productos de las reacciones primarias de materiales lignocelulósicos, en el proceso de pirólisis rápida.

En el primer capítulo se presenta un marco teórico o referencial donde se intenta explicar el origen de algunos compuestos primarios, producto de las reacciones involucradas por parte de los componentes estructurales de la biomasa. A su vez se presenta un estado del arte de algunos trabajos respecto al desarrollo tecnológico para la identificación y/o obtención de productos de las reacciones primarias. En el capítulo siguiente se hace una descripción de las características y descripción del reactor "*Hot Plate*" cuya principal característica es el calentamiento hasta una velocidad máxima de 1200 °C/s. Posteriormente en el tercer capítulo se ilustra la implementación de un control efectivo de la temperatura de pirólisis y de la velocidad de calentamiento. En el cuarto capítulo se describen algunos desarrollos desde el punto de vista eléctrico y de control para la implementación de una estrategia de control efectiva. Finalmente en el quinto capítulo se presentan los resultados de la campaña experimental y su análisis.

1. Marco Teórico

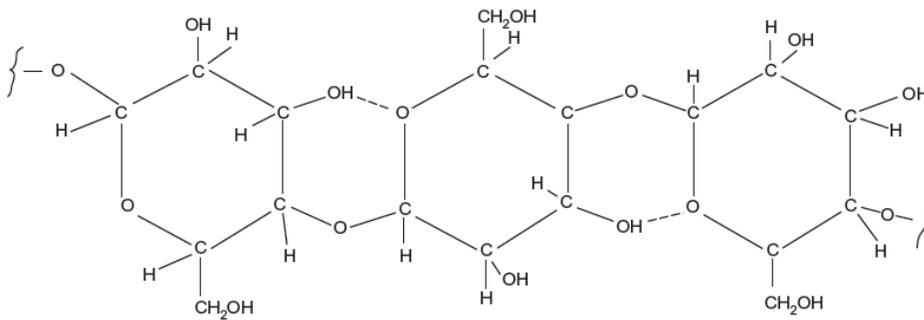
En este ítem se describe las principales características de las biomásas que influyen en el proceso de pirólisis y las reacciones químicas que toman lugar durante la pirólisis. Estas reacciones permitieron identificar los principales compuestos que se producen en el bioaceite. Por último se ilustra una revisión de los equipos y técnicas que reportan la literatura para la identificación de especies.

1.1 Componentes de la biomasa

Desde el punto de vista lignocelulósico, toda biomasa está constituida por celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos. En este ítem se describe los principales conceptos de estos constituyentes (Garcia-Perez, 2008).

1.1.1 Celulosa

La celulosa es el principal componente en la estructura de la biomasa o material lignocelulósico y es responsable en la formación de la pared celular de la biomasa. La celulosa es un compuesto polisacárido compuesto de unidades β -D- Glucopiranososa que a su vez están conectadas por medio de (1-4) enlaces glicosídicos (Pecha & Garcia-perez, 2015). En la **Figura 1** se aprecia la estructura de la celulosa.

Figura 1: Estructura química de la celulosa¹

En el proceso de pirólisis, los enlaces de compuestos de mayor grado de polimerización, se rompen formando compuestos más pequeños. En este proceso, para la celulosa específicamente, los enlaces glicosídicos más débiles se rompen formando anhidroazúcares, principalmente monómero levoglucosano, dímero celobiosano, trímero celotriosano y otros azúcares con grados de polimerización más altos (Pecha & Garcia-perez, 2015). Estas reacciones son consideradas reacciones primarias ya que solo involucran los componentes activos de la biomasa sin ser afectados por otro tipo de reacciones entre sólidos y gases.

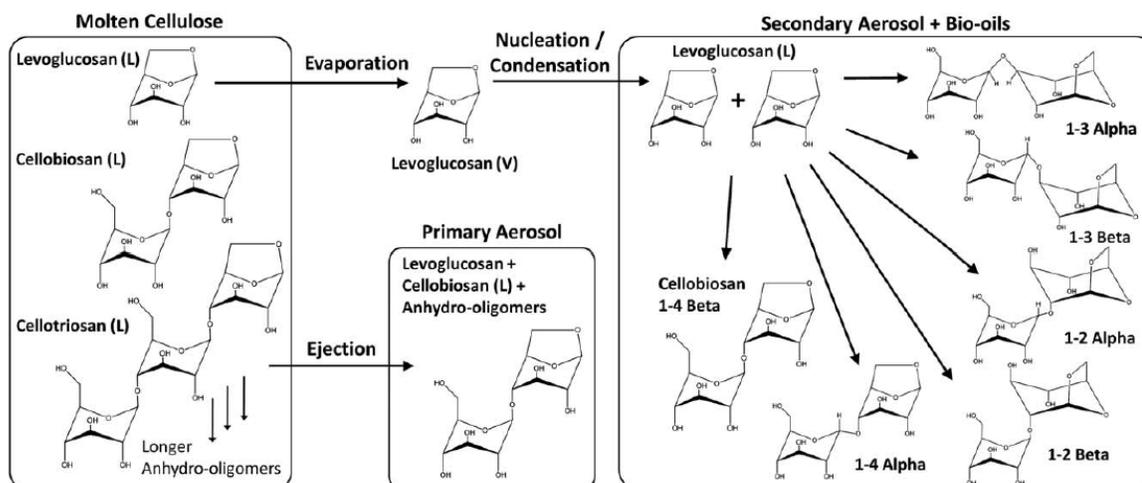
Estudios anteriores demostraron que todo el proceso de pirólisis sucede a través de una etapa líquida intermedia donde los compuestos producidos, son evaporados o expulsados térmicamente mediante un proceso de micro explosión o generación de aerosoles (Mettler et al., 2012; Teixeira et al., 2011). En la **Figura 2**, se pueden apreciar las rutas que determinan la composición de los aerosoles. La primera ruta involucra la evaporación de la celulosa líquida seguida de una condensación. Sin embargo, es la expulsión térmica la ruta que más volátiles no condensables de las reacciones primarias genera, concluyendo que estos compuestos son arrastrados por el aerosol expulsado (Teixeira et al., 2011).

Los otros compuestos de los aerosoles secundarios son resultado de la dimerización del levoglucosano formando enlaces glicosídicos alfa y beta entre las moléculas de carbón C1, C2, C3 y C4. Los productos generados a partir de la pirólisis de la celulosa se generan a

¹ Tomada de (Basu, 2013)

partir de cientos de reacciones complejas lo que resulta en la generación de cientos e incluso miles de compuestos en el bioaceite.

Figura 2: Mecanismos de generación de compuestos a través de la generación de aerosoles²



En la pirólisis de celulosa, las reacciones que más relevancia tienen son (Alhajeri, n.d.; Wang, 2013):

- **Reacciones de deshidratación y despolimerización (Baja velocidad de calentamiento):** Estas reacciones suceden a bajas temperaturas (200 °C) provocando una reducción en el peso molecular debido a la destrucción de los enlaces glicosídicos. Como resultado se generan radicales libres, formación de carbonil, carboxil a partir de los cuales ocurre la producción de gases de CO, CO₂ y finalmente la formación de char. Sin embargo, los productos generados por este tipo de reacciones no son de interés para la generación de volátiles ligeros ni mucho menos para hidrocarburos (Pecha & Garcia-perez, 2015). Este tipo de reacciones se ven favorecidas no solo por la baja temperatura sino también por las bajas velocidades de calentamiento. A bajas velocidades de calentamiento, el tiempo de residencia de los volátiles aumenta favoreciendo las reacciones dentro de la

² Tomado de (Teixeira et al., 2011)

partícula. Esto es útil para procesos de torrefacción ya que el resultado favorece la producción de char.

- **Reacciones de despolimerización (Alta velocidad de calentamiento):** Estas reacciones suceden a temperaturas superiores a los 300 °C mediante la división aleatoria de los enlaces glicosídicos. A diferencia de las reacciones de deshidratación, estas reacciones de despolimerización tienen una mayor energía de activación formando vapores y gases condensables. El levoglucosano es un claro ejemplo de reacciones de despolimerización donde un rápido corte de un enlace glicosídico es remplazado por un grupo libre de hidroxil, produciendo el monómero. Las altas tasas de calentamiento favorecen estas reacciones ya que ayudan a escapar los volátiles generados disminuyendo el tiempo de residencia de los mismos dentro de la estructura carbonosa.

A su vez también existen reacciones que involucran agentes externos como algunos elementos inorgánicos e impurezas propias de la biomasa. Algunas reacciones de fragmentación y otras reacciones de deshidratación catalizadas con ácidos son algunos ejemplos (Wang, Zhou, Pecha, Westerhof, & Garcia-Perez, 2014). En este sentido, un estudio riguroso para la elaboración de modelos cinéticos de la glucosa fue realizado por Vinu et al, (Vinu & Broadbelt, 2012). Ellos estudiaron 41 reacciones elementales involucradas en el proceso, considerando reacciones de despolimerización, deshidratación, craqueo entre otras. A su vez describe la evolución de los principales volátiles condensables y no condensables.

1.1.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo mayor compuesto de la biomasa después de la celulosa. A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa tiene un grado de polimerización alrededor de 150 (celulosa abarca entre 2000-7000), es amorfa y mucho más diversa. Es una mezcla de varios monosacáridos polimerizados como la glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, ácido glucurónico y residuos de ácido galacturónico (Mohan et al., 2006; Pecha & Garcia-perez, 2015).

Si bien es un constituyente importante en la estructura de la biomasa, su estudio es muy limitado debido a su estructura poco definida, a técnicas de aislamiento insatisfactorias (minerales e impurezas) y a su extracción nativa. Sin embargo, el xylano es el compuesto

comercial utilizado más cercano para el estudio de la hemicelulosa (Shen, Gu, & Bridgwater, 2010).

En términos de reactividad, se dice que es más reactiva que la celulosa presentando una descomposición entre 220 °C y 315 °C, produciendo más volátiles pero menos líquidos y char que la celulosa. Su mayor pico de producción de compuestos ocurre a los 260 °C entre los cuales están el ácido acético, el ácido fórmico, acetol, 2-furaldehído, acetaldehído entre otros. Su rápida descomposición es atribuida a su grado de polimerización (Patwardhan, Brown, & Shanks, 2011).

1.1.3 Lignina

El otro componente importante en la estructura de la biomasa es la lignina. La lignina a diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, no posee una estructura definida. Es una sustancia altamente ramificada con estructuras poli fenólicas que a su vez, consisten de varias unidades fenilpropanoides con enlaces hidroxy y metoxi (Mohan et al., 2006; Pecha & Garcia-perez, 2015). Básicamente es la que aporta rigidez a la estructura de la biomasa sirviendo como agente protectora en el transporte de agua hacia la celulosa y hemicelulosa. La biosíntesis de la lignina surge a partir de tres unidades de monómeros fenilpropanoides que son el p-coumaril, coniferyl y sinapyl. Por ejemplo en maderas suaves se encuentra la lignina guaiacyl, que es producto de la polimerización de unidades de coniferyl. Por su parte, las maderas duras es común encontrar la lignina Guaiacyl-syringyl, el cual es un polímero de ambas unidades de coniferyl y sinapyl.

Debido a su amplio rango de temperaturas de degradación, se pueden hablar de dos tipos de reacciones (Pecha & Garcia-perez, 2015)

- **Reacciones de baja temperatura (180 °C – 300°C):** Son las que producen los oligómeros de la lignina que más adelante formaran los monómeros, mediante reacciones de craqueo. Al igual que en la celulosa y hemicelulosa, se forma una etapa líquida intermedia. Como la reactividad de la lignina surge a temperaturas más altas, las moléculas en la etapa líquida seguirán calentándose formando char, mientras que algunos monómeros son expulsados térmicamente (Zhou, Pecha, van Kuppevelt, McDonald, & Garcia-Perez, 2014).

- **Reacciones de alta temperatura (300°C – 600°C):** En este tipo de reacciones, los compuestos en la etapa líquida se poli condensan formando un sólido carbonoso poli aromático. Los principales productos son el metano y formaldehído. Típicamente en la pirolisis de materiales lignocelulósicos, la lignina es la responsable de la formación de char transformando un 55% de su peso y presentando un pico entre los 350°C y 450°C. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de la lignina difieren, debido a las técnicas de aislamiento y extracciones usadas, por lo que su comportamiento en la pirolisis no tiene que ser necesariamente el mismo al de los materiales lignocelulósicos originales (Zhou et al., 2013).

1.2 Equipos analíticos para la detección de compuestos

El bioaceite es una mezcla compleja de compuestos altamente oxigenados, constituidos principalmente por agua, gualcoles, catecoles, siringoles, vanilinas, furano carboxy aldehídos, piranos, ácido acético, ácido fórmico, y otros ácidos carboxílicos; también forma parte los compuestos hidroxí aldehídos, hidroxí cetonas, azúcares, y fenólicos (Mohan et al., 2006). El bioaceite por tener compuestos de alto peso molecular, su completa caracterización resulta casi imposible, siendo solo el 40% detectable en métodos convencionales. Estos métodos son:

- **Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de gases (GC-MS):** Mediante este método se puede caracterizar compuestos volátiles del bioaceite como aldehídos, cetonas, alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos.
- **Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC):** A diferencia del GC-MS, este método detecta compuestos no volátiles principalmente anhidroazúcares. Algunos detectables son el levoglucosano, celobiosano, celotrilosano, glucosa, xilosa entre otros. Sin embargo el levoglucosano también es detectable por GC-MS.
- **Espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR):** Mediante este método es posible la caracterización de cualquier sólido, líquido o gas, a través de sus grupos funcionales mediante la absorción de luz infrarroja a distintas longitudes de onda. Para el bioaceite es posible encontrar grupos

aromáticos, grupos alifáticos, grupos vinilos, grupos methoxyl, grupos hydroxyl, pequeños hidrocarburos, hidrocarburos oxigenados entre otros (Siengchum, Isenberg, & Chuang, 2013).

Debido a que los productos derivados de la lignina con de muy alto peso molecular, es necesario acoplar técnicas analíticas para su caracterización. Por tal razón, es común encontrar técnicas como pirólisis analítica acoplada a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS) y análisis termo gravímetro acoplado a un espectrómetro FTIR (TG-FTIR). Más adelante se detallará el resultado del uso de estas técnicas en los productos de la pirólisis rápida.

1.3 Reactores

Para la obtención de los productos intermedios de las reacciones primarias en materiales lignocelulósicos, es necesario cumplir con 4 requisitos (Graham, Bergougnou, & Overend, 1984):

- Altas velocidades de calentamiento del orden de decenas a miles de grados centígrados por segundo.
- Rangos de temperaturas de reacción donde los bloques de la biomasa (celulosa, hemicelulosa lignina) se descomponen (250°C – 700°C o más).
- Tiempos de residencia de los gases, pequeño.
- Rápida condensación de los productos de la reacción.

Tal vez el criterio más importante para la obtención de productos intermedios, es la rápida extracción de los gases de la zona de reacción para evitar reacciones secundarias. Si se usan bajas velocidades de calentamiento es probable que los gases reaccionen dentro de la partícula favoreciendo las reacciones de craqueo y la producción de char. Por lo tanto, el uso de altas velocidades de calentamiento facilita la generación y extracción de gases de la partícula, favoreciendo la producción de líquidos. Para evitar reacciones secundarias es necesario evitar las reacciones entre gases y sólidos o incluso gas y gas. Es así que los tiempos de residencia juegan un papel muy importante, ya que es el tiempo que el gas permanece en la zona caliente del reactor y que está en contacto con el sólido. Este tiempo se estima que debe ser menor a 500 milisegundos (Graham et al., 1984), mientras que

otros investigadores dicen que debe ser menor a 2 -3 segundos (Pecha & Garcia-perez, 2015).

En la literatura es común encontrar todo tipo de reactores para pirólisis rápida (Bridgwater, 2012). Los reactores de lecho fluidizado son característicos del proceso ya que ofrece altas velocidades de calentamiento para la partícula, tiempos de residencia cortos entre el gas y el sólido y altos rendimientos (Basu, 2013; J. I. Montoya et al., 2014). Sin embargo no es posible minimizar las reacciones secundarias entre gas y gas y no es posible controlar la temperatura dentro de la partícula. Lo mismo sucede con los reactores de lecho fluidizados circulantes que aunque son muy útiles para lograr conversiones de biomasa altos (80% - 90%), no es posible obtener productos intermedios.

Para la obtención de productos intermedios los equipos utilizados en la literatura son:

- **Balanza Termogravimétrica (TGA):** Una TGA es un equipo utilizado para la obtención de parámetros cinéticos, por ejemplo mediante un modelo de distribución de energías de activación el cual tiene en cuenta la formación de diferentes especies a partir de un número muy grande de reacciones en paralelo (Soria-Verdugo, Goos, & García-Hernando, 2015). Sin embargo su uso se limita a estudiar el efecto de bajas tasas de calentamiento en la pirólisis. La principal limitante es por lo tanto la baja velocidad de calentamiento que llega hasta 50°C/min por lo que no refleja la condición de una pirólisis rápida. Otro problema es la formación de un lecho dentro de la cápsula el cual favorece las reacciones secundarias. El gas también está expuesto a reacciones de craqueo debido al contacto con la superficie caliente del horno (Kandiyoti, Herod, & Bartle, 2006).
- **Pirólisis analítica acoplada a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS):** En este tipo de equipos, un filamento de platino calienta pequeñas cantidades de muestra (100 µg – 300 µg) en un tubo de cuarzo. Los volátiles generados pasan directamente a un espectrómetro de masas donde son caracterizados. La velocidad de calentamiento es programable logrando bajas velocidades de calentamiento (0.01 °C/min) como altas velocidades de calentamiento (20000 °C/s). La temperatura también es programable hasta 1400 °C dependiendo del filamento. La principal desventaja de este equipo es la recuperación y

cuantificación de productos globales especialmente los líquidos. Otra de las desventajas de este equipo es que solo opera a presión atmosférica y no es posible trabajar en vacío.

- **Reactores de malla caliente o Wire Mesh Reactor (WMR):** En este tipo de reactores una malla de un material conductor (comúnmente acero) es calentado por el paso de la corriente eléctrica a través de dos electrodos. Este proceso es conocido como efecto Joule o calentamiento resistivo. La muestra a calentar es puesta entre dos mallas y una corriente de gas inerte arrastra los volátiles generados hacia un condensador con nitrógeno líquido. La temperatura comúnmente es medida con un termopar de 50 μm de espesor. Entre sus ventajas está la velocidad de calentamiento (10000 $^{\circ}\text{C/s}$), la temperatura de operación máxima depende del material de la malla y es posible operar a presiones distintas. La desventaja es el costo del hardware y el software para el control de temperatura del equipo e incluso entrenamiento de personal para su operación. Existen alrededor de 7 reactores funcionales en el mundo diferenciados por su sistema de medición, método de calentamiento, presiones, temperaturas entre otras variables de operación (Drummond & Drummond, 1996; Flower & Gibbins, 2009; Gibbins, King, Wood, & Kandiyoti, 1989; Hoekstra, van Swaaij, Kersten, & Hogendoorn, 2012; Prins et al., 2009; Wagner & Whitty, 2012; Zeng et al., 2008).

1.4 Estado del arte

En este fragmento se mostrarán cuáles son los resultados de investigadores en la obtención y caracterización de compuestos en el bioaceite. Para realizar un análisis paramétrico hay que identificar cuales parámetros afectan la composición y el rendimiento de los productos secundarios.

1.4.1 Pirólisis analítica acoplada a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS)

Mettler et al. (Paulsen, Mettler, & Dauenhauer, 2013) evalúan el efecto de la temperatura en la distribución de productos de la pirólisis de la celulosa mediante un micro pirolizador. Los autores utilizaron unas películas de unos 250 μg de celulosa, el cual determinaba un

espesor de 3 μm con el fin de asegurar uniformidad en el calentamiento de la muestra. Los compuestos fueron analizados con cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS). Los autores identificaron 28 compuestos clasificados en anhidroazúcares (4), piranos (2), furanos (8), oxigenados ligeros (8), gases permanentes (2) y otros (4) como el char. Con esta técnica, reportan un incremento en el rendimiento del bioaceite de un 61% a 350 °C, a un 80% a 450 °C. Sin embargo también se presenta una disminución a un 70 % a 550 °C. En cuanto a composición, el levoglucosano permanece constante en un 29 % entre los 350 °C y 500 °C pero decrece a un 22 % a 550 °C. El hidroxymethyl furfural que es el furano más abundante, decrece a medida que aumente la temperatura. Por su parte, los oxigenados ligeros como el ácido acético, el ácido fórmico, formaldehído entre otros, incrementan con la temperatura. Para los gases permanentes (CO y CO₂) incrementan de un 1% a 350 °C a un 5% a 500 °C. Sin embargo, el char decrece de un 20% a 350 °C a un 10% a 500 °C.

Un trabajo similar fue realizado por Lu et al. (Lu et al., 2011) utilizando un micro pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS). Los autores evaluaron la composición de los gases de la pirólisis a diferentes temperaturas (300 °C – 700 °C) y tiempos de sostenimiento distintos (5s, 10s y 30s). La velocidad de calentamiento aunque fue alta (20000 °C/s), no lograban una uniformidad en el calentamiento de la celulosa presentando diferencias de 100 °C por debajo de lo deseado. Este efecto fue atribuido a la pobre conductividad térmica de la celulosa. Otro defecto de este trabajo, es la falta de un análisis cuantitativo de los productos, ya que solo presentan porcentajes de áreas de los espectrómetros. Como resultados, destacan la generación de productos a partir de 450 °C contradiciendo otros estudios que reportan datos a partir de 350 °C e incluso a modelos cinéticos globales. La composición del bioaceite es clasificada en 5 grupos que son: anhidroazúcares y derivados, furanos, aldehídos lineales, cetonas lineales y otros como ácidos, hidrocarburos etc.

Liaw et al. (Liaw, Haber Perez, Zhou, Rodriguez-Justo, & Garcia-Perez, 2014), evaluaron el efecto de la temperatura en la composición de los productos de la pirólisis de celulosa, una madera suave y una madera dura. Los autores utilizaron un pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS) con el fin de evaluar el efecto de la temperatura (350°C – 600°C) en la composición de los volátiles generados y así, identificar los productos que son dependientes de la temperatura e independientes de la materia prima.

Para observar tales efectos, los autores agruparon los productos de la siguiente manera: El grupo C1 formado por los productos de las reacciones de fragmentación de la celulosa (Glicol aldehído, acetol, etc.). El grupo C2 formado por los productos de la despolimerización de la celulosa (levoglucosano, levoglucosenona, etc.). El grupo H formado por los derivados de la hemicelulosa (ácido acético, furfural, 2-furan metanol). El grupo L1 formado por los compuestos derivados de la lignina, exactamente de estructuras p-hidroxil fenol y guaiacil, mientras que el grupo L2 es formado por los productos derivados de estructuras siringil. Como resultados, para el grupo C1, muestran un incremento en el rendimiento con la temperatura para muestras de celulosa pura. Sin embargo para muestras lignocelulósicas, el rendimiento decrece a partir de los 400 °C pero siempre es mayor respecto al rendimiento de la celulosa pura. Este efecto es atribuido a la cantidad de minerales de las cenizas de las materias primas ya que actúan como catalizador en las reacciones de fragmentación de la celulosa. Para el grupo C2 específicamente el levoglucosano, el rendimiento permanece constante con la temperatura para la celulosa pura y siempre es mayor. Para materiales lignocelulósicos, el comportamiento en el rendimiento, es similar a los compuestos del grupo C1. Para el levoglucosenona, el rendimiento decrece con la temperatura. Para los compuestos del grupo H específicamente el ácido acético y el furfural, presentan un pico en el rendimiento a 450 °C, el cual decrece a temperaturas más altas. Este efecto es atribuido a la rápida descomposición del levoglucosano. Por último los compuestos de los grupos L1 y L2, el efecto de la temperatura es más drástico mejorando su rendimiento a 450 °C. Como conclusión destacan la independencia de la materia prima, en la producción de la mayoría compuestos fenólicos y algunos anhidroazúcares.

Patwardhan et al. (Patwardhan et al., 2011), evaluaron los efectos de la temperatura y los efectos de sales minerales en la pirólisis de hemicelulosa. Este estudio fue realizado en un pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS) en un rango de temperaturas entre 300°C y 600°C. Evaluaron los efectos que tiene el cloruro de sodio, el cloruro de potasio, el cloruro de magnesio, cloruro de calcio y la adición de cenizas a muestras de hemicelulosa extraídas de pasto. Lograron identificar 12 compuestos clasificados en: Compuestos de bajo peso molecular (1 – 3 carbonos) como CO, CO₂, ácido fórmico, acetaldehído entre otros. Derivados de anillos de furano y pirano, como 2-metil furano, 2-furaldehído, dianhidro xilopiranosano, entre otros. Por último aparecen los anhidroazúcares como anhidro xilopiranosano. Como resultado mostraban que el

rendimiento del CO₂ fue favorecido por la presencia de sales y de cenizas mientras que el CO se mantuvo constante. Por su parte, el rendimiento del char incrementó un 10.7 wt% en presencia de los metales alcalinos y un 29 wt% para los metales alcalino térreos. A su vez el rendimiento del CO₂ se ve favorecido por la temperatura entre 250°C y 400°C pasando de un 2.7 wt% a un 17 wt%. Entre 500°C y 600°C también se produce un incremento para el CO₂ llegando hasta un 24 wt%. Para los compuestos oxigenados pequeños, el rendimiento crecía linealmente desde un 5.4 wt% a 350 °C a un 15.6 wt% a 600 °C. Para los anhidroazúcares, se presentaba un pico a 350 °C mientras que el rendimiento del char, decrece con la temperatura pasando de un 24 wt% a 300 °C a un 6.3 wt% a 600 °C.

Hilbers et al.(Hilbers et al., 2015), estudiaron el efecto de las interacciones entre la lignina y la celulosa tanto a bajas como a altas velocidades de calentamiento. El estudio fue realizado mediante un análisis termo gravimétrico (TGA) para bajas velocidades de calentamiento y un micro pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS) a 300°C y 500°C. Igualmente observaron los residuos sólidos mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM). Los autores resaltan el efecto positivo que tiene la lignina en las micro explosiones y la expulsión térmica de los productos de la pirólisis de la celulosa. Para los anhidroazúcares, la presencia de lignina incrementa el rendimiento del levoglucosano siendo mayor a 500°C que a 350°C. Sin embargo para los otros derivados (levoglucosenona, etc.), el rendimiento es reducido significativamente con la presencia de lignina, efecto atribuido a la rápida expulsión de productos de la celulosa causado por las micro explosiones y expulsiones térmicas. Para los compuestos furánicos como el 5-hidroxi metil furfural, el rendimiento mejoraba con la presencia de la lignina a diferencia del furfural y el 5-metil-2-furano carboxilo aldehído, el cual se veía inhibido independiente de la temperatura de pirólisis. Para compuestos ligeros (1 – 3 carbonos), la adición de lignina no mostraba efecto más allá del error experimental.

Zhang et al (Zhang et al., 2015), estudia el efecto catalítico de la zeolita, en los productos de la pirólisis rápida del tallo de maíz y desechos de comida, mediante un micro-pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas (Py-GC/MS). El resultado fue un estudio semi cuantitativo variando la temperatura de reacción (500 °C – 700 °C). Aunque detectaron compuestos oxigenados (ácido acético, furfural, benzofurano, etc), el interés era observar el comportamiento de hidrocarburos (benceno, tolueno, propano, etc.). La conclusión más

relevante fue el pico de producción de aromáticos a 550 °C, el cual decrece a temperaturas mayores.

1.4.2 Reactor Wire Mesh

Uno de los trabajos más importantes en la obtención y caracterización de productos de la pirólisis rápida fue realizado por Hoekstra (Hoekstra, 2011). En su trabajo, construye un reactor Wire Mesh para observar los productos de la descomposición de la madera de pino (Hoekstra, van Swaaij, et al., 2012). A su vez, valida estos resultados mediante la descomposición individual de los bloques fundamentales que la componen (celulosa, hemicelulosa, lignina). La novedad como tal, está en el uso de un reactor capaz de lograr altas velocidades de calentamiento y generar tiempos de residencia pequeños. Los productos fueron analizados por técnicas de cromatografía de alta eficiencia (HPLC), cromatografía de gases, espectrometría de infrarrojos (FTIR) entre otras técnicas más complejas. Su campaña experimental cubría velocidades entre 50 °C/s y 7000 °C/s, temperaturas de operación entre 250 °C y 700 °C, tiempos de sostenimiento de 1 segundos y a una presión de vacío. Los resultados fueron presentados considerando el efecto que tiene la velocidad de calentamiento y la temperatura sobre las materias primas utilizadas. Para la madera de pino reportan un incremento de líquidos de un 8 wt%, cuando varían la velocidad de calentamiento de 50 °C/s a 7000 °C/s. Por su parte los gases mostraban una disminución del 5 wt% principalmente del CO₂ y los sólidos presentaban una disminución de 8 wt%. En cuanto al efecto de la temperatura mostraban un rendimiento máximo de líquidos a 500 °C, su rendimiento decrece a temperaturas más altas pero evidenciando más rendimiento en gases. A temperaturas superiores a 500 °C se presenta un aumento en el CO mientras que el CO₂ refleja el mismo comportamiento del líquido. En cuanto a compuestos intermedios, pudieron identificar el levoglucosano y glucosa por medio de HPLC concluyendo que lograron minimizar las reacciones entre los gases y el sólido. En cuanto a efectos catalíticos, mostraron el incremento de sólidos de un 5 wt% a un 10 wt% cuando impregnaron potasio como mineral (Hoekstra, Van Swaaij, Kersten, & Hogendoorn, 2012).

Wang et al. (Wang et al., 2014), evaluaron el efecto de la temperatura y el efecto del ácido sulfúrico en la pirólisis de la celulosa, mediante un reactor Wire Mesh. Igualmente evaluaron el mismo efecto para algunos anhidroazúcares importantes (levoglucosano,

celobiosano). Los autores mediante cámaras de alta velocidad, logran apreciar la formación de la fase líquida durante todo el proceso de pirólisis. Como resultados reportan un pico en la generación de levoglucosano de un 41 wt% a 300 °C y decrece con la temperatura a un 10 wt% a 500 °C. En cuanto a la adición de ácido sulfúrico, los rendimientos del levoglucosano presentan un pico cuando se le adiciona 0.04 wt% y luego decrece cuando se le adiciona más ácido. Este efecto es mucho más notorio cuando cambia la temperatura de 300 °C a 500 °C.

Xun Gong et al. (Gong et al., 2014a) utilizó un reactor Wire Mesh para la caracterización de anhidroazúcares tanto en volátiles como en sólidos para la celulosa. Aunque solo usaron una velocidad de calentamiento (100 °C/s), la campaña experimental comprendía temperaturas entre 300 °C y 700 °C y tiempos de sostenimiento hasta 120 segundos. La caracterización de compuestos fue realizada mediante cromatografía de intercambio de aniones de alto desempeño (HPAEC-PAD). Los azúcares y anhidroazúcares a los que hacen seguimiento son glucosa, celobiosa, levoglucosano, celobiosano y celotriosano. Un efecto interesante, es la producción de líquidos constante (80 wt%) a máxima conversión (tiempo de sostenimiento más largo) indiferente de la temperatura de reacción. Caso contrario es el sólido o char cuyo rendimiento es bajo (4 wt%) y decrece con el aumento de la temperatura. En cuanto a la composición, reportan un pico de rendimiento para el levoglucosano en 400 °C mientras que para el celobiosano y celotriosano sucede a 450 °C.

Otro trabajo de pirólisis rápida en un reactor Wire Mesh es el de Drummond et al. (Drummond & Drummond, 1996). En este trabajo, evaluaron los rendimientos del bagazo de caña modificando la temperatura, tasa de calentamiento y tiempo de sostenimiento. Entre los resultados destacan un incremento en la producción de gases entre 300 °C y 400 °C. Para un tiempo de sostenimiento de 30 segundos, se producía un incremento de 10 wt% de líquidos para una velocidad de 1000 °C/s en contraste a 1 °C/s, el cual permanecía constante a temperaturas mayores a 500 °C. En otro estudio del mismo autor (Fraga, Gaines, & Kandiyoti, 1991), logran caracterizar la composición del bioaceite de la pirólisis del bagazo de caña. Sin embargo no mostraban como era la composición del bioaceite, mediante un estudio paramétrico. Otra desventaja era la ausencia de los anhidroazúcares en la composición del bioaceite. Uno de los problemas que expresaban los autores, es la pobre repetitividad de los experimentos a altas velocidades de calentamiento.

Con el fin de evaluar la composición de los productos intermedios en la pirólisis de biomasa y de acuerdo a esta revisión se ha podido concluir varias cosas:

- Para poder minimizar las reacciones secundarias en la pirólisis rápida es necesario una rápida extracción de los volátiles generados. Adicionalmente un tiempo de residencia corto de los gases es necesario para evitar reacciones de craqueo, que se dan cuando el gas entra en contacto con superficies calientes.
- Se puede identificar dos formas para una rápida extracción de volátiles. La primera es el uso de altas velocidades de calentamiento con tamaños de partícula pequeñas. A bajas velocidades de calentamiento y tamaños grandes de muestra, es posible que los gases no alcancen a salir de la partícula favoreciendo reacciones de cruzamiento de enlaces (cross-linking), generando más char y menos volátiles. La segunda opción es el uso de presiones de vacío en la operación. La razón es debido a la oposición ofrecida por la presión en la superficie de la partícula.
- No solo es necesario altas velocidades de calentamiento sino también uniformidad de calentamiento en toda la muestra. Si esto no se cumple, es posible que la temperatura real dentro de la partícula sea mucho menor de lo deseado y por lo tanto, una velocidad de calentamiento distinta.
- Es necesaria una rápida condensación de los volátiles generados con el fin de reducir las reacciones de craqueo del gas.
- Entre los parámetros que más influyen en la producción y composición de productos están la temperatura (300°C – 600°C), la velocidad de calentamiento (10°C/s – 20000°C/s), la composición de la biomasa (celulosa, hemicelulosa, lignina) y la presencia de algunos minerales. Estos últimos son relevantes ya que puedan afectar el rendimiento de los productos por reacciones catalíticas.
- Una forma de identificar la detección y recuperación de productos intermedios, es mediante la identificación de anhidroazúcares. Estos productos son generados por las reacciones de deshidratación y despolimerización de los bloques de la biomasa. Otra forma de verificar la ausencia de reacciones secundarias, es mediante el rendimiento del char, el cual debe ser lo más mínimo posible. Por último está la identificación de aerosoles, el cual debe ser mayor en ausencia de reacciones secundarias.

- Entre los equipos utilizados por los investigadores, se destacan 2: El Py-GS/MS y el reactor Wire Mesh. Ambos equipos logran altas velocidades de calentamiento a temperaturas variables. El Py-GC/MS tiene entre sus ventajas la identificación de compuestos volátiles y no volátiles mediante derivación de los productos. Aunque reportan productos de reacciones primarias, tiene ciertos inconvenientes. El mayor problema está relacionado con el control de temperatura en la muestra, ya que los equipos comerciales solo garantizan la velocidad de calentamiento en el filamento y no en la muestra. El segundo mayor problema es la reacción de crackeo del gas ya que permanece caliente durante todo el experimento. El tercer problema es la recuperación de productos ya que es casi imposible y por lo tanto, no se pueden tener rendimientos globales de los productos especialmente para los gases y líquidos. Otro inconveniente, es la no posibilidad de trabajar a presiones diferentes a la atmosférica. Por su parte el WMR se convierte en un equipo versátil, donde es posible controlar todas las variables de operación. Garantizando uniformidad en el calentamiento de la muestra, el equipo es capaz de recolectar la mayoría de los productos generados, validando la disminución de reacciones secundarias. Su principal inconveniente, es la fuerte inversión en el control de la temperatura mediante hardware y software, así como entrenamiento de personal.

El Wire Mesh Reactor, con algunas modificaciones puede ser un equipo completamente versátil y útil para los requerimientos de este trabajo. Las siguientes partes del documento se enfocarán en el desarrollo de un reactor Wire Mesh con algunas modificaciones para realizar los ensayos de este trabajo.

2.Reactor “Hot Plate”

Una de las principales características necesarias para simular un proceso de pirólisis rápida, es la velocidad de calentamiento. Esto a su vez impone otras condiciones para obtener altas velocidades, en especial el material a calentar y el método de calentamiento. Se resalta en este ítem, el método en la medición de temperatura ya que es un factor crítico.

2.1 Métodos de calentamiento

Entre las técnicas de calentamiento que logran altas velocidades se destacan aquellas que utilizan la corriente eléctrica para calentar un material conductor (metal). Estos métodos utilizan un proceso físico conocido como efecto Joule. El efecto Joule o calentamiento resistivo se define como la generación de calor debido a la densidad de corriente que atraviesa un área transversal de un material que posee resistencia al paso de la corriente. El calor generado por el paso de la corriente depende significativamente de su condición de ser corriente directa o alterna

2.1.1 Corriente directa

Una de las principales ventajas que posee este tipo de calentamiento con corriente DC, es que la densidad de corriente es superior respecto al uso de corriente alterna (AC). Dicho de otra forma, el uso de corriente DC produce una generación de calor, alrededor de un 30 % mayor que la corriente AC.

La mayoría de los trabajos revisados utilizan este método de calentamiento, entre los cuales se destacan los trabajos de Wagner et al. en la ciudad de Utah (Wagner & Whitty, 2012), Hoekstra et al. en la ciudad de Twente (Hoekstra, van Swaaij, et al., 2012), Gong et al. en la universidad de Huazhong (Gong et al., 2014b), Wang et al. en la universidad de Washington State (Wang et al., 2014) y Niksa et al. en la universidad de Princeton (Niksa,

Russel, & Saville, 1982). En todos los trabajos, los autores utilizan una malla de acero en la cual ponen la muestra a calentar, ya sea carbón o biomasa.

El método de control consiste en una modulación por ancho de impulso o PWM (Pulse Width Modulation) mediante un actuador electrónico. Este actuador electrónico funciona como un interruptor a alta frecuencia proporcionando un pulso de voltaje al elemento resistivo durante un porcentaje del tiempo de accionamiento o frecuencia de operación. Este tiempo se denomina ciclo de trabajo o Duty Cycle, el cual puede ir desde 0% (no hay conducción) hasta un 100 % (Conducción completa).

Por su parte, la medición de la temperatura es proporcionada por un termopar de un espesor lo suficientemente pequeño con el fin de aumentar la transferencia por conducción del calor y realizar medidas más rápido. Este espesor ronda los 50 micrómetros de diámetro.

Una de las principales ventajas del uso de la corriente DC es la minimización de las interferencias en las mediciones eléctricas, más conocido como ruido eléctrico. Este ruido eléctrico puede alterar las mediciones por ejemplo, en un termopar sin recubrimiento ni carcasa y generar errores en el sistema de control. Otra ventaja es la posibilidad de manipular los accionamientos a una alta frecuencia, lo cual favorece al momento de controlar estos dispositivos si se controla a una misma frecuencia de muestreo. Sin embargo utilizar esta corriente como método de calentamiento implica un esfuerzo tecnológico enorme debido al equipo electrónico requerido. El proceso para poder manipular corriente DC se hace complejo debido al proceso de rectificación y transformación de la corriente alterna AC. Este proceso involucra el uso de tiristores o conmutadores de alta frecuencia el cual junto a filtros especiales, elevan el voltaje DC minimizando pérdidas y aumentando eficiencias en la potencia necesario para el calentamiento.

2.1.2 Corriente Alterna (AC)

A diferencia de la corriente DC o rectificada, este método de calentamiento utiliza una corriente de forma sinusoidal con una frecuencia normalizada de 50 o 60 Hz.

Por lo tanto su valor eficaz o promedio, equivale a un 70% aproximadamente de los valores pico a pico, con lo cual la densidad de corriente será menor. La principal ventaja respecto

a la corriente DC es la manipulación en cuanto a la transformación de voltajes. Utilizando transformadores de potencia es posible aumentar la corriente reduciendo los voltajes en terminales.

Los primeros reactores utilizaban este método de calentamiento como lo describe Gibbins et al. en el Imperial College of Science, Londres (Gibbins et al., 1989). Adicional a este reactor, se resaltan el reactor de Zeng et al. (Zeng et al., 2008).

El accionamiento de control se realiza mediante tiristores los cuales permiten la conducción parcial de la onda sinusoidal. A diferencia de los tiristores de alta de frecuencia de corriente DC, los tiristores de corriente AC solo actúan en la frecuencia nominal de la red. Esto sucede debido a que los tiristores solo dejan de conducir en los cruces por cero de la onda sinusoidal.

Respecto a la medición, la mayoría utiliza termopares de bajo espesor, aunque debido al uso de la corriente AC, las mediciones sufren alteraciones debido al ruido eléctrico a baja frecuencia. Sin embargo Gibbins et al. (Gibbins et al., 1989), utiliza un método de medición, en el cual realiza la medida en cada cruce por cero.

2.2 Elementos de medición

Para el control de la velocidad de calentamiento y de temperatura de pirólisis, la medición de la temperatura resulta un factor crítico. El primer factor a considerar, es la velocidad de respuesta. Teniendo en cuenta el control a alta velocidad de calentamiento, el elemento de medición debe ser también rápido. El segundo factor a considerar, es la confiabilidad de la medición frente a perturbaciones.

El primer elemento de medición utilizado es el termopar. Un termopar es un sensor de temperatura de contacto basado en el efecto *Seebeck*, el cual produce un potencial eléctrico debido al calentamiento de dos metales. Al ser un elemento pasivo, el potencial generado es de pocos microvoltios por lo que es muy susceptible al ruido proveniente de fuentes electromagnéticas. Para procesar esta señal, es necesaria amplificarla y filtrarla respectivamente de acuerdo al ruido inherente del sistema. Una consecuencia del filtrado, es el retardo de la señal, por lo que un filtrado muy fuerte reduce la respuesta del sistema. La velocidad de respuesta depende de que tan rápido se transfiere el calor del elemento a medir a la punta del termopar.

Es por esta razón que el termopar con un menor espesor son sensores más rápidos debido a la inercia térmica. Aunque un espesor más pequeño es favorable a su velocidad de respuesta, es mucho más susceptible a la adherencia de ruido eléctrico el cual empeora la medición al momento de amplificarlo. Sin embargo por ser un elemento ampliamente usado en medición de temperatura, presenta una gran ventaja el hecho de no requerir calibración.

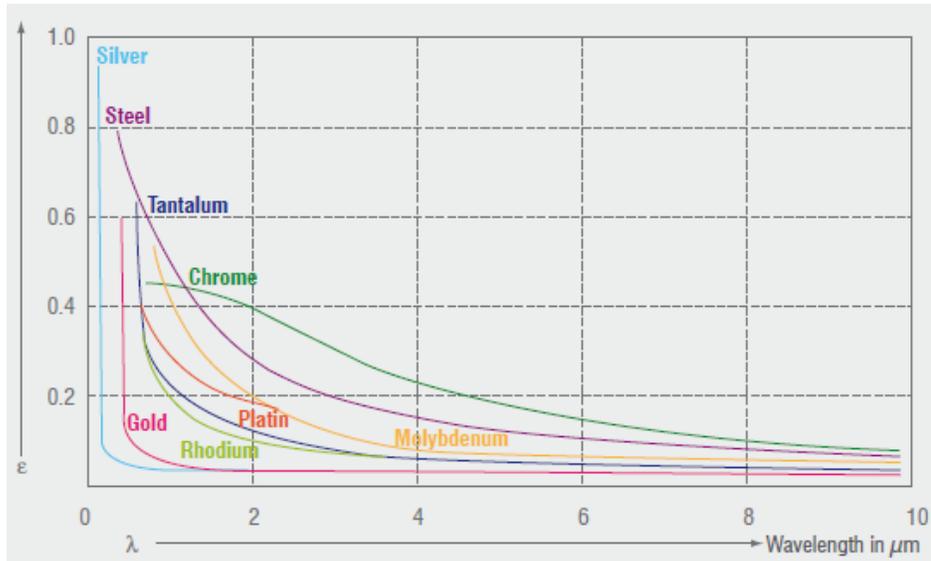
El uso de un termopar como elemento de medición, establece un compromiso entre velocidad de medición y fiabilidad de la señal. En términos de control para altas velocidades, se requiere un campo eléctrico superior lo cual genera un gran campo electromagnético, adhiriendo ruido a la señal del termopar. Si bien puede ser útil para corriente DC, para corriente AC no es muy recomendable.

Frente a los problemas de los elementos de medición de contacto como los termopares, surge la necesidad de explorar otras opciones como los sensores de temperatura infrarrojos. Estos sensores cuantifican la radiación infrarroja que emiten los materiales cuando liberan calor, que es proporcional a la temperatura del material. Las ventajas de estos tipos de sensores respecto a los termopares, es que no necesitan un medio para la conducción del calor más allá de un campo de visión directo. Esto representa una mayor velocidad de respuesta donde solo necesita tiempo para el procesamiento de la señal. Otra ventaja que representa, es la inmunidad al ruido eléctrico como el que se presenta en los termopares. Sin embargo, al utilizar componentes electrónicos, no está exento del ruido electromagnético, por lo que la distancia de medición respecto al material a calentar juega un papel importante.

Los sensores infrarrojos dependen muy fuerte de la emisividad del material que están midiendo. Si el valor de este parámetro no se selecciona bien puede generar errores en la medición de temperatura los cuales dependen del rango espectral del sensor. Para los metales, la medición puede generar errores hasta por cientos de grados, ya que la emisividad aumenta desde metales pulidos (< 0.1) o brillantes hasta metales opacos u oxidados (> 0.8). En la **Figura 3**, se representan para diferentes metales, su emisividad en función del rango espectral. De la **Figura 3** se puede concluir una buena medición para metales a bajas longitudes de onda. Para longitudes de onda superiores, la emisividad en los metales disminuye lo cual puede aumentar los errores en la medición.

La temperatura medida del objeto aumenta a emisividades más bajas del material y disminuye a emisividades más altas.

Figura 3: Longitud de onda vs emisividad para diferentes materiales



El problema de la emisividad tiende a empeorar si se considera los cambios que pueda tener el metal durante el calentamiento. Por esta razón es necesaria una calibración o un ajuste dinámico de emisividades durante el calentamiento, lo cual se vuelve muy tedioso y dependiendo de si el sensor permite modificar la emisividad durante el proceso de calentamiento.

Una vez discutido las posibilidades respecto al calentamiento y medición, es necesario escoger una de las tecnologías expuestas. Si bien el uso de la corriente DC para el calentamiento presenta características superiores en cuanto al control y la generación de ruidos, es muy costosa y complicada de controlar necesitando tecnologías muy costosas. Para aumentar la corriente AC en el sistema, se utiliza un transformador de potencia con relaciones de 40 a 1 entre el devanado primario y secundario. Esto significa que si en el primario circulan 50 Amperios, en el secundario pueden circular 2000 Amperios. Lo contrario sucede con el voltaje, llegando a valores muy pequeños alrededor de los 5 Voltios AC.

El uso de la corriente AC aunque es muy económica relativamente, impone el uso de sensores de temperatura de no contacto o infrarrojos debido a la generación de ruido

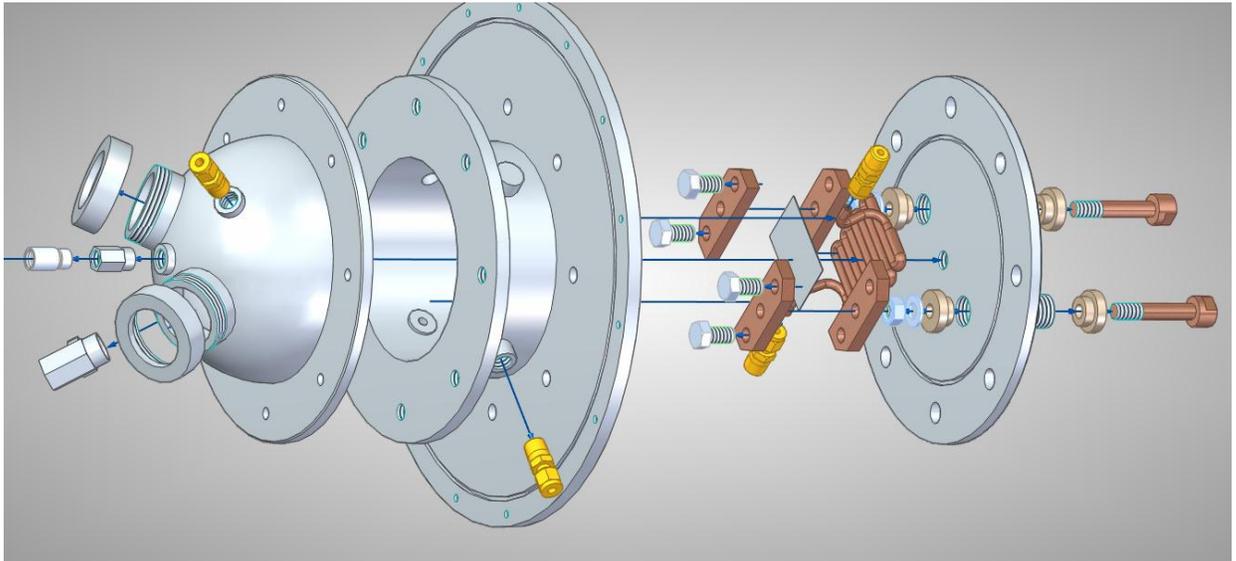
eléctrico y electromagnético. Para el uso de sensores infrarrojos, es necesario realizar una calibración o compensación de temperaturas durante todo el proceso de calentamiento.

2.3 Diseño del reactor

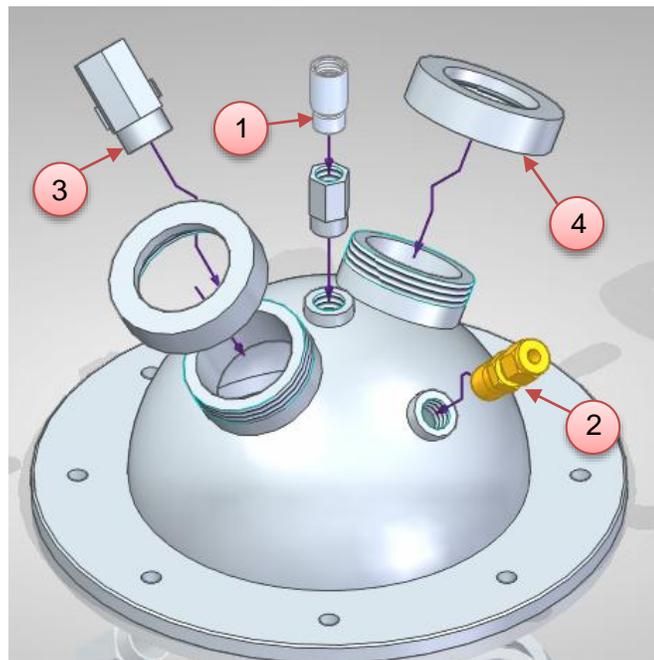
El primer elemento a considerar, es el material a calentar. En la literatura es común el uso de mallas de acero inoxidable con aberturas entre los 60 y 40 micrómetros. Sin embargo al tener menor área superficial, la conducción y la densidad de corriente es menor que en conductores sólidos. Otra cuestión es la sujeción del material a calentar. Si bien la muestra es prensada entre dos mallas, es posible la pérdida de material que se filtra o simplemente cae debido a alongamientos de la malla, por lo que los rendimientos no serán confiables. Para solucionar este problema se decide utilizar una lámina de acero recocido al frío norma ASTM 1008. La medición de la temperatura se hace sobre la lámina sólida y no sobre la muestra. A su vez mejora la uniformidad en el calentamiento debido a la distribución uniforme de corriente por el material.

La operación del equipo debe permitir la operación a presiones de vacío. Por lo tanto el sistema debe ser cerrado con un conducto que comunica una bomba de vacío. Adicional a esto debe permitir la entrada de un gas inerte para desplazar el oxígeno y realizar la pirólisis. Para permitir una rápida condensación de volátiles, se requiere un sistema capaz de alcanzar temperaturas inferiores a los $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde se recolecten los volátiles condensables.

En la **Figura 4** se presenta un diagrama de explosión del reactor utilizado. El reactor como tal es una cámara cerrada construida de acero inoxidable 304 (la mayor parte) con algunas perforaciones para el ingreso de los electrodos por ejemplo y otros sistemas.

Figura 4: Diagrama de explosión del reactor "Hot Plate" modelado

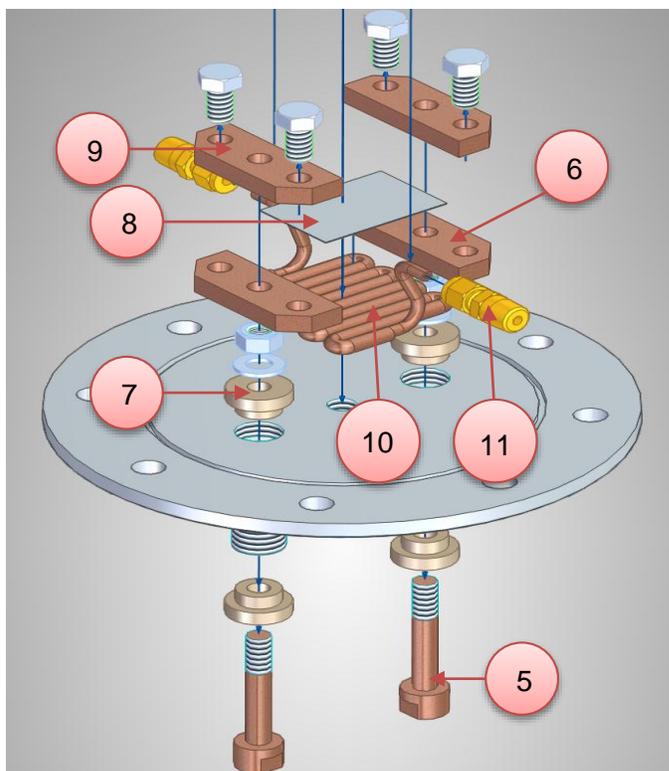
En la **Figura 5** se aprecia la parte superior o tapa del reactor. Esta tapa consta de varias perforaciones para la ubicación de periféricos. El primero de ellos es el pirómetro el cual está ubicado en la parte superior (1). Esto indica que la medición de temperatura se realiza sobre la superficie superior de la lámina de acero.

Figura 5: Tapa superior del reactor "Hot Plate"

La segunda perforación corresponde a un racor de 1/4" ODE a NPT (2) donde se ubica un termopar tipo K. Este termopar cumple la función de medir la temperatura de los gases de reacción momentos antes de muestrearlos. La tercera perforación corresponde una válvula de bola (3), la cual permite la extracción de oxígeno y la generación de vacío. A su vez también permite la extracción de gases no condensables. Por último se aprecian dos visores (4) con vidrio templado los cuales son roscados para realizar el sello. Estos visores sirven para la utilización de cualquier tipo de cámara ya sea infrarroja o cámara rápida, y el ingreso de luz necesaria si se requiere.

En la **Figura 6** se aprecia la parte inferior del reactor. La parte inferior consta principalmente del sistema de electrodos. Un par de electrodos (5) de cobre son insertados por la parte inferior de la tapa, donde son roscadas en la parte superior, un par de platinas (6) también de cobre. Este sistema está fijado por un conjunto de tuercas y arandelas los cuales descansan sobre un material aislante de mica y teflón o caucho (7), con el fin de evitar cortos circuitos entre los electrodos y la carcasa del reactor.

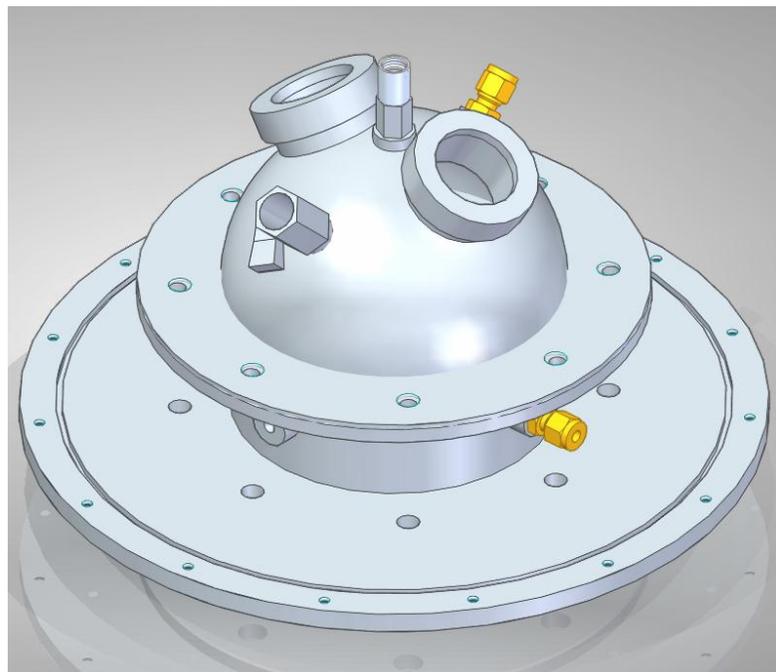
Figura 6: Tapa inferior y sistema de calentamiento



Las platinas de cobre sirven para sujetar el material conductor a calentar, en este caso una lámina de acero (8) con dimensiones de 60 X 40 mm calibre 26 (0.45 mm de espesor). En esta lámina se impregna la muestra de biomasa la cual va en dirección bocabajo mirando el condensador. Las platinas superiores (9) presan la lámina de acero mediante un juego de tornillos de acero inoxidable. Por último se encuentra el condensador de volátiles (10). Este condensador utiliza la expansión de un gas (CO₂) que circula por un serpentín enfriando la superficie superior. Una vez se realice la reacción, los gases provenientes de la biomasa chocan con la superficie del condensador. Los racores (11) permiten el ingreso y salida del gas.

En la **Figura 7** se aprecia el reactor ensamblado y sellado.

Figura 7: Reactor ensamblado



2.4 Instrumentación

Una vez establecido el reactor físico, es necesario adecuar la instrumentación para el proceso de pirólisis rápida. Entre los elementos de instrumentación necesarios se encuentran un sensor de temperatura, un sensor de presión, un sensor de flujo y una bomba de vacío. Igualmente se pueden acoplar otros tipos de accesorios como válvulas solenoides y otros equipos de análisis y medición como cámaras termo-gráficas y equipos de medición de corriente, potencia, etc.

- **Sensor de temperatura:** De acuerdo a la revisión bibliográfica, la medición de temperatura es más confiable con un sensor infrarrojo específicamente los pirómetros. Para este reactor el sensor utilizado, es un pirómetro **“Micro Epsilon CTFast SF25”** que mide entre 0 °C y 950 °C. La principal característica además del rango de temperatura, es el tiempo de procesamiento en la medida de la temperatura correspondiente a 9 ms. Al ser un dispositivo que mide radiación infrarroja, es necesario tener en cuenta el rango espectral. Para este pirómetro, el rango espectral es de 8 a 14 μm lo que lo convierte como un sensor general para la mayoría de materiales. Esta característica representa una desventaja dado que el material a medir es un metal con una resolución espectral baja ($> 2 \mu\text{m}$). En cuanto a resolución espacial, el sensor mide en un punto de radio máximo de 8 mm a una distancia de medida de 10 cms. Por último y no menos importante, se encuentra la interface de medición a voltaje programable. Para este caso, se programó para una temperatura de 0 a 900 °C un voltaje de 0V a 5V respectivamente. En la **Figura 8** se aprecia el sensor utilizado.

Figura 8 Sensor de temperatura Infrarrojo (Caja electrónica)



Otro sensor de temperatura utilizado es un termopar tipo K, la cual proporciona la temperatura del gas momentos antes de tomar el muestreo.

- **Sensor de flujo:** Para medir el flujo del gas inerte que ingresa al reactor, se utilizó un controlador de flujo "**OMEGA FMA5400/5500**" con un rango de medición entre 0 y 10 l/min. Aunque el equipo utiliza nitrógeno como gas inerte, también es posible utilizar otro tipo de gases como CO₂ teniendo en cuenta su constante de dilatación térmica respecto al N₂. Al igual que el pirómetro, el equipo utiliza una interface de medición a voltaje de 0 a 5V, el cual sirve para realizar un registro si se desea. En la **Figura 9** se aprecia el sensor de flujo.

Figura 9: Sensor de flujo OMEGA



- **Sensor de presión:** Con el fin de medir la presión de vacío generado por la bomba, se utilizó un sensor de presión digital "**General Electric DPI 104**". Aunque su rango de operación va desde 0 a 10 psi, el dispositivo responde a presiones negativas en el mismo rango. Su principal característica es la resolución de 0.001 psi y su interface de comunicación serial para el registro y adquisición de datos. En la **Figura 10** se aprecia este sensor.

Figura 10: Sensor de presión

- **Bomba de vacío:** Para generar una presión de vacío en el reactor, se utiliza una bomba de diafragma “**PFEIFFER**”, el cual alcanza una presión alrededor de los 15 psi negativos en el reactor. Además de su diseño compacto, la bomba alcanza un flujo de $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$. En la **Figura 11** se aprecia este dispositivo.

Figura 11: Bomba de vacío

Con la introducción de los dos visores en la tapa del reactor, es posible acoplar otros elementos visuales como cámaras rápidas, cámaras termo gráficas, iluminación etc.

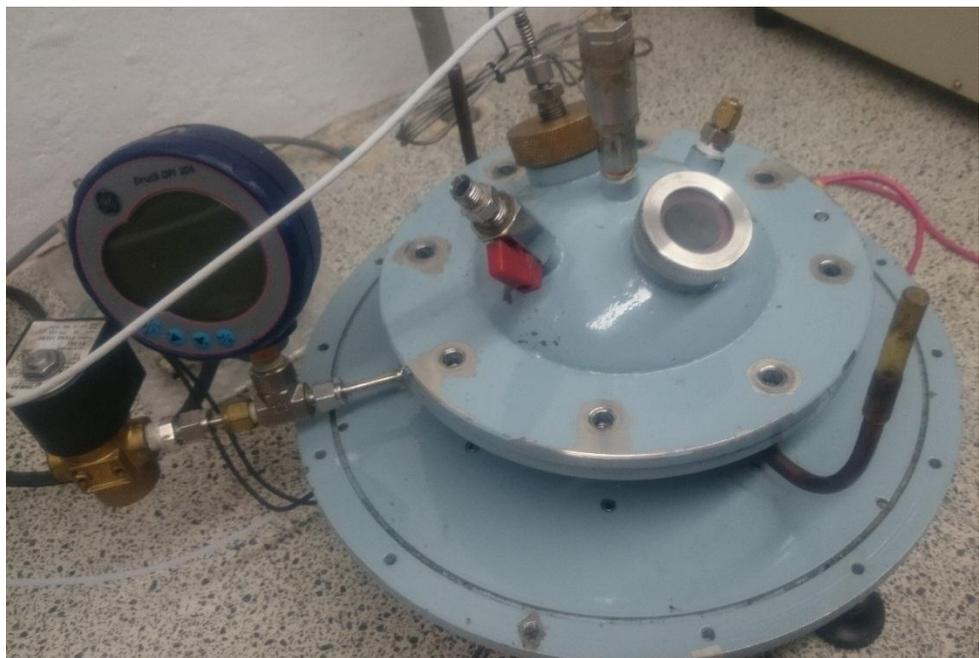
Para terminar se presenta las figuras del reactor físico con la instrumentación utilizada.

En la **Figura 12** se presenta el reactor sin la tapa superior donde se aprecia el material a calentar, el condensador de volátiles y el sistema de electrodos. El reactor sellado se presenta en la **Figura 13** donde se aprecia algunos componentes de la instrumentación.

Figura 12: Interior del reactor



Figura 13: Reactor ensamblado



3. Sistemas electrónicos y de control

Una vez determinado la configuración y los diseños del reactor “*Hot Plate*”, el siguiente paso es establecer los diseños electrónicos con el fin de realizar una interfaz entre la potencia y el control

3.1 Sistema de potencia

Para el reactor Hot Plate se utilizó un transformador monofásico seco clase H con una potencia aparente de 10 KVA. El primario de este transformador se alimenta a 220 VAC y 40 A nominales. El secundario el cual alimenta el sistema de calentamiento del reactor, entrega 5V y 2000 A aproximadamente. En la **Figura 14**, se aprecia una fotografía del transformador monofásico.

Figura 14: Transformador de potencia monofásico 10 KVA



Las primeras opciones de accionamiento incluían el uso de contactos mecánicos accionados mediante bobinas de control. Debido a que la carga a alimentar (transformador) tiene un fuerte componente inductivo, cualquier cambio brusco e inmediato en el voltaje del primario, producirá un aumento excesivo en la corriente del bobinado primario. Este problema puede ocasionar un daño en las protecciones del circuito eléctrico e incluso soldar las terminales del accionamiento debido al arco eléctrico generado. Esta corriente es denominada corriente “Inrush” y puede llegar a alcanzar hasta 20 veces la corriente nominal del primario del transformador. La corriente Inrush es la corriente necesaria para magnetizar el núcleo del transformador y solo ocurre durante los primeros ciclos de funcionamiento.

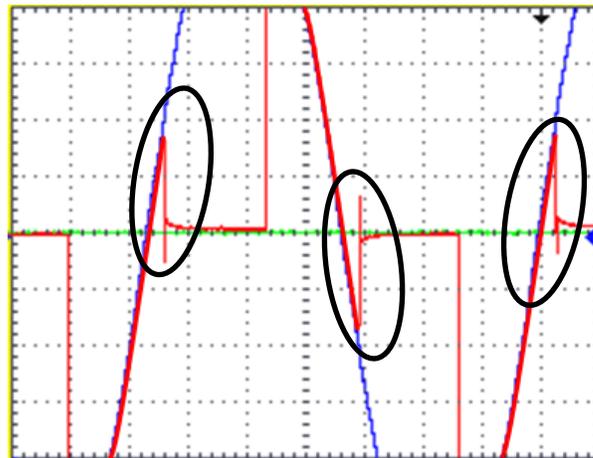
Por lo tanto, el problema se centra en disminuir la corriente Inrush y alimentar el transformador a plena carga y sin peligro de sobre corrientes. La solución es remplazar cualquier contacto mecánico por elementos de conducción electrónicos o semiconductores. Una opción muy recomendable es el uso de tiristores, específicamente los SCR (Silicon Controlled Rectifier). Un tiristor es un semiconductor unidireccional capaz de conmutar grandes cargas mediante la inyección de una pequeña corriente por una de sus terminales denominada “Gate” o puerta.

Si bien la conducción se realiza mediante una pequeña corriente, no es posible controlar el apagado del semiconductor. Para que estos dispositivos se apaguen o dejen de conducir es necesario que la corriente entre Ánodo y Cátodo esté por debajo de cierto valor (Corriente de sostenimiento) que generalmente son unos cuantos miliamperios, situación que ocurre en los cruces por cero de corriente de una onda sinusoidal. Es por esta razón que el accionamiento y posteriormente el control, no puedan funcionar a altas frecuencias de operación funcionando solo a la frecuencia de la red (60 Hz/ 8.133 ms). Puesto que estos dispositivos por ser unidireccionales solo conmutan un semiciclo de la onda sinusoidal por lo que se necesitan 2 dispositivos conectados en anti paralelo para conmutar todo el ciclo.

En la **Figura 15** se muestra un ejemplo de la onda regulada por los tiristores SCR en anti paralelo. Los círculos negros en la imagen, representan el momento cuando se suministra los pulsos al Gate del SCR de modo que el dispositivo empiece a conmutar.

Estos flancos tienen que darse entre los semiciclos de la onda sinusoidal después del cruce por cero de la onda, es decir entre 0 y 8.33 ms del semiciclo positivo y entre 8.34 y 16.6 ms del semiciclo negativo. Si la señal de disparo al Gate se hace a los 0 ms después del cruce por cero, el SCR conmuta todo el semiciclo, mientras que si se hace a los 8.3 ms después del cruce por cero, el SCR conduce una pequeña fracción de la onda.

Figura 15: Onda regulada por los tiristores SCR



El control por lo tanto, debe poder detectar los cruces por cero de la onda y calcular el tiempo necesario para activar la conmutación y conducción del sistema. Este método de control se denomina “Control por fase, o “Burst Fire” en el cual se le suministra parcialmente la onda sinusoidal al transformador.

Con este método no solo se reducen transitorios y elevadas corrientes de magnetización, sino que también se tiene la posibilidad de tener un mayor control sobre las rampas de calentamiento ya que se pueden generar máximas y mínimas potencias, así como un control sobre la temperatura de la lámina generando un apagado más rápido respecto a los contactos mecánicos por ejemplo.

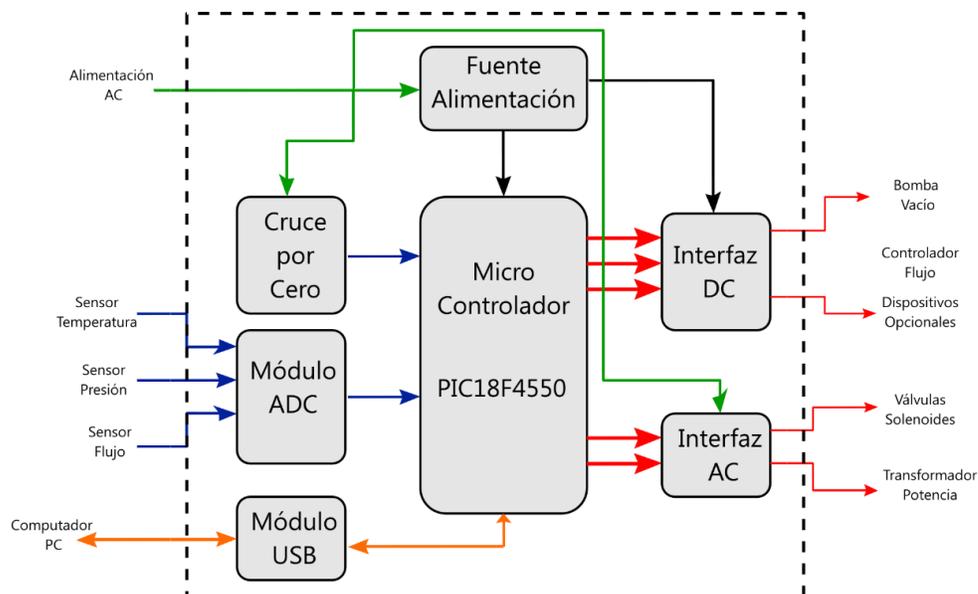
3.2 Sistema de control primario

Una de las principales funciones del controlador, es el accionamiento del sistema de potencia. Por lo tanto debe ser capaz de detectar los cruces por cero y suministrar las corrientes necesarias para que los SCR puedan conducir.

Este sistema de control primario, está encargado de transmitir la señal proveniente del sensor de temperatura y de apagar el sistema de potencia cuando alcance la temperatura de pirólisis seleccionada por el usuario. Adicionalmente puede activar periféricos como válvulas, bombas de vacío entre otros.

El corazón del sistema de control, es un micro procesador de 16 bits “PIC18F4550” de la familia “Microchip”. Entre sus características más importantes se destacan, el módulo análogo digital (ADC) de 10 bit, interrupción por temporizador de 16 bits y el módulo de comunicación por USB. Igualmente cuenta con 4 conjuntos de puertos de señales digitales binarias que permiten el encendido o apagado de cualquier tipo de periféricos bajo ciertas condiciones. Debido a los bajos niveles de operación del micro controlador (TTL, 5V), es necesario construir una interfaz para operar voltajes de operación más altos. Los principales voltajes de operación estándar pueden ser 24V, 12V y 5V, para dispositivos que trabajen con corriente directa o DC. Por su parte, para corriente alterna o AC se encuentran 110V y 220V para el uso del transformador por ejemplo. A su vez, la interfaz sirve como una primera protección del microprocesador y demás periféricos en caso de daños o cortocircuitos que pudieran afectarlos de una forma directa o indirecta. En la **Figura 16** se puede apreciar un diagrama esquemático general del diseño de control primario.

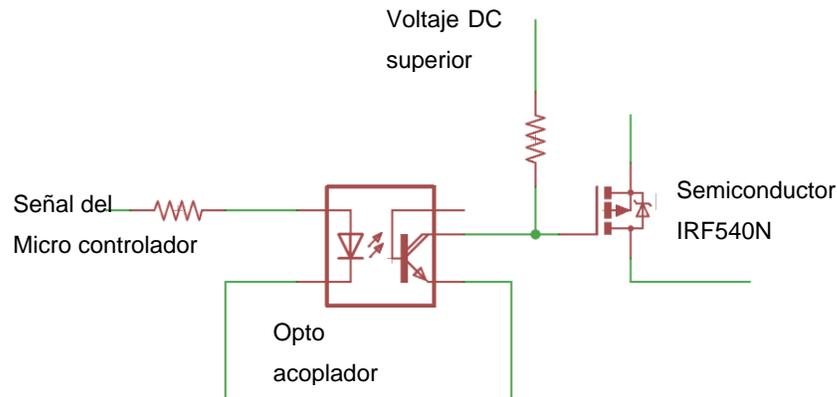
Figura 16: Diagrama de bloques del sistema de control primario



Como se puede apreciar en la **Figura 16**, cada uno de los módulos se comunica por señales eléctricas al micro controlador. Las líneas verdes hacen referencia a una señal de voltaje AC proveniente de la red urbana. Puede ser 220 VAC o 120 VAC dependiendo del componente a accionar. Las líneas negras hacen referencia a una señal de voltaje DC y que a su vez depende del elemento periférico a manipular (5V, 12V y 24V). Las líneas azules son señales analógicas eléctricas provenientes de los sensores del reactor, cuyo potencial es proporcional a la variable del proceso. Las líneas rojas son señales eléctricas de control para encender o apagar los periféricos. Por último, las líneas naranjas son señales utilizadas para la comunicación mediante el protocolo USB 2.0. Mediante este módulo, el sistema de control primario es capaz de comunicarse con un computador para el monitoreo y control del sistema.

A continuación se explicaran brevemente los elementos del diagrama de control primario enfocándose en el diseño electrónico.

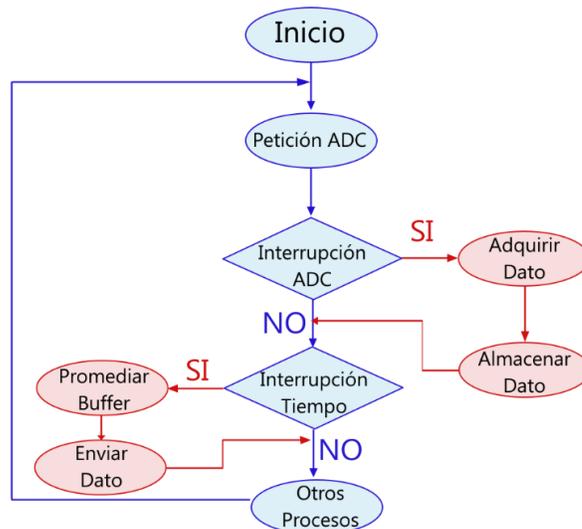
- **Fuente de alimentación:** Es la encargada de proporcionar el voltaje de operación DC a los periféricos a partir del voltaje AC de la red. Se compone de convertidores AC/DC, filtros y reguladores de voltaje que como su nombre lo indica, regula a un voltaje constante para satisfacer las especificaciones de los periféricos. Por lo tanto, el sistema cuenta con 2 reguladores “LM78XX” para voltajes de 5V, 12V con una capacidad máxima de 1 A por regulador. A su vez cuenta con una fuente de 24V con una capacidad máxima de 2.5 A.
- **Interfaz DC:** Este módulo es el encargado de suministrar el voltaje a los periféricos de acuerdo a las señales provenientes del micro controlador. El dispositivo base es un semiconductor “MOSFET IRF540” el cual permite el paso de una corriente con un mayor voltaje a los periféricos. La principal característica y ventaja de este semiconductor, es su baja resistencia de conducción ($m\Omega$). La interfaz también cuenta con un opto acoplador “4N25” el cual permite activar el semiconductor con las señales del micro procesador mediante una señal óptica. La principal función del opto acoplador, es la protección del micro procesador cuando el semiconductor presente una falla. En la **Figura 17**, se presenta la base del circuito utilizado para la interfaz de señales de DC.

Figura 17: Circuito de la interfaz DC

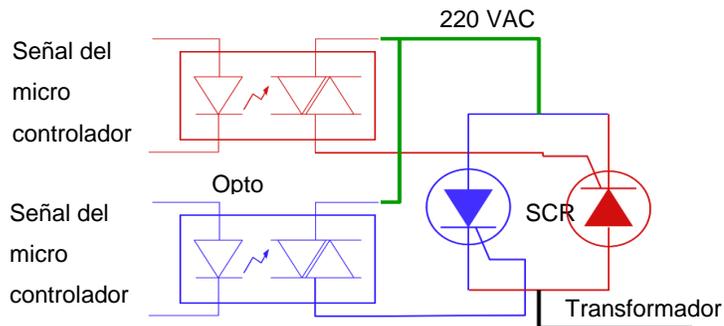
- **Cruce por cero:** Para accionar el transformador para el calentamiento de la lámina, es necesario que el micro controlador detecte cuando la señal sinusoidal pasa por cero. Como se explicó previamente, es necesario accionar los tiristores a partir del momento del cruce por cero. De otro modo estos tiristores pueden sufrir una carga elevada deteriorando su capa semiconductor y por lo tanto, destruyéndolos. Para detectar el cruce por cero, simplemente se restringe la corriente hacia un puerto del procesador a unos cuantos miliamperios. Esto se obtiene mediante una resistencia de $5\text{ M}\Omega$ o superior y el procesador digitaliza la señal mediante unos diodos zéner.
- **Módulo ADC:** Este módulo es el encargado de digitalizar señales analógicas variables. Como el micro controlador opera de 0 a 5V, las señales a procesar también deben estar en ese rango. Al ser un módulo ADC de 16 bits, significa que el micro procesador es capaz de digitalizar una señal de 0 a 5V en 2^{16} o 1024 niveles. Esto indica que la resolución mínima a procesar por el micro procesador es de aproximadamente $5\text{V}/1024$, 0.0048V. La importancia de este módulo radica en el procesamiento de la señal del sensor de temperatura, la cual es una componente crítica en el proceso de pirólisis. Debido a interferencias o ruido eléctrico de la señal del sensor de temperatura, el micro procesador utiliza un procesamiento implementando un filtro digital. Este filtro digital aunque simple, almacena 50 datos digitalizados de la señal de temperatura y los promedia durante el tiempo de muestreo. En la **Figura 18**, se presenta un diagrama de flujo representando este proceso. Para adquirir un

dato del módulo ADC, primero se tiene que realizar una petición por parte del micro controlador. Una vez el dato esté disponible, el módulo genera una interrupción indicando que ya se puede leer y almacenar en un buffer. Para satisfacer el tiempo de muestreo del sensor de temperatura, una segunda interrupción pero generada por un temporizador, indica que se debe enviar el dato de temperatura para un posterior procesamiento. Por lo tanto el tiempo que genera la interrupción se establece de modo tal que siempre se adquieren 50 muestras. Por último el dato se envía por el módulo USB.

Figura 18: Diagrama de flujo para la adquisición de datos

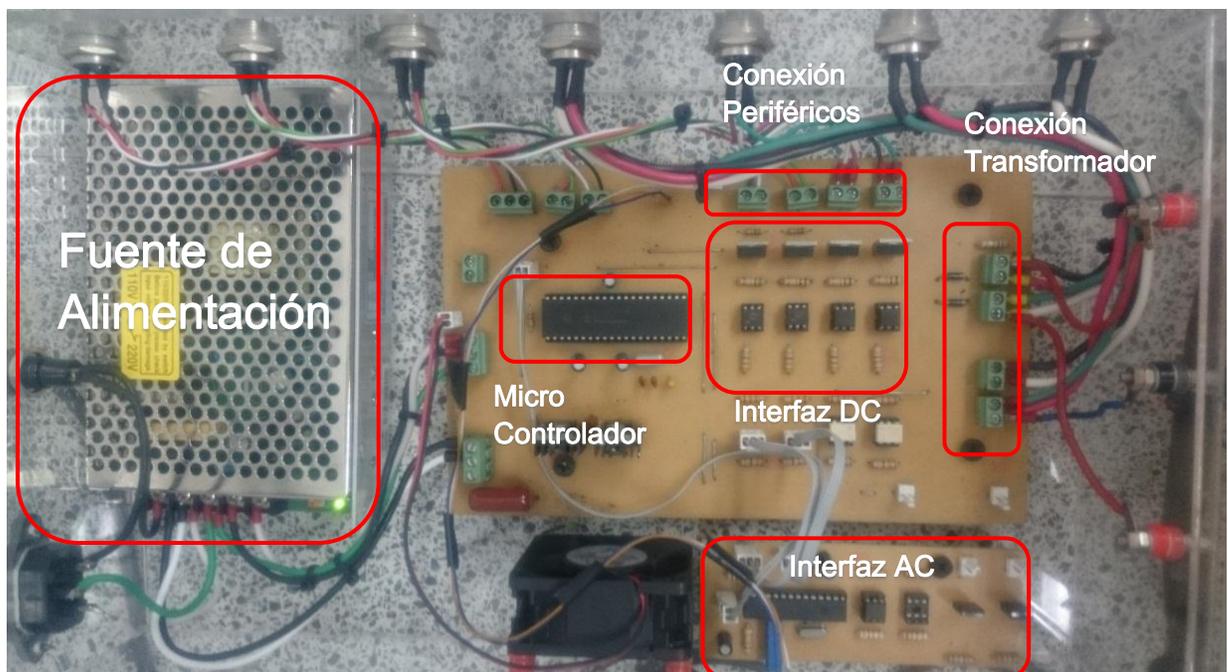


- **Interfaz AC:** El segundo componente más importante después del módulo ADC. Este módulo es el encargado de accionar los elementos que utilicen energía alterna como el transformador de potencia. Al igual que en la interfaz DC, se utiliza un opto acoplador “MOC3021” cuyo funcionamiento es similar a los tiristores SCR pero accionado foto electrónicamente. Por lo tanto, el opto acoplador acciona los tiristores SCR mediante el “Gate” de forma segura para el micro controlador. Por su parte, los tiristores SCR “S6065K” son semiconductores que solo funcionan en una semionda positiva o negativa de la red. Es por esta razón que se usan dos tiristores en anti paralelo para conmutar toda la onda sinusoidal de la red. En la **Figura 19**, se aprecia el diagrama para esta interfaz.

Figura 19: Circuito para la interfaz AC

En el diagrama anterior también se resaltan las señales que maneja cada dispositivo. Igualmente se representa en conjunto de colores rojo y azul, el opto acoplador y el SCR respectivo para el semiciclo negativo y positivo respectivamente de la red.

En la **Figura 20**, se aprecia la tarjeta desarrollada y ensamblada para el control primario del reactor o el control por hardware del equipo.

Figura 20: Tarjeta electrónica final

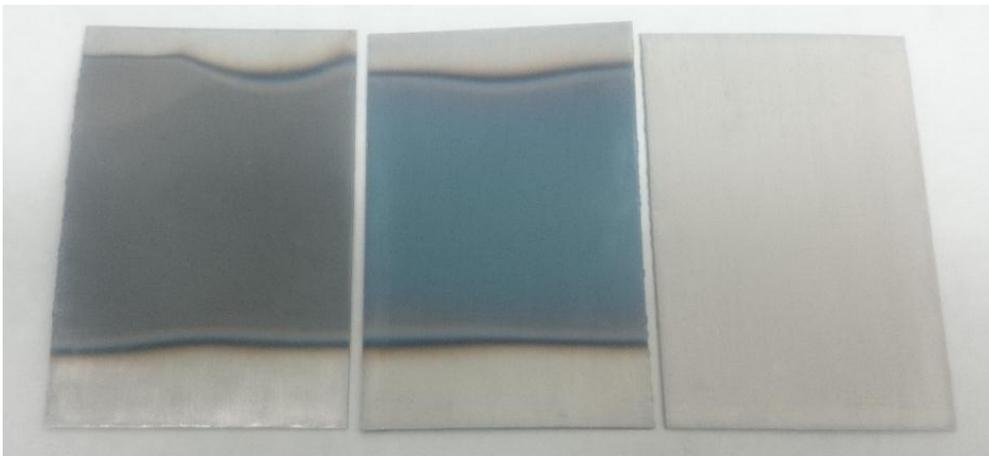
3.3 Sistema de medida

La principal variable que tiene más influencia en el proceso de pirólisis es la temperatura. Es por esta razón que se debe asegurar la confiabilidad y la certeza en la medición de la temperatura realizada con el pirómetro.

Retomando los principios de la medición infrarroja, los parámetros más influyentes en la medición son la emisividad del material y la resolución espectral que indica la región en el espectro donde el material irradia fotones con la temperatura. Debido a que la medición de temperatura se realiza sobre una superficie metálica y al rango espectral del pirómetro es alto (8-14 μm), la emisividad del material puede cambiar drásticamente con la temperatura. Si el punto de partida es una lámina de acero brillante y pulida, la emisividad es muy baja (<0.1) generando grandes errores en la medición de hasta centenares de grados. Si la temperatura aumenta, el problema empeora ya que la lámina se vuelve opaca y oscura cambiando la emisividad a valores altos (>0.8) sin considerar el efecto del gas inerte o el oxígeno que este desplace.

En la **Figura 21**, se aprecia una misma lámina de acero cuando se somete a diferentes temperaturas y ambientes diferentes. A la derecha se aprecia la lámina sin el pre calentamiento, totalmente pulida. La lámina del medio es una lámina pre calentada alrededor de los 600 °C obteniendo ese azul característico cuando se calienta con una atmósfera inerte, en este caso nitrógeno. La lámina de la izquierda ya es una lámina totalmente procesada a una temperatura superior a 500 °C en una atmósfera inerte.

Figura 21: Láminas de acero procesadas

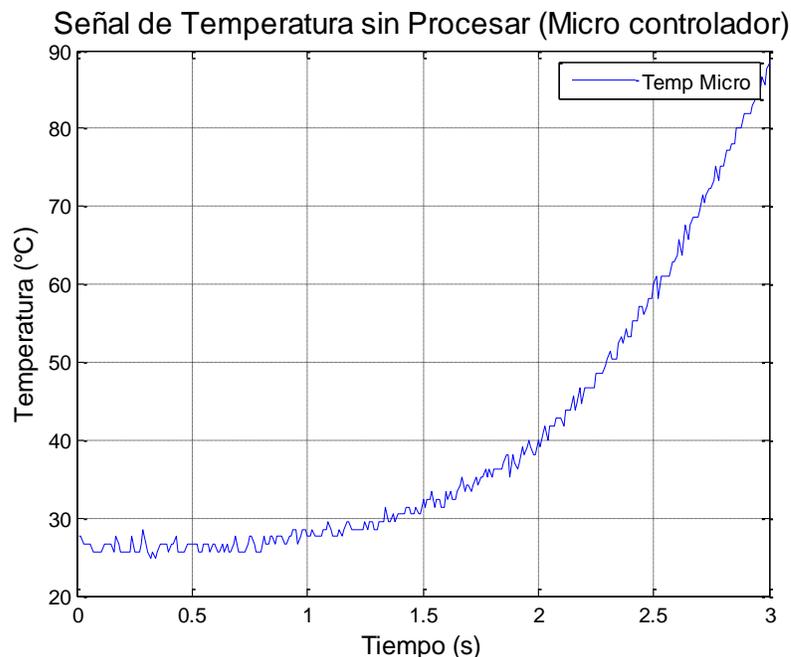


Una solución a este problema es establecer unas condiciones constantes para la lámina con el fin de dejar la emisividad lo más invariable posible. Esto se puede realizar mediante un pre tratamiento térmico donde la lámina es calentada a una temperatura de 600 °C aproximadamente con una atmósfera de oxígeno como se aprecia en la Figura anterior. Esto permite establecer una condición constante de la lámina por lo menos hasta los 600 °C. Si se supera esta temperatura, la lámina de acero comienza a desprender las capas superiores de la superficie llegando a cristalizar y a debilitar la lámina. Sin embargo, este efecto no se aprecia en una atmósfera en ausencia de oxígeno lo cual puede ser muy útil cuando se opera a temperaturas más altas. Por otro lado si se opera a temperaturas superiores a los 650 – 700 °C, la lámina puede presentar flexiones que hacen difícil la estabilidad del soporte de material en la lámina.

3.3.1 Procesamiento y filtrado

Para obtener una lectura confiable, clara y continua es necesario procesar la señal con el fin de eliminar interferencias de tipo eléctrico o magnético por parte del sensor de temperatura. Aunque el micro controlador realiza un pre filtrado de la señal, no es suficiente ya que la señal contiene componentes de baja frecuencia que escapan del pre filtrado. En la **Figura 22**, se aprecia la señal proveniente del micro controlador.

Figura 22: Señal de temperatura sin procesar

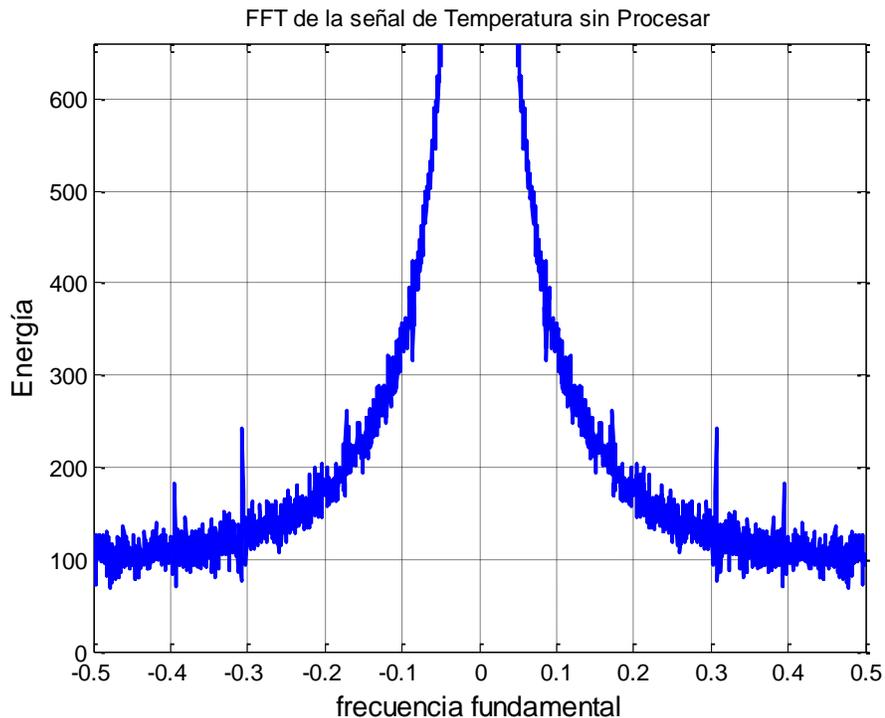


Como se aprecia en la **Figura 22**, ese “ruido” toma intensidad si las temperaturas son bajas o con tasas de calentamiento bajas. Sin embargo, la señal de temperatura debe ser lo más limpia posible ya que el algoritmo de control PID es muy sensible a esta señal.

Una poderosa herramienta para analizar señales y ruido inherente es la transformada rápida de Fourier o “FFT” por sus siglas en inglés. Básicamente, la transformada rápida de Fourier permite analizar cualquier señal digital pasando del plano temporal al plano de frecuencia. De esta forma la señal se convierte en una serie de pulsos que representan los componentes de frecuencia de la señal. Por ejemplo si la señal tiene ruido eléctrico, al procesarla con la transformada rápida de Fourier, mostrará una señal intensa en 60 Hz y otros sobre tonos menos intensos en múltiplos enteros de 60 Hz. Casi siempre el ruido se representa con componentes de frecuencia altos los cuales pueden ser eliminados mediante filtros pasa bajas. De hecho el pre filtrado del micro controlador, es un tipo de filtro pasa bajos de la señal.

En la **Figura 23** se puede apreciar la señal de la temperatura una vez procesada por la transformada rápida de Fourier.

Figura 23: Transformada de Fourier de la señal original



La señal en el espectro de la transformada de Fourier siempre se muestra simétrica y sus ejes representan la energía y la frecuencia fundamental. La frecuencia fundamental es una relación entre la frecuencia de Nyquist y la frecuencia de muestreo de la señal. Como se ve en la **Figura 23**, esta señal contiene un ruido inherente en todo el rango de frecuencias.

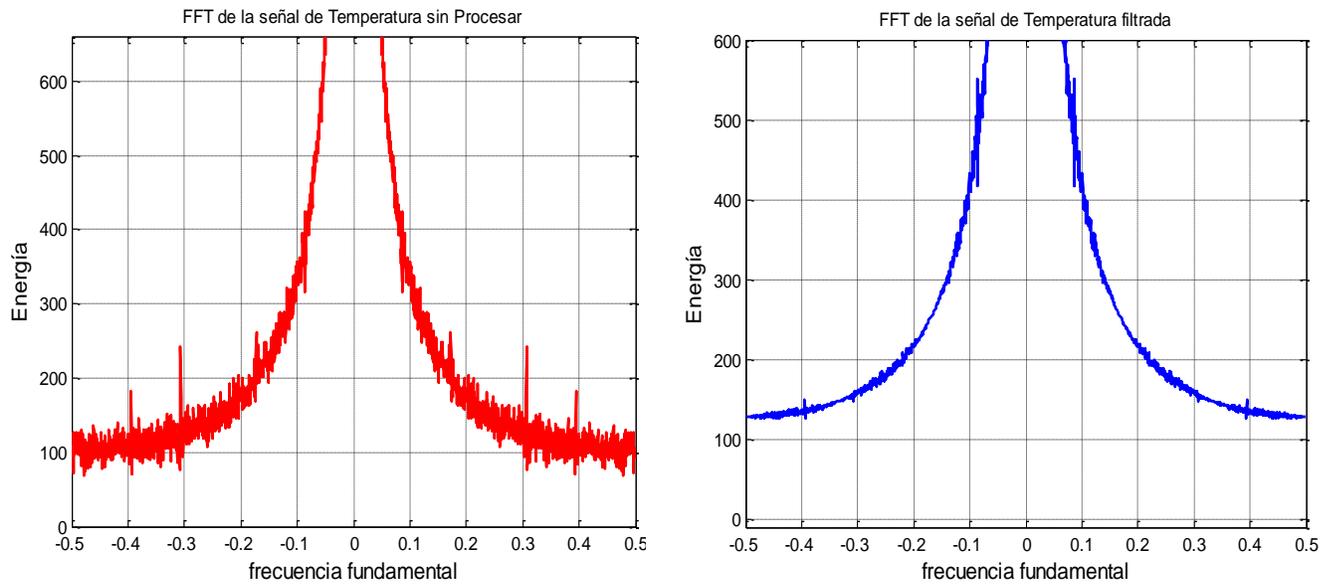
Para mejorar esta señal se hace uso del filtrado digital de señales. Entre las ventajas de este tipo de filtros se sobresaltan su eficiencia, su estabilidad y su fácil implementación mediante software. Igual que un filtro analógico, los filtros digitales también pueden ser pasa bajas, pasa altas, pasa banda etc. Para este tipo de señales, lo más conveniente es el uso de un filtro digital de media móvil. En este tipo de filtros la señal es promediada con muestras antes y después del punto a filtrar, de ahí el término móvil. El grado del filtro, lo determina la cantidad de muestras a promediar por punto siendo los filtros de grado mayor, los que tienen un mejor desempeño. Sin embargo utilizar filtros de orden superior puede llegar a afectar la información útil de la señal de temperatura tanto en amplitud como en fase (retardo). Por ejemplo, un filtro de media móvil de orden 5 para la muestra 20 se calcula de la siguiente forma:

$$Y[20] = \frac{X[18] + X[19] + X[20] + X[21] + X[22]}{5}$$

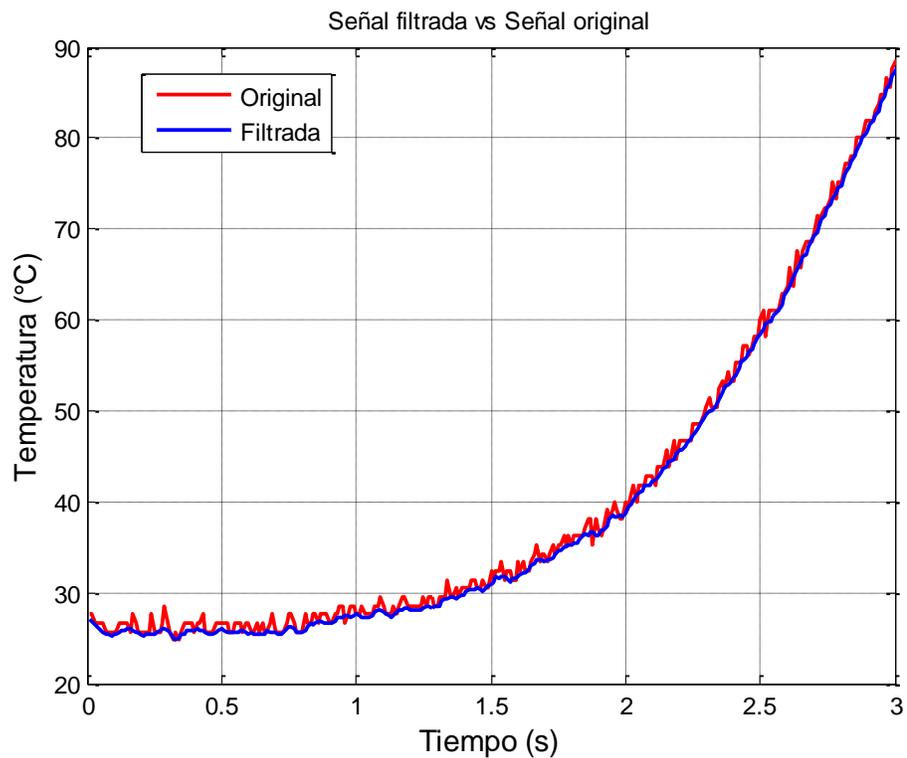
Igualmente esta ecuación se puede escribir de forma recursiva para facilitar tiempos de cálculo así:

$$Y[20] = Y[19] + \frac{X[20] - X[15]}{5}$$

Al aplicar el filtro a la señal del sensor de temperatura se tiene el siguiente espectro por transformada rápida de Fourier donde se compara con la transformada de la señal original, **Figura 24**.

Figura 24: Comparación de señales por transformada de Fourier

Aunque elimina gran parte del contenido frecuencial, es muy difícil eliminar el ruido de baja de frecuencia. Este resultado también se ve reflejado en la señal continua, **Figura 25**

Figura 25: Señal procesada vs señal original

Como se puede apreciar en la **Figura 25**, la señal filtrada sigue una tendencia a promediar los datos de la curva sin procesar. Igualmente se aprecia la ausencia de efectos de disminución de amplitud y retardos que puede causar el orden del filtro.

Una vez procesada y filtrada la señal de temperatura, se procede a realizar la calibración del sensor de temperatura.

3.3.2 Calibración del pirómetro

Una vez establecidas y aseguradas las condiciones de la lámina y la atmósfera a calentar, se procede con la calibración de la temperatura en todo el rango de operación. Para realizar una primera calibración, se utiliza un termopar tipo K de un espesor de 50 μ m marca "OMEGA". El principal motivo del uso de este espesor, es la eliminación o disminución de retardos en la medición en la lámina, debido a la inercia térmica del termopar. Otra razón es la mejora en el contacto de la punta con la lámina para la conducción de calor lo más rápido posible. Cabe aclarar que si el termopar no realiza un buen contacto con la lámina, los errores por medición pueden alcanzar hasta centenares de grados centígrados incluso si la separación es de milímetros.

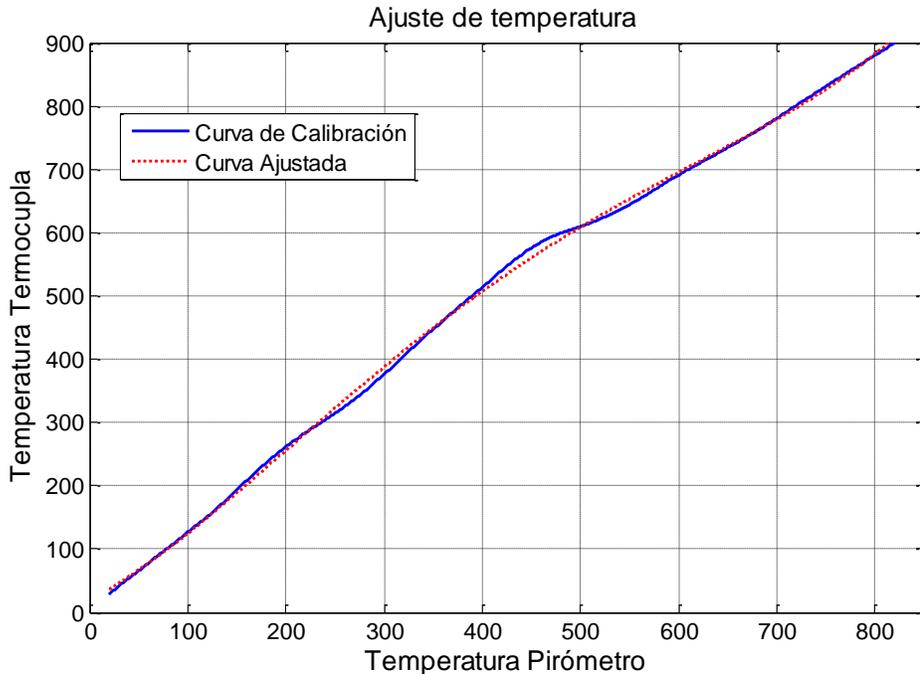
Como se mencionó anteriormente, hay que tener una precaución adicional cuando el termopar alcance la lámina y es el ruido eléctrico. Es por esta razón que las medidas de temperatura con el termopar fueron puntuales cuando la temperatura fuera constante.

El procedimiento es simple: Se programa una velocidad de calentamiento lenta (20-50 °C/s) con opción de sostenimiento en los puntos de interés lo suficiente para marcar una tendencia en la lectura por parte del termopar. Hay que recordar que la calibración se realiza bajo las mismas condiciones de operación, especialmente la de atmósfera inerte. Una vez barrido todo el rango de operación, se procede a realizar un ajuste con un polinomio de grado 5.

Como se puede apreciar en la **Figura 26**, la línea azul representa la curva formada por los puntos de calibración hasta los 800 °C. Al aplicar un ajuste con un polinomio de grado 5, se obtiene la línea roja y donde se evidencia una zona crítica entre los 500°C y 650°C respecto al termopar que no se ajusta completamente. Esa zona representa un cambio de la emisividad de la lámina que como se mencionó anteriormente, se refleja drásticamente en la medida de la temperatura.

Después de este punto la emisividad se puede considerar constante. Es importante aclarar que por ser un ajuste con un polinomio de grado 5, cualquier punto que se sale del rango de calibración sufrirá una fuerte desviación respecto a la temperatura real por ser una función fuertemente no lineal.

Figura 26: Ajuste de temperatura Pirómetro vs Termopar



Para validar la calibración se procedió a volver a tomar los puntos de calibración respecto al pirómetro calibrado. En la **Tabla 1**, se aprecia esta información donde se observa desviaciones menores a 10 °C excepto en la zona crítica donde se presentan desviaciones que llegan a los 20 °C. De forma similar se contrastaron estos puntos respecto a puntos de ebullición de metales puros como el indio, estaño, plomo y zinc como se aprecia en la **Tabla 2**. En este caso las desviaciones no superan los 6 °C.

Aunque puede presentarse desviaciones en algunas zonas de la curva de calibración, estos no superan los 20 °C y 10 °C si se considera trabajar por debajo de los 600 °C. A su vez el comportamiento de la curva en ese rango de operación, se comporta de una manera lineal lo cual es muy favorable para el control del proceso y la medición efectiva de la velocidad de calentamiento. Por lo tanto se considera este ajuste apropiado para el proceso.

Tabla 1: Validación temperatura con termopar

Pirómetro Calibrado (°C)	Termopar (°C)
300	294
350	343
400	390
450	440
500	497
550	560
600	609
650	630
700	680
750	740
800	800

Tabla 2: Validación de la temperatura con puntos de fusión de metales

Metal	Temperatura de Fusión (°C)	Pirómetro Calibrado (°C)
Indio	156,6	155<x<160
Estaño	231,9	220<x<225
Plomo	327,5	325<x<330
Zinc	419,5	425<x<430

3.3.3 Medición de la velocidad de calentamiento

Debido a que se desea controlar la velocidad o tasa de calentamiento, es necesario medir o estimar de alguna forma esta variable. En términos simples, la velocidad de calentamiento es la derivada de la temperatura con respecto al tiempo la cual se puede discretizar mediante diferencias finitas de la siguiente forma:

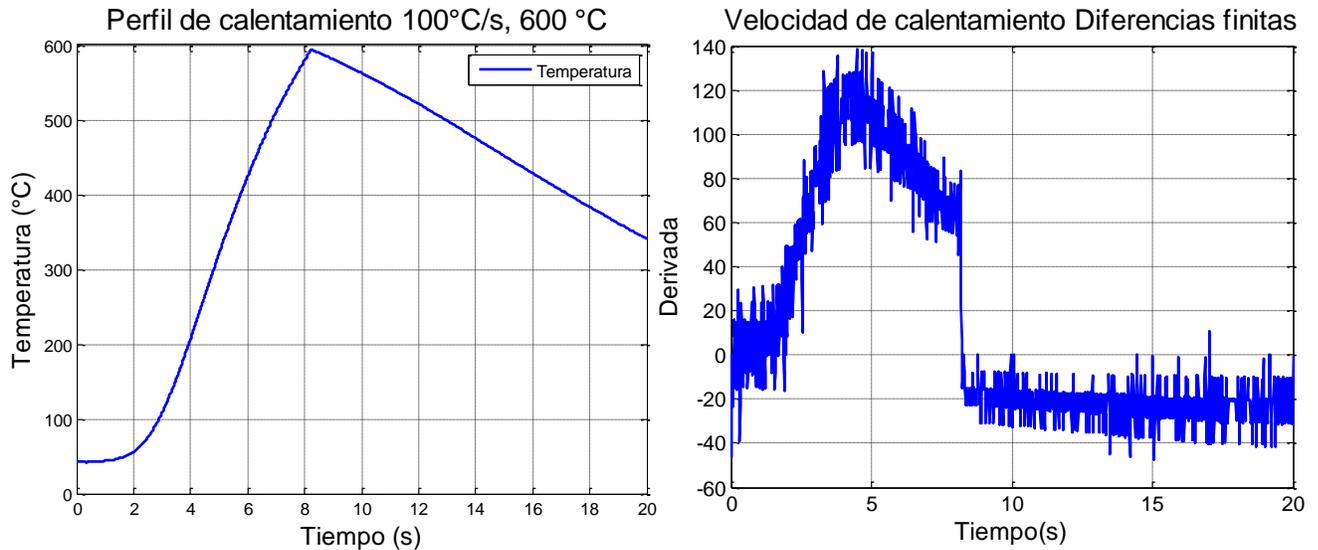
$$\frac{dT}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{T(t + \Delta t) - T(t)}{\Delta t} = \frac{T(t + \Delta t) - T(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

En la **Figura 27** se aprecia la velocidad de calentamiento aplicando este método a un conjunto de datos común de la experimentación.

Por desgracia debido a la resolución del sensor de temperatura este método de diferencias finitas genera mucha interferencia, lo cual es perjudicial para el procesamiento del algoritmo de PID.

En este caso el término derivativo es el que genera inconvenientes cuando la señal presenta comportamientos de ruido. Aplicando un proceso de filtrado fuerte puede llegar a disminuir el ruido, pero tiende a aumentar el tiempo de procesamiento por muestras lo cual es perjudicial si se quiere controlar a altas velocidades.

Figura 27: Cálculo de la velocidad de calentamiento para un perfil de calentamiento



Una primera solución es promediar cada 5 muestras las velocidades obtenidas en cada intervalo tiempo. Esto limita el tiempo de muestreo del algoritmo a 0.05 segundos siendo un valor aceptable.

En **Figura 28** se presenta la velocidad de calentamiento calculada de acuerdo al método de promedio. De nuevo el perfil de velocidad obtenido presenta interferencias que puedan perjudicar el control.

Para solucionar este problema, se realiza la medida de velocidad de calentamiento respecto a un punto de una temperatura baja que puede ser 100 °C. Una vez alcanzado esta temperatura, todos los cálculos tomarán el tiempo en el que el proceso llegó los 100 °C y se calcula el intervalo de tiempo. Al realizar este cálculo, presenta la gran ventaja de obtener intervalos de tiempo más grandes y por lo tanto los cálculos de la velocidad de calentamiento, no sufren alteraciones. En la **Figura 29** se aprecia este comportamiento para el mismo perfil de calentamiento.

A simple vista es mucha la mejoría respecto al ruido generado por los otros dos métodos y esta señal si puede ser procesada por el algoritmo PID; por lo tanto la respuesta en el control tiende a ser la mejor posible sin tener interferencias de otro tipo.

Figura 28: Velocidad del calentamiento usando datos promediados

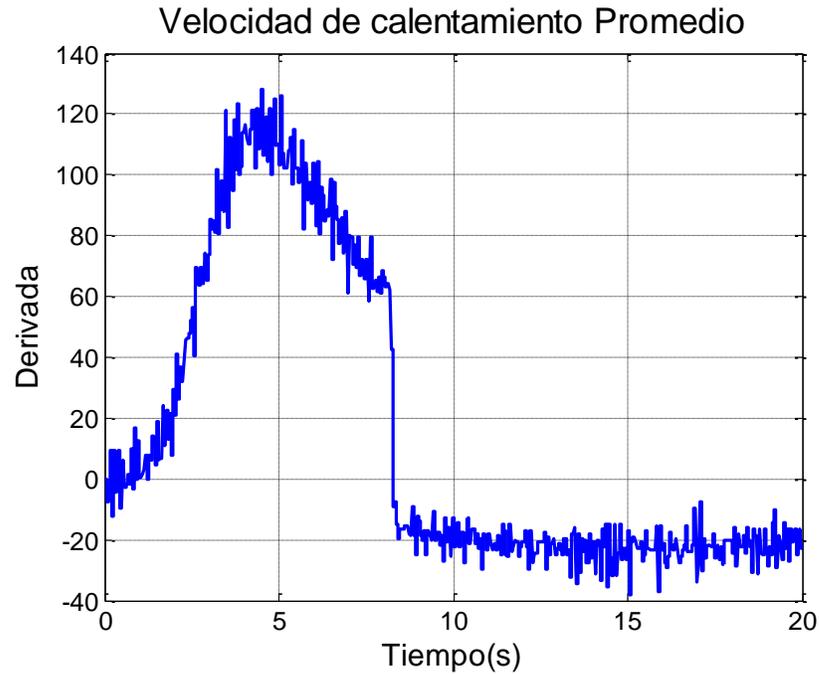
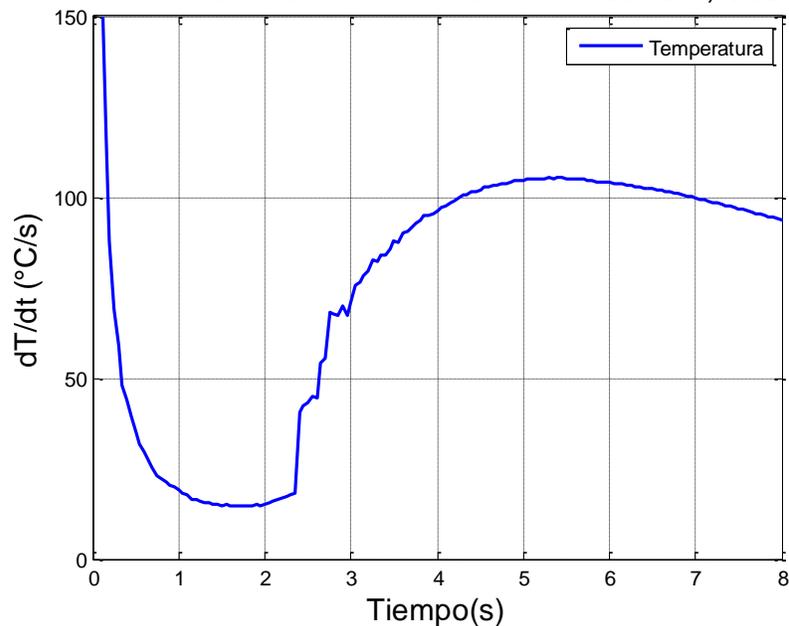


Figura 29: Velocidad de calentamiento con referencia fija
Velocidad de calentamiento Cálculo 100°C/s , 600°C



4. Modelado y control de calentamiento

El proceso de pirólisis rápida depende fuertemente de la temperatura en la muestra y por lo tanto, de la temperatura en la lámina de acero. A su vez, hay que garantizar que la distribución de la temperatura en la lámina, sea lo más uniforme posible. En este capítulo se describe el procedimiento para el desarrollo y simulación de un modelo que describe el calentamiento en dos dimensiones (tiempo y espacio) de la lámina, con el fin de obtener información útil para el control de la velocidad de calentamiento.

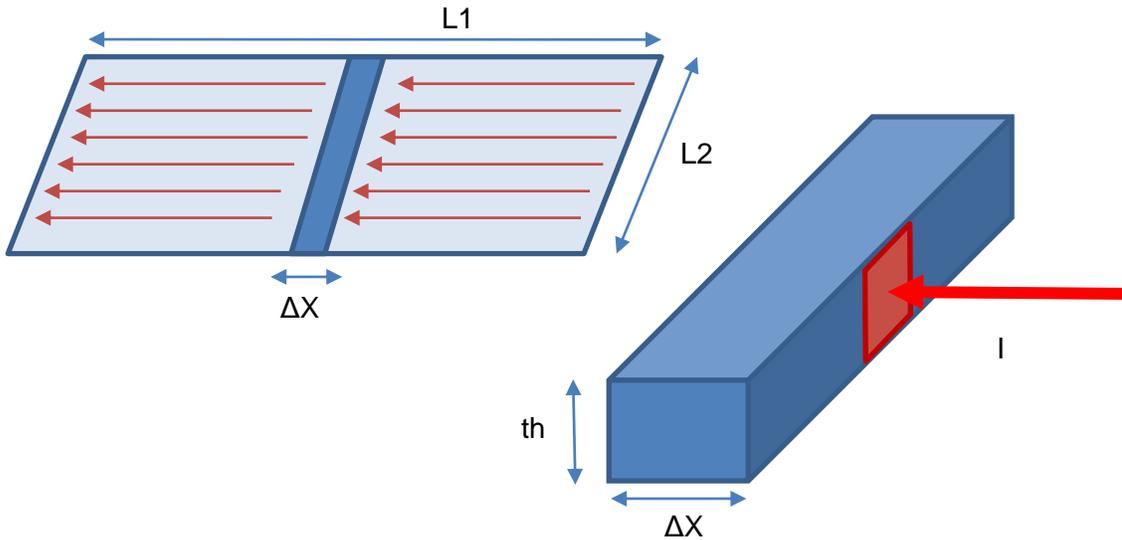
4.1 Modelo de calentamiento en una lámina

El objetivo de este modelo es poder determinar cómo varía la temperatura espacial y temporalmente, cuando se le suministra un perfil de corriente conocido. De acuerdo a lo anterior, se tomarán las siguientes suposiciones:

- Debido a que la corriente recorre la lámina longitudinalmente desde un electrodo hacia otro, se supone que la variación de temperatura solo ocurre en dirección longitudinal. Por lo tanto se supone uniformidad de temperatura en dirección transversal de la superficie permaneciendo constante (no varía en esa dirección).
- El calor se transporta por conducción en dirección longitudinal y por convección hacia la superficie y los electrodos. Adicionalmente se considera pérdidas de calor por radiación
- Se considerará simetría espacial en dirección longitudinal
- El perfil de corriente será dinámico (varía con el tiempo).
- Si suponemos que tanto el material como sus propiedades dependen de la temperatura, se supone que la conductividad térmica, el calor específico y la resistividad del material también varían con la temperatura.
- Emisividad constante hasta las 600 °C.

Para obtener el modelo de calentamiento partimos de un volumen de control como se muestra en la **Figura 30**.

Figura 30: Volumen de control



La lámina de acero a modelar tiene de dimensiones L_1 y L_2 de 60 y 40 mm aproximadamente con un espesor th de 0.45 mm (Calibre 26). Las líneas rojas representan el flujo de corriente que circula a través de la lámina transversalmente en el volumen de control (azul oscuro). Por lo tanto el volumen de control va estar representado por una "varilla" de área transversal $L_2 \times th$ y una longitud ΔX . De acuerdo a lo anterior, realizando un balance de energía se tiene:

$$\frac{dQ(x, t)}{dt} = A_T \dot{Q}_x(x, t) - A_T \dot{Q}_{x+\Delta x}(x, t)$$

En este caso A_T es el área transversal de la lámina. Según la primera ley de la termodinámica donde C_P es el calor específico del material, se tiene:

$$Q(x, t) = C_P \Delta m T(x, t), \quad \Delta m = \rho A_T \Delta x$$

Remplazando y acomodando se tiene

$$\rho C_P(T) A_T \Delta x \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = -A_T (\dot{Q}_{x+\Delta x}(x, t) - \dot{Q}_x(x, t))$$

$$\rho C_p(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = - \frac{\dot{Q}_{x+\Delta x}(x, t) - \dot{Q}_x(x, t)}{\Delta x}$$

$$\rho C_p(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \dot{Q}}{\partial x}(x, t)$$

Aplicando Ley de Fourier siendo K la conductividad térmica, se tiene que:

$$\rho C_p(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-K(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) (x, t) = K(T) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

El término de generación en el balance es considerado como una generación de calor por efecto Joule, donde se tiene en cuenta la resistividad del material y la corriente suministrada por unidad de área, así:

$$Q_{Gen} = J^2 \sigma(T), \quad J = \frac{I}{A_T}$$

En este caso J es denominado la densidad de corriente igual a la relación entre la corriente y el área transversal.

Los otros términos en el modelo, son aquellos relacionados con el transporte de energía. El primer término es el de transferencia de calor por convección según:

$$Q_{convección} = 2A_2 h_m (T - T_\infty)$$

En esta ecuación, h_m es el coeficiente convectivo del material y A_2 el área superficial igual a $\Delta X \times L_2$. El segundo término es el de transferencia por radiación según:

$$Q_{radiación} = \varepsilon \delta A_2 (T^4 - T_\infty^4)$$

En esta ecuación ε representa la emisividad del material y δ representa la constante de *Stefan-Boltzmann*.

La lámina a calentar es una lámina de acero recosido norma ASTM1008 con las siguientes propiedades tabuladas en las Tablas 3 a 5:

Tabla 3: Resistividad de la lámina vs Temperatura³

Temperatura (°C)	Resistividad (x10-7 Ω.m)
20	1,42
100	1,90
200	2,63
400	4,58
600	7,34
800	10,8

Tabla 4: Calor específico vs Temperatura³

Temperatura (°C)	Calor específico (J/Kg °C)
25	478
50	480
100	486
200	519
400	600
500	680

Tabla 5: Conductividad térmica vs Temperatura³

Temperatura (°C)	Conductividad térmica (W/m °C)
0	65,2
100	60,2
200	54,7
400	45,2
600	36,3
800	28,4

³ Tomado de <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx>

Para cada una de estas propiedades, fue posible realizar un ajuste con un polinomio dependiendo de la temperatura. Así se obtuvieron las Figuras 31 a 33:

Figura 31: Resistividad vs Temperatura (Ajuste)

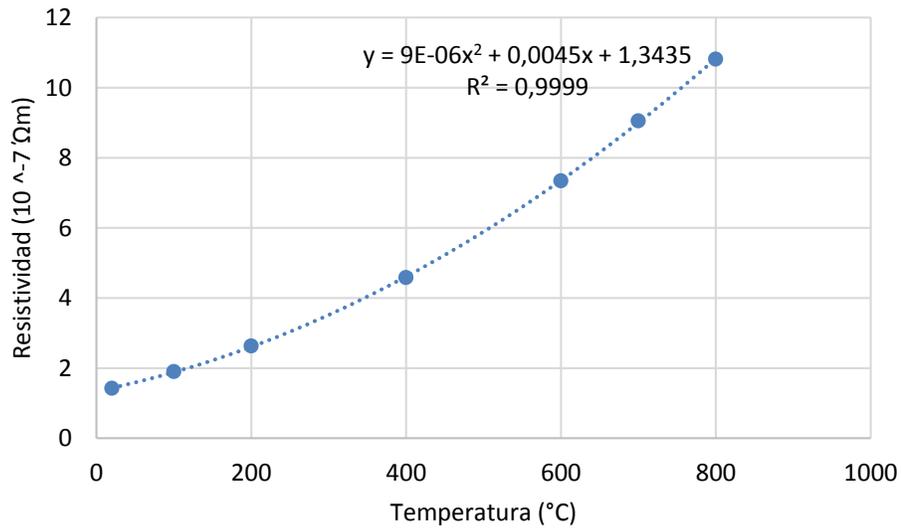


Figura 32: Calor específico vs Temperatura (Ajuste)

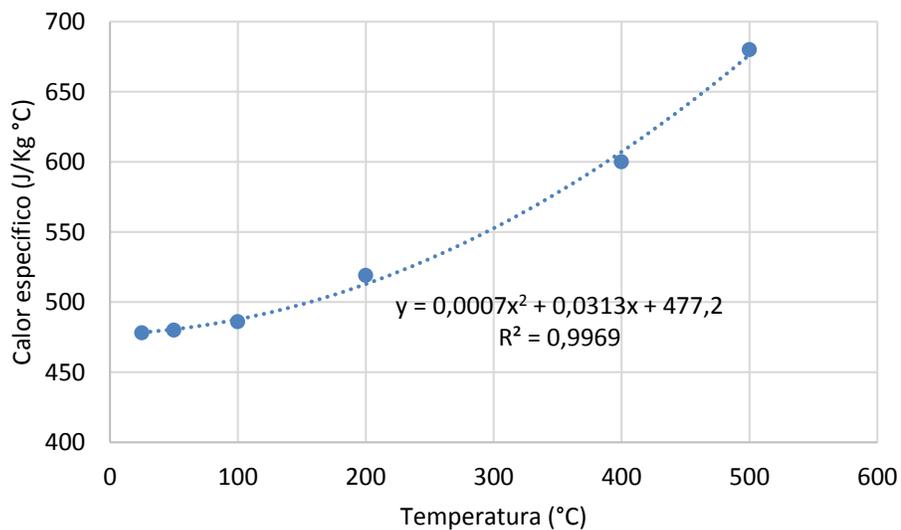
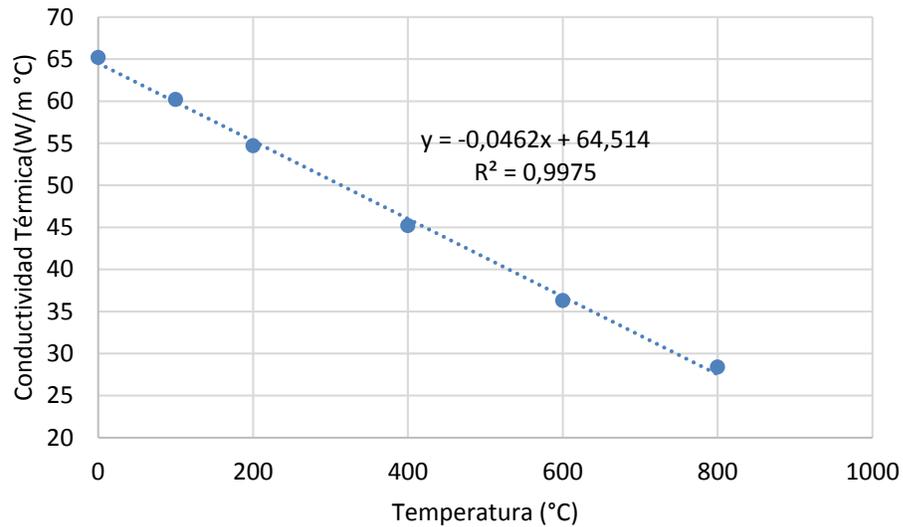


Figura 33: Conductividad Térmica vs Temperatura (Ajuste)

Igualmente se resumen algunas variables utilizadas en la **Tabla 6**.

Tabla 6: Variables utilizadas en el modelo

Símbolo	Término	Valor
ρ	Densidad de la lámina	7872 [Kg/m ³]
Th	Espesor de la lámina	0,00045 [m]
L_1	Longitud	0,06 [m]
L_2	Ancho	0,04 [m]
ΔX	Diferencial en longitud	0,00047 [m]
C_p	Calor específico de la lámina	500 [J/Kg °C] @ 100°C
K	Conductividad térmica de la lámina	60 [W/m °C] @ 100 °C
A_T	Área transversal	0,000018 [m ²]
A_2	Área superficial	0,0024 [m ²]
σ	Resistividad eléctrica	1,9 x10 ⁻⁷ [Ω.m] @ 100°C
I	Corriente eléctrica	400 [A]
h_m	Coefficiente convección	10 [W/m ² °C]
T_α	Temperatura de los alrededores	25 [°C]
ϵ	Emisividad de la lámina	0,8 [Adimensional]
δ	Constante de Stefan-Boltzmann	5,67 x 10 ⁻⁸ [W/m ² K ⁴]

Por último se presenta la ecuación a resolver

$$\rho C_p(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = K(T) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2}{A_T^2} \sigma(T) - 2A_2 h_m (T - T_\infty) - \varepsilon \delta A_2 (T^4 - T_\infty^4)$$

4.2 Solución del modelo

Para solucionar la anterior ecuación, es necesario discretizar las derivadas involucradas y resolver un sistema de ecuaciones algebraicas. Por diferencias finitas, se tiene que la segunda y primera derivada respectivamente es:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{T(i+1, t) - 2T(i, t) + T(i-1, t)}{\Delta x^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{T(i+1, t) - T(i-1, t)}{2\Delta x}$$

Donde i es el nodo a discretizar y Δx la resolución o separación entre los nodos. Reemplazando en la ecuación original y agrupando se tiene:

$$Term\ Cond = \frac{k(T) * (T(i+1, t) - 2T(i, t) + T(i-1, t))}{(\Delta x^2 \rho C_p(T))}$$

$$Term\ Conv = \frac{2 h_m * \Delta x * (T(i) - T_\alpha)}{(\rho C_p(T) t_h)}$$

$$Term\ Radia = \frac{2 * \Delta x * \delta * \varepsilon * ((T(i) + 273)^4 - (T_\alpha + 273)^4)}{(\rho C_p(T) t_h)}$$

$$Term\ Sour = \frac{I(t)^2 * (\rho_0 + \rho_1 * T(i) + \rho_2 * T(i)^2)}{(A_T^2 \rho C_p(T))}$$

Para solucionar este tipo de problemas es necesario establecer dos condiciones de frontera. Para este caso se tiene:

$$C.B1: -k \frac{\partial T}{\partial x} = h_m (T - T_\alpha)$$

$$C.B2: -k \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

La primera condición de frontera es una ecuación tipo Dirichlet y establece las condiciones de pérdida de calor en los electrodos por efecto convectivo. La segunda condición de frontera es una ecuación de tipo Newman y establece una condición de simetría, es decir que solo se solucionará el modelo para la mitad de la lámina. Reemplazando y resolviendo para el primer y último nodo respectivamente se tiene solo para el término conductivo:

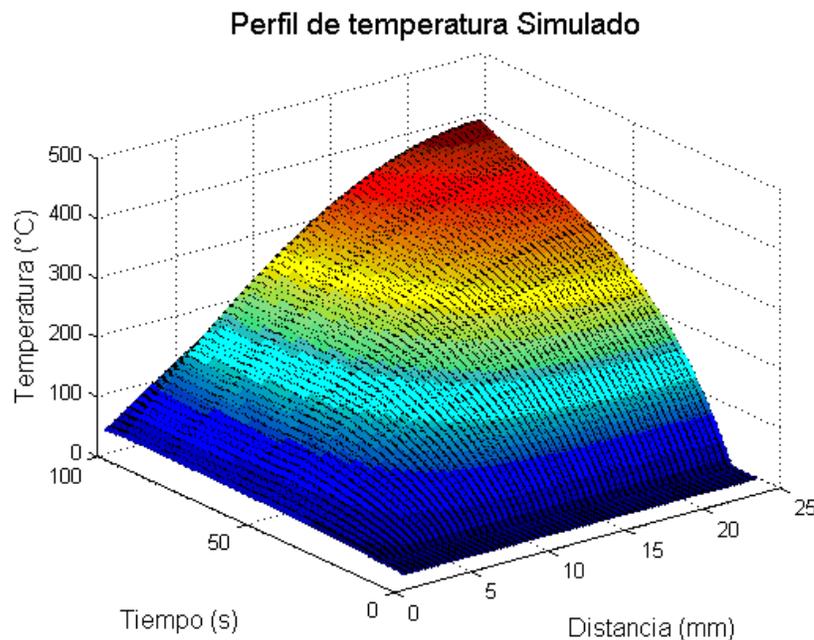
$$1er\ nodo = \frac{k(T) * (T(i + 1, t) - 2T(i, t) + T_0)}{(\Delta x^2 \rho C_p(T))}$$

$$último\ nodo = \frac{k(T) * (2 * T(i - 1, t) - 2T(i, t))}{(\Delta x^2 \rho C_p(T))}$$

Mediante Matlab es posible programar y simular estas ecuaciones. Para la solución en el dominio temporal, se utilizó el método de líneas mediante el comando ODE15s y la discretización en el dominio espacial se realizó con 50 nodos. Sin embargo todavía falta un perfil de corriente con el cual se pueda validar y compara a datos experimentales.

En Figura 34 se presenta el modelo simulado para un perfil de corriente constante a 370A.

Figura 34: Modelo simulado para corriente constante (3D)



Básicamente se observa una representación de la temperatura en la lámina a medida que avanza el tiempo. En la **Figura 36**.

En base a estos perfiles, es posible determinar la uniformidad en el calentamiento en dimensión espacial. Por ejemplo para el perfil anterior en una zona de 10 mm, las diferencias de temperatura entre el punto más alto y el más bajo, no supera los 10 °C. Sin embargo al ser una corriente relativamente baja, la uniformidad no es óptima cuando la temperatura es alta. Igualmente esta situación se considerará más adelante con perfiles de corriente más realísticos que se ajustan a acciones de control.

Figura 35 se presenta el mismo perfil ilustrando cómo varía la temperatura en el dominio espacial. Del mismo modo se presenta la variación de la temperatura en el dominio temporal, **Figura 36**.

En base a estos perfiles, es posible determinar la uniformidad en el calentamiento en dimensión espacial. Por ejemplo para el perfil anterior en una zona de 10 mm, las diferencias de temperatura entre el punto más alto y el más bajo, no supera los 10 °C. Sin embargo al ser una corriente relativamente baja, la uniformidad no es óptima cuando la temperatura es alta. Igualmente esta situación se considerará más adelante con perfiles de corriente más realísticos que se ajustan a acciones de control.

Figura 35: Modelo simulado para corriente constante (Temperatura Vs Espacio)

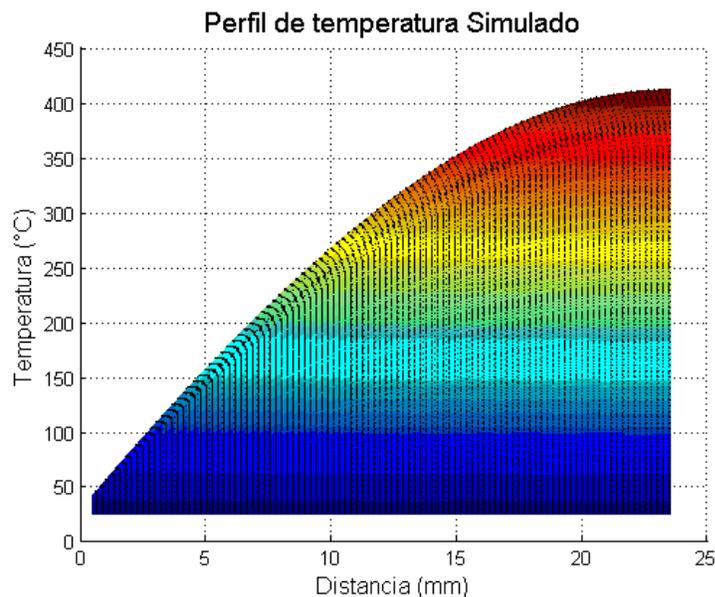
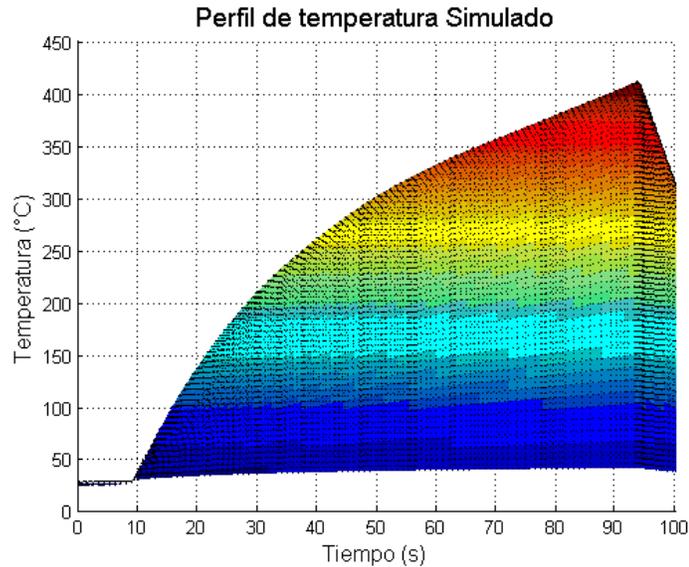
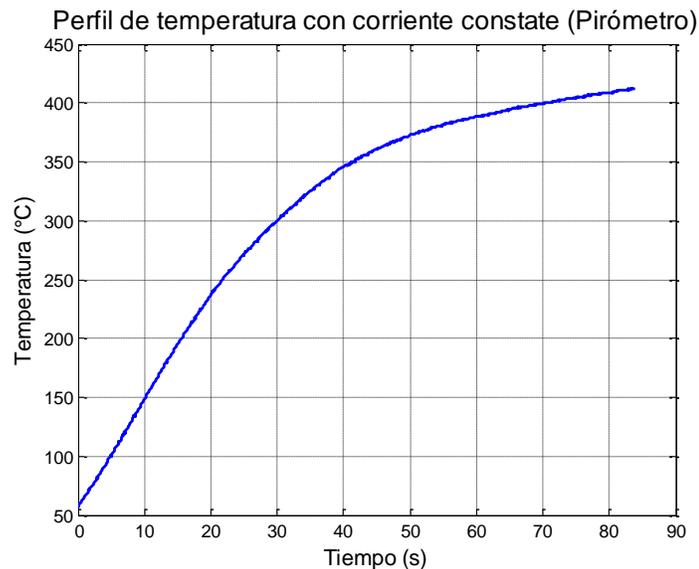


Figura 36: Modelo simulado para corriente constante (Temperatura vs Tiempo)

En el dominio temporal, es posible analizar la velocidad de calentamiento efectiva y cómo varía con la temperatura. De acuerdo al perfil anterior se observa un aumento en la velocidad de calentamiento para temperaturas inferiores a 300 °C. Después de esta temperatura, la velocidad permanece casi constante hasta los 94 segundos aproximadamente antes de enfriar la lámina. En la **Figura 37** se aprecia el perfil de temperatura medido con el sensor de temperatura sólo en la etapa de calentamiento.

Figura 37: Perfil de temperatura en el centro de la lámina con corriente constante (Pirómetro)

Obviando los desfases en el tiempo tanto el perfil simulado como el del pirómetro, son muy similares tanto en dinámica como en temperatura máxima.

4.3 Validación del modelo

Para validar el modelo propuesto, es necesario obtener los perfiles térmicos espaciales y temporales así como los perfiles de corriente utilizados. Por lo tanto es necesario utilizar la siguiente metodología

4.3.1 Montaje experimental

La mejor manera de obtener perfiles térmicos es mediante el uso de cámaras termográficas. Luego de un procesamiento, es posible obtener perfiles de temperatura continuos para realizar la validación. También es necesario utilizar un dispositivo capaz de medir corrientes similares al devanado secundario del transformador. De acuerdo a lo anterior se tiene:

- **Cámara termográfica:** Para este montaje se utilizó una cámara **FLIR E40** con una capacidad de tomar videos a 30 cuadros por segundo (fps). Entre las especificaciones más importantes se destaca el rango de medición de -20 a 650 °C y su rango espectral de 7.5 a 13 μm similar al sensor de temperatura utilizado.
- **Datalogger de corriente:** Para registrar altas corrientes (superiores a 100 A) se utilizó un registrador de potencia **FLUKE 1735**. Este dispositivo también permite el registro del voltaje en el devanado secundario del transformador. Entre sus especificaciones se destacan su amplio rango de medida que oscila entre los 15 y 3000 A RMS con la capacidad de registrar cada 0.5 segundos.

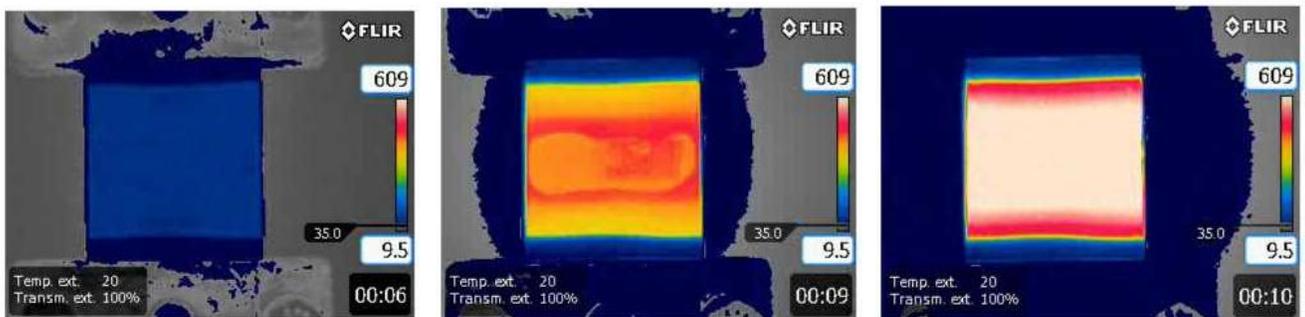
Aprovechando los visores ubicados en la tapa superior del reactor, es posible obtener los perfiles térmicos mediante la cámara termográfica mientras se sigue midiendo y controlando con el pirómetro. A su vez también queda registrado el perfil de corriente que circule por la lámina.

4.3.2 Procesamiento de imágenes

En la **Figura 38** se aprecian algunas imágenes a diferentes temperaturas tomadas con la cámara termográfica.

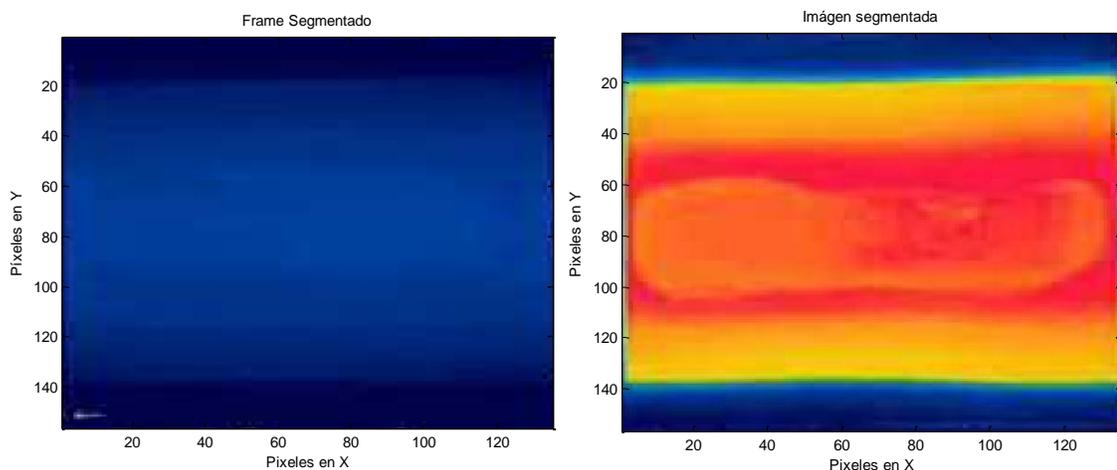
La cámara termográfica permite visualizar los niveles de temperatura en la lámina mediante una escala de colores. Esta escala es denominada pseudo color y es simplemente un procesamiento de la información de una escala de grises. El primer paso en el procesamiento es realizar una segmentación del área de interés, el cual se procesará para obtener el perfil deseado.

Figura 38: Imágenes termo gráficas de la lámina.



En la **Figura 39**, se aprecia las imágenes segmentadas a procesar.

Figura 39: Imágenes termo gráficas segmentadas

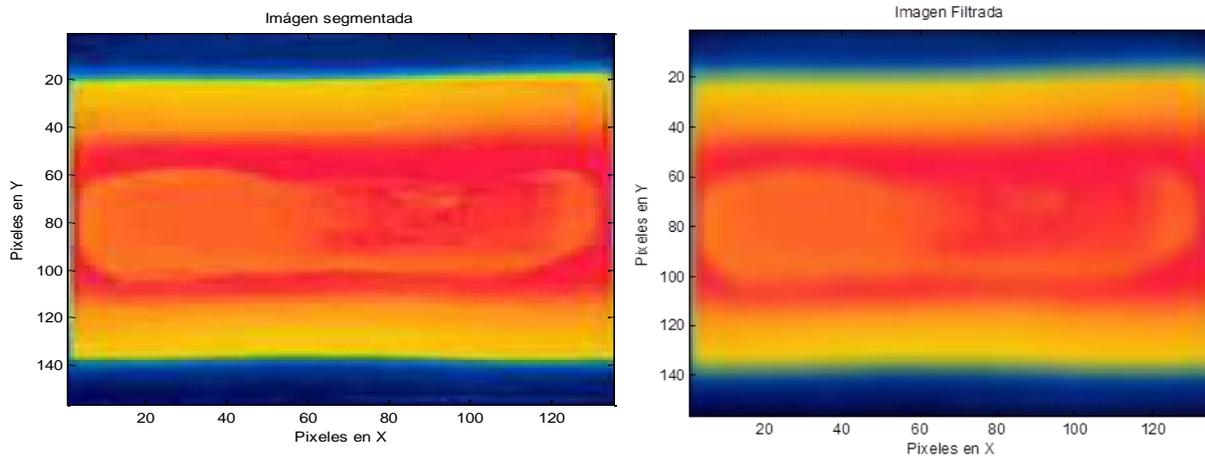


Una vez segmentadas las imágenes, el siguiente paso es filtrar la imagen con el fin de suavizar la información entre píxeles. Al realizar este proceso, el ruido de la imagen

generado en el proceso de adquisición será reducido y el perfil suavizado. En la **Figura 40** se diferencia este proceso de filtrado cuando se aplica a una imagen del proceso.

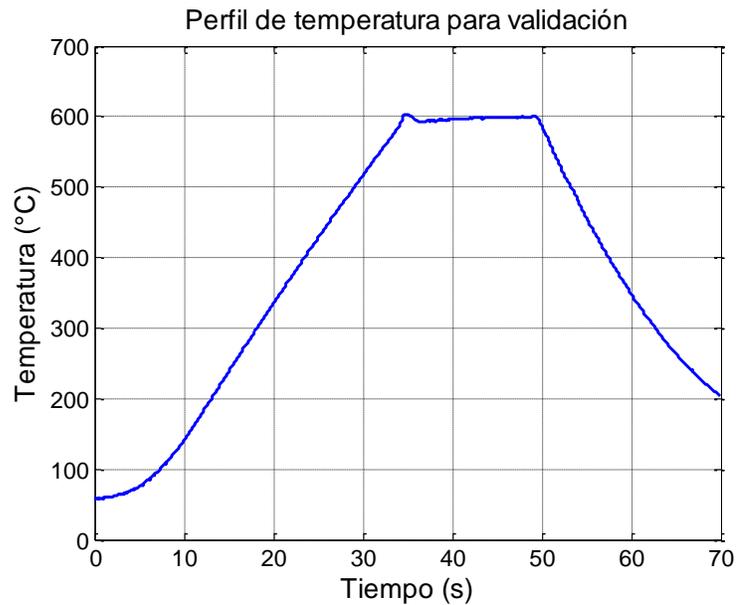
El perfil de temperatura se genera a partir de la toma de un grupo de píxeles en dirección transversal, ya que se supone que en dirección longitudinal la temperatura no varía. De manera análoga a una matriz de elementos, solo se escogerán los elementos de una sola columna de la matriz que en este caso son píxeles.

Figura 40: Filtrado de una imagen termo gráfica

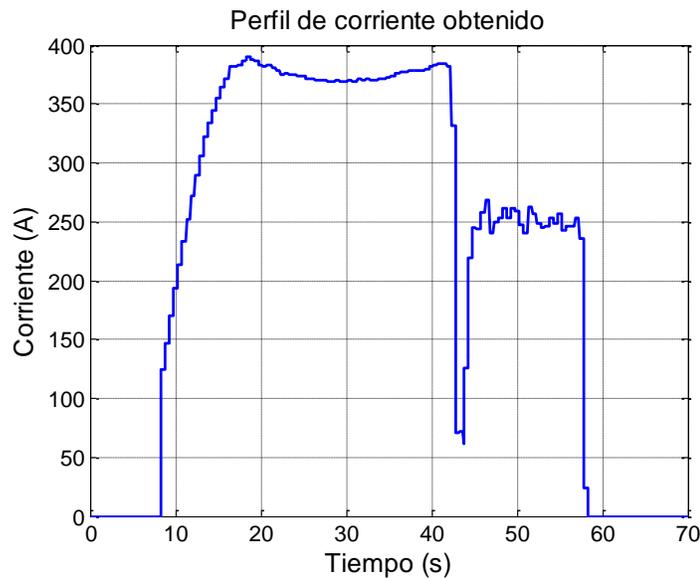


4.3.3 Validación del modelo mediante datos experimentales

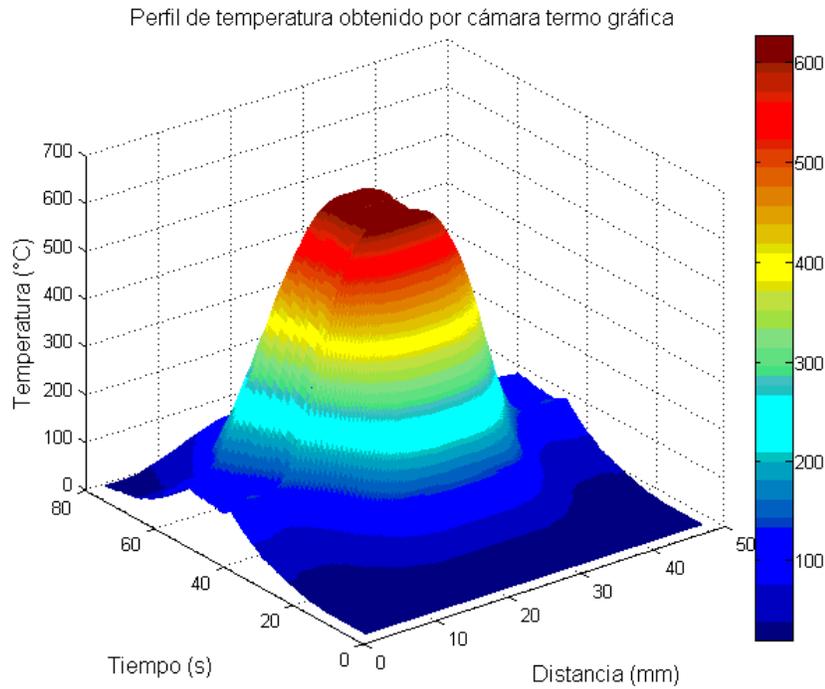
Para la validación del modelo propuesto se realizó un experimento a una velocidad baja de calentamiento de 20 °C/s hasta los 600 °C con un tiempo de sostenimiento de 15 segundos. En la **Figura 41** se presenta el perfil obtenido por el sensor de temperatura, donde se aprecia la etapa de calentamiento, sostenimiento y posteriormente enfriamiento.

Figura 41: Perfil de temperatura experimental (Pirómetro)

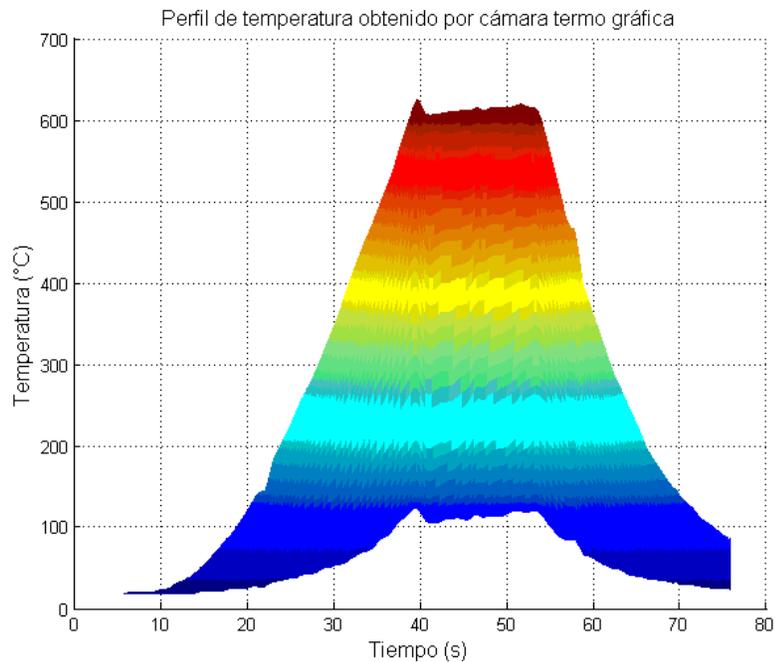
Junto a este perfil de calentamiento, también se obtuvo el perfil de corriente utilizado, **Figura 42**. Estos datos fueron interpolados punto a punto e ingresados al modelo por lo que no fue necesario una linealización.

Figura 42: Perfil de corriente experimental

De acuerdo con este experimento y al procedimiento anterior, se pudo obtener el perfil térmico de la **Figura 43**. Este perfil representa la evolución de la temperatura tanto en el dominio espacial como en el dominio temporal en ejes independientes.

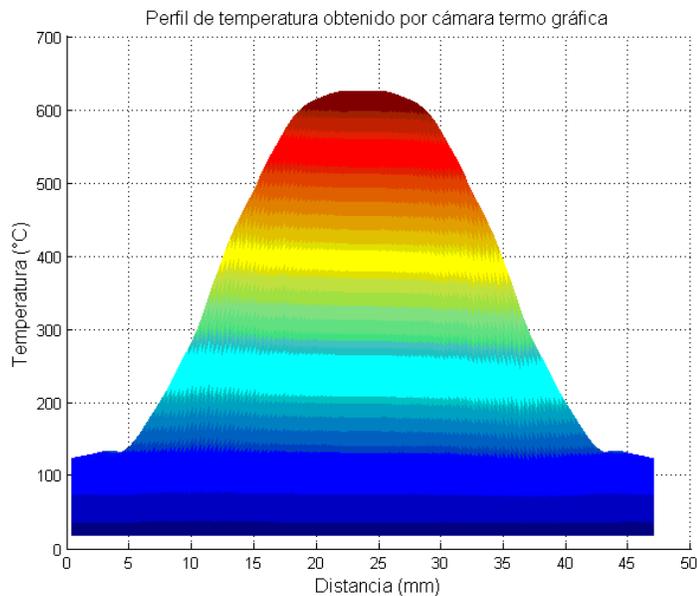
Figura 43: Perfil térmico obtenido por cámara termo gráfica (3D)

En la **Figura 44** se presenta la evolución de la temperatura en el tiempo. De manera similar, en la **Figura 45** se presentará la misma evolución pero en el espacio.

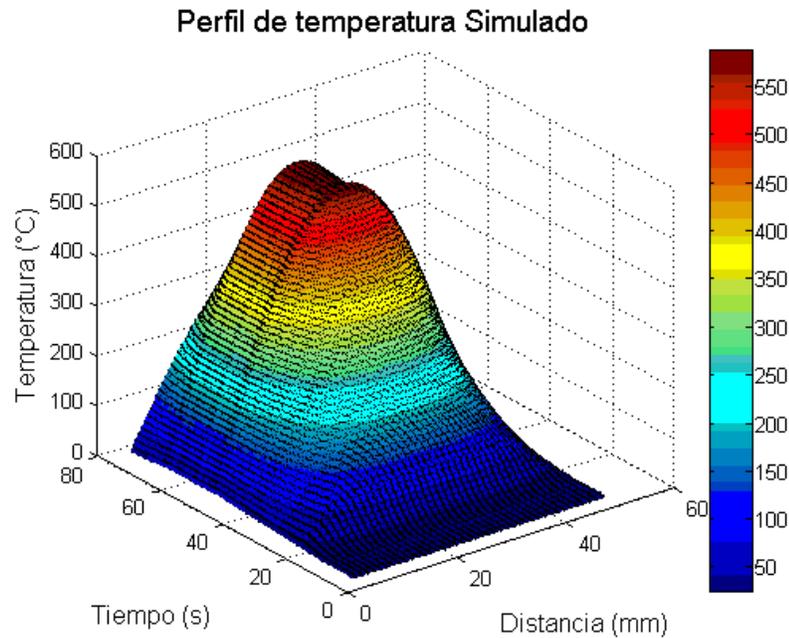
Figura 44: Perfil de temperatura obtenido por cámara termo gráfica (T vs t)

De la **Figura 44** es posible apreciar la velocidad de calentamiento y el sostenimiento de la temperatura, los cuales concuerdan con el perfil de temperatura obtenido por el pirómetro. Así mismo en la **Figura 45**, se deduce la uniformidad de calentamiento en la lámina, la cual se reduce a medida que aumenta la temperatura. En alrededor de 1 cm se garantiza la zona de uniformidad en todo el rango de operación, la cual se presenta en el centro de la lámina. De nuevo hay que mencionar que la velocidad de calentamiento del experimento es baja ($20\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) y afecta directamente la uniformidad de la lámina en el calentamiento.

Figura 45: Perfil de temperatura obtenido por cámara termo gráfica (T vs x)



En la **Figura 46** se presentan los resultados de la simulación de manera tridimensional. Si bien solo se simuló la mitad de la lámina asumiendo simetría, el perfil se presenta completo con los mismos datos simulados formando un espejo.

Figura 46: Perfil simulado para validación

También se presenta en modo comparación el perfil simulado y el perfil obtenido experimentalmente (**Figura 47** y **Figura 48**). Se observa un desfase en el tiempo, lo cual es causado en la sincronización de los dispositivos al momento de registrar debido a un accionamiento manual.

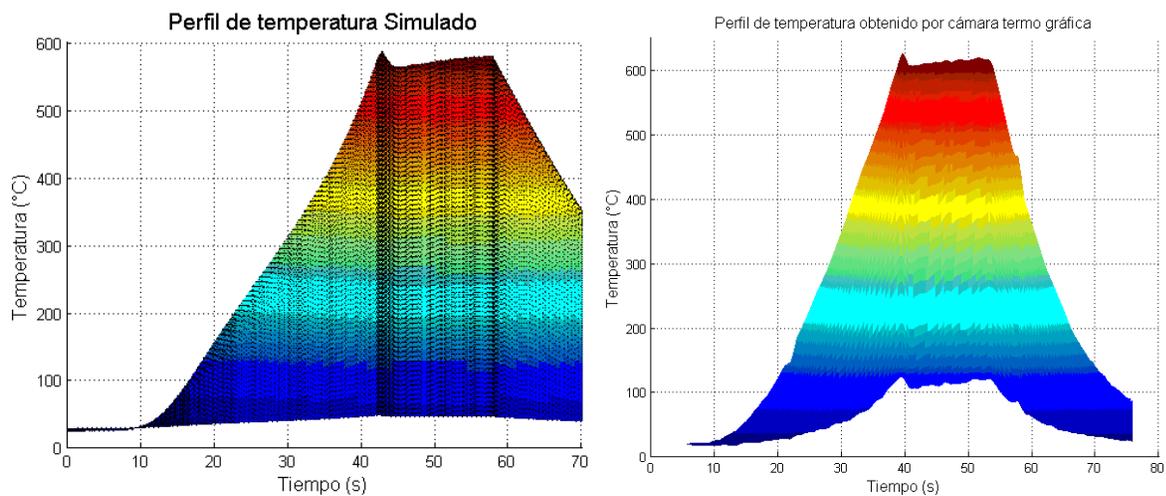
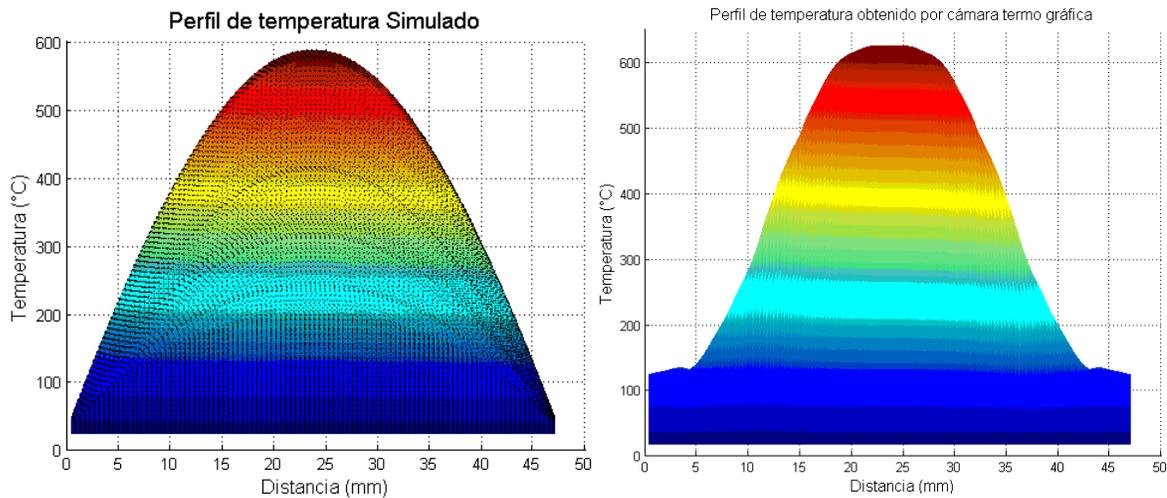
Figura 47: Comparación de perfiles (Temperatura vs tiempo)

Figura 48: Comparación de perfiles (Temperatura vs espacio)

Otro aspecto importante es el desfase en la temperatura máxima de 30 °C más o menos. Aunque la dinámica está bien ajustada, el desfase en la temperatura máxima puede ser atribuido a varios factores. El primero es una fina diferencia en las dimensiones de la lámina a modelar, especialmente el espesor o calibre. El segundo puede ser debido a las pérdidas de calor modeladas en el nodo final que no se ajustan a la situación real. El tercero puede ser una diferencia respecto a la corriente registrada ya que unos cuantos amperios, pueden hacer una gran diferencia. Otro factor importante es la calibración de la cámara termográfica. Al tener un rango espectral similar al del pirómetro, se utilizó la misma curva en el momento de cuantificar la información de las imágenes térmicas. Es posible que estos errores sean debido a esa cuantificación, por no disponer de una curva de calibración para la cámara térmica.

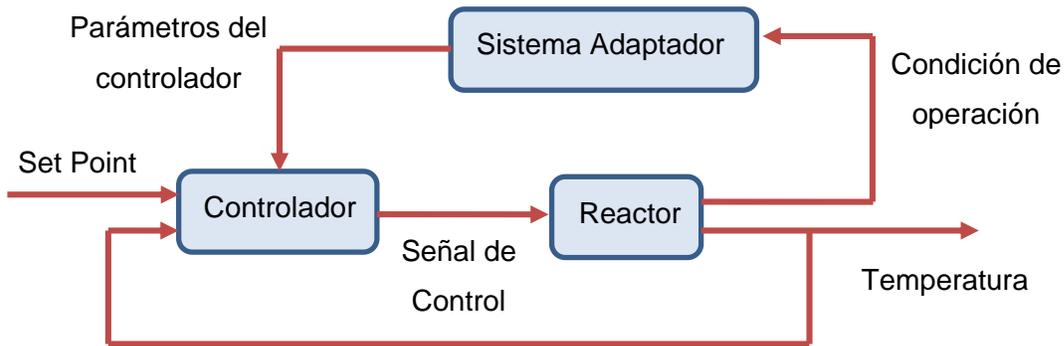
4.4 Control de calentamiento

El control de calentamiento en la lámina, debe satisfacer la velocidad de calentamiento y el sostenimiento de la temperatura final. Para lograr estos dos objetivos, se planteó la idea de programar un controlador PID adaptable donde los parámetros del control PID cambian de acuerdo al objetivo de control (Velocidad y sostenimiento).

En la **Figura 49** se ilustra el diagrama de bloques con la idea planteada. En este caso, el sistema adaptador modifica los parámetros proporcional, integral y derivativo (P, I, D)

cuando la lámina, después de mantener la velocidad deseada, alcanza la temperatura deseada y se quiere mantener la temperatura cierto tiempo.

Figura 49: Diagrama de bloques del controlador adaptable⁴



De acuerdo a esto, es posible mencionar varias reglas de adaptación de acuerdo a las condiciones de operación (Velocidad de calentamiento y sostenimiento de la temperatura) que son:

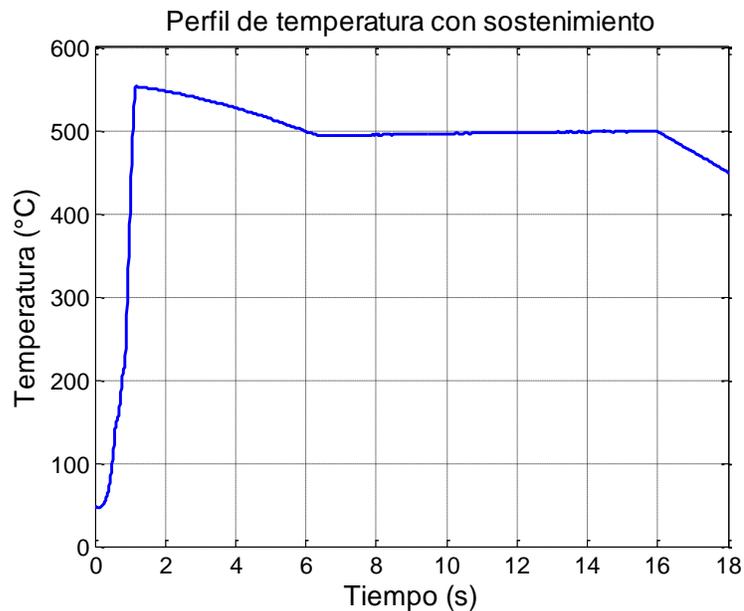
- **Tiempo de muestreo:** El tiempo de muestreo es el intervalo en el cual se ejecuta el algoritmo de control. Aunque generalmente es un tiempo fijo, este puede variar si se considera la velocidad de calentamiento ya que a mayores velocidades, un tiempo de muestreo pequeño puede mejorar el control; sin embargo para velocidades bajas de calentamiento, un tiempo de muestreo pequeño aumenta la carga en el procesamiento y en el sistema con datos prácticamente iguales.
- **Condición de operación:** Como ya se había mencionado es necesario cambiar los parámetros del controlador cuando se pasa de controlar la velocidad de calentamiento a sostener una temperatura. Desde un punto de vista práctico, son dos controladores totalmente distintos. El sistema adaptador ajusta los parámetros del controlador cuando la temperatura alcanza un valor determinado, el cuál es la temperatura deseada menos un 10% la velocidad de calentamiento.
- **Condiciones de calentamiento variables:** Como se planteó en el modelo propuesto, las condiciones de la lámina varían cuando la temperatura aumenta.

⁴ Adaptado de (Astrom, Wittenmark, & Engineering, 2008)”

Una de esas variables es la resistividad de la lámina, la cual hace parte de la generación de calor y otra la emisividad que influye directamente en la medición. Es por este motivo que se hace necesario modificar los parámetros del controlador a medida que aumenta la temperatura.

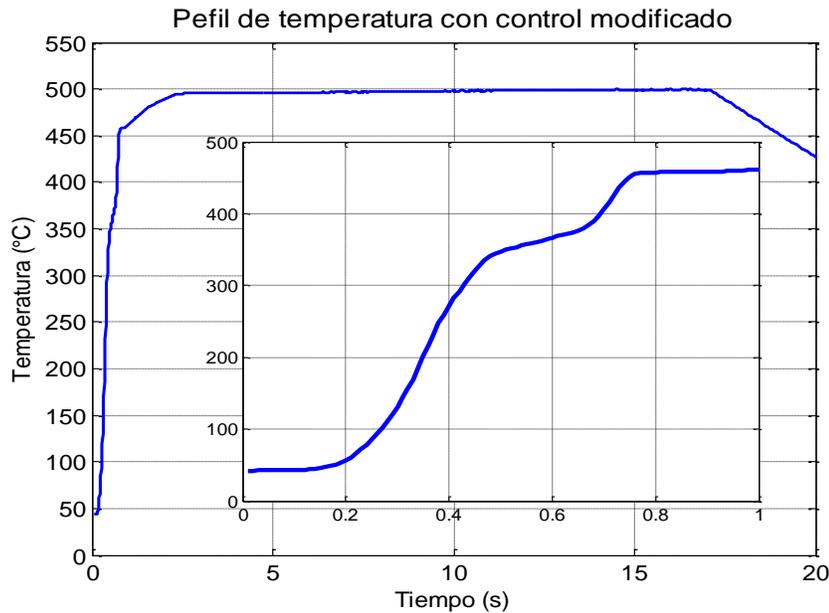
De igual forma también se pueden implementar algunas reglas heurísticas para mitigar sobre impulsos del control mismo. En la **Figura 50** se presenta un perfil de temperatura con sostenimiento de temperatura. Este control solo incluye el cambio de parámetros cuando se pasa de control de calentamiento a control de temperatura. Este perfil fue realizado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un sostenimiento de 15 segundos. Es evidente el sobre impulso de casi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido al cambio de parámetros justo cuando la temperatura alcanzó los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La razón principal de este sobre impulso fue causa del acumulador del componente integral del algoritmo PID, por lo que la solución más lógica es reiniciarlo. Así mismo se incluyeron otras reglas para realizar un cambio más suave en los parámetros del controlador al momento de reiniciar el acumulador. Estas reglas implican realizar un control de calentamiento variable antes de que la temperatura alcance el valor deseado.

Figura 50: Perfil de temperatura control clásico

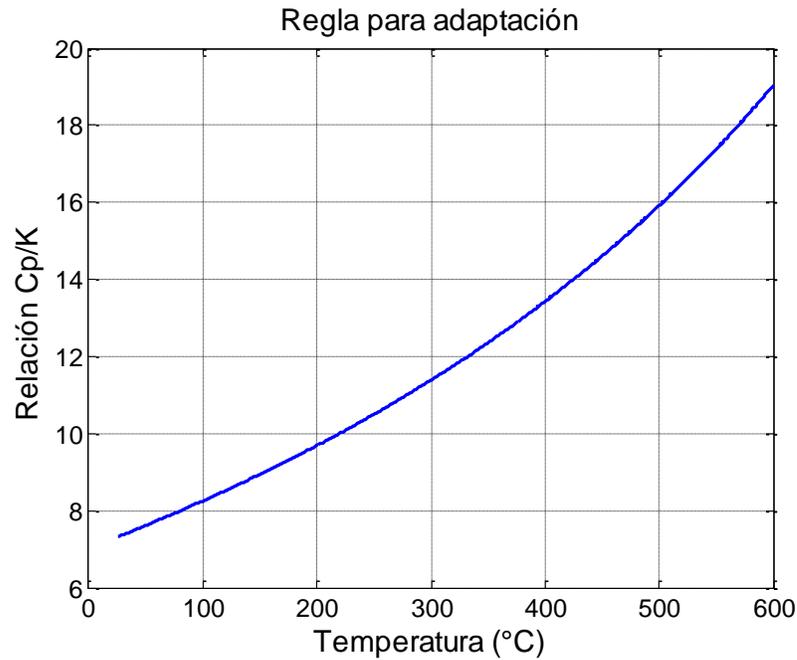


Los resultados de estas modificaciones se aprecian en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Aunque mejora mucho el control de temperatura (no hay sobre impulsos), la velocidad de calentamiento efectiva tiende a disminuir. De hecho una ampliación de la primera etapa de calentamiento muestra un irregular perfil alrededor de los 350 °C.

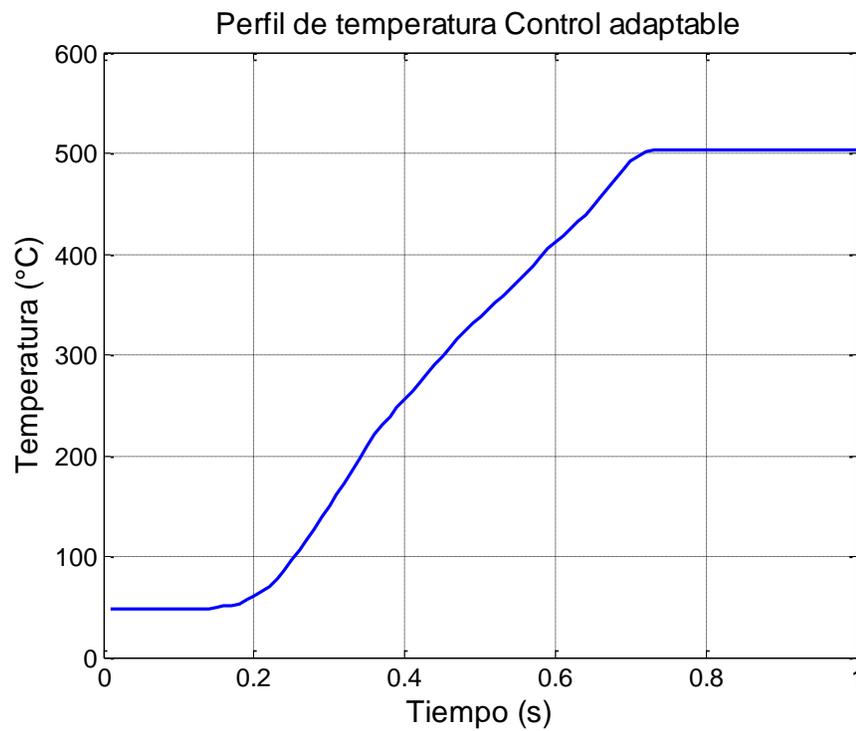
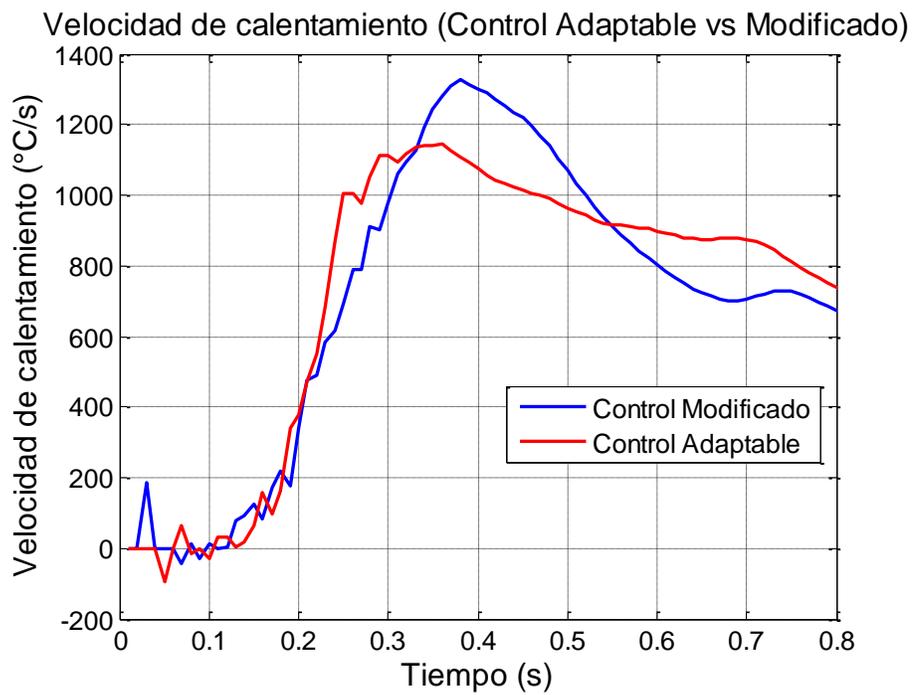
Figura 51: Perfil de temperatura con control modificado



Si consideramos las condiciones de la lámina que dependen de la temperatura, es necesario aumentar el perfil de corriente para compensar y controlar el calentamiento. Es por este motivo que es necesario modificar los parámetros del controlador a medida que aumenta la temperatura. En este punto se utilizará la información del modelo de calentamiento de la lámina, específicamente de los parámetros que dependen de la temperatura (Conductividad térmica y Capacidad calorífica). Una forma de adaptar el control es mediante la relación " Cp/k ". En la **Figura 52** se aprecia cómo varía la relación de adaptación respecto a la temperatura.

Figura 52: Regla de adaptación vs Temperatura

Mediante un ajuste con un polinomio de grado 2, se puede incluir esta regla al componente integral del algoritmo PID. Los resultados pueden apreciarse en la **Figura 53**. Para apreciar mejor la diferencia del controlador adaptable, se calcula la velocidad de calentamiento efectiva que se aprecia en la **Figura 54**. A primera vista la velocidad de calentamiento para el control modificado o sin adaptar, sufre un incremento considerable que el controlador no es capaz de regular a la velocidad deseada. Esto se puede decir ya que la velocidad de calentamiento cae hasta los 700 °C/s. Por su parte el controlador adaptable presenta un comportamiento similar, sin embargo el perfil no es tan considerado como el anterior y cuya velocidad final llega a 900 °C/s

Figura 53: Perfil de temperatura Control Adaptable**Figura 54:** Comparación de la velocidad de calentamiento

5. Experimentación

Una vez desarrollado y controlado el equipo experimental, el siguiente paso es realizar la campaña experimental con la biomasa seleccionada. En este capítulo se describirán los pasos para realizar la experimentación incluyendo los métodos analíticos.

5.1 Materiales y metodología

En este apartado se describirá brevemente la metodología realizada en esta investigación.

5.1.1 Caracterización de la biomasa

La caracterización de la biomasa es posible realizarla desde un enfoque micro en la composición así. De acuerdo al trabajo de Marrugo (Marrugo, 2015), la caracterización para esta biomasa corresponde a los siguientes análisis:

- **Análisis próximo:** Este análisis busca determinar los porcentajes composicionales de carbono fijo (ASTM D3172), material volátil (ASTM D3175-11), humedad (ASTM D3173-11) y cenizas (ASTM D3174-12). Esta caracterización se realizó en el Laboratorio de Caracterización de Carbones de la Facultad de Minas
- **Análisis elemental o último:** Este análisis determina el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de una muestra determinada. Este análisis fue realizado en un analizador elemental “**EXETER CE-440**” bajo la norma ASTM D4239-14, ubicado en el Laboratorio Ciencias de la Energía de la Facultad de Minas.
- **Contenido de material lignocelulósico:** Como su nombre lo indica determina la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina del material a analizar. Este análisis se realizó en el Laboratorio de Biotecnología de la Universidad de Antioquia mediante la norma NREL/TP-510-42618.

- **Análisis químico de cenizas:** Este análisis determina los minerales presentes en las cenizas como óxidos. Específicamente se identifican SiO_2 , K_2O , P_2O_5 , CaO , Fe_2O_3 , MgO entre otros. Este análisis se realizó con un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, Thermo Optim'X, en el Laboratorio de Fundición de la Universidad de Antioquia.
- **Análisis FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy):** El objetivo de este análisis es determinar los principales grupos funcionales de la biomasa asociados a sus componentes. Este análisis fue realizado en un equipo Perkin Elmer Spectrum Two, del grupo QUIREMA (Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente) de la universidad de Antioquia

5.1.2 Procesamiento mediante lavado de la biomasa

Este procesamiento busca reducir la mayor cantidad de minerales en la cascarilla de arroz ya que poseen efecto catalítico sobre los productos de la pirólisis. Para lograr este objetivo se empleó el método utilizado por Stefanidis et al (Stefanidis et al., 2015). Básicamente el proceso consta de una agitación controlada de la biomasa en una solución ácida y otra en una solución acuosa.

Para el lavado en solución acuosa, se mezcló 20 g de biomasa con 380 ml de agua destilada y mediante un agitador magnético, la solución se agitó durante 48 horas. Posteriormente se retira la mayor cantidad de agua por decantación mediante una centrífuga y el resto, se filtró al vacío usando un embudo Büchner con un papel filtro de celulosa con una capacidad de retención de 2.5 μm . Sin embargo es posible mejorar los resultados teniendo como variable la temperatura (Stefanidis et al., 2015).

Por su parte para el lavado en solución ácida, se mezcló 20 g de biomasa en 380 ml de solución de agua destilada y ácido clorhídrico (HCL) al 1% para luego ser agitado en un agitador magnético. A diferencia del lavado acuoso, la duración del método ácido fue de 4 horas de agitación a temperatura constante. Una vez finalizada la agitación, la biomasa se lavó 5 veces con agua destilada para retirar el componente ácido y luego ser filtrada.

Para verificar que no hubo alteración de la materia orgánica, las muestras se analizan mediante FTIR modo ATR observando ligeras diferencias en la adsorción de los grupos funcionales, particularmente en lo que corresponde a las longitudes de ondas de adsorción

de los minerales. Adicionalmente mediante análisis próximo en una balanza termogravimétrica, se determinó el contenido mineral resultante.

5.1.3 Plan de trabajo experimental

Para alcanzar los objetivos propuestos, se realizó por triplicado el siguiente plan de trabajo experimental en la cual se tenían las siguientes condiciones:

- **Velocidad de calentamiento:** Se analizaron 3 velocidades de calentamiento que fueron 20, 100, 1000 °C/s.
- **Temperatura final:** Para cada una de las velocidades de calentamiento, la temperatura de pirólisis alcanzaba 300, 400, 500 y 600 °C. Una vez la temperatura en la lámina alcance la temperatura deseada, el control termina el calentamiento de modo que no permite sostener la temperatura.
- **Material:** Para observar los efectos de los minerales en los productos de la pirólisis, se ejecutó el mismo procedimiento para la cascarilla de arroz sin tratar y la cascarilla de arroz lavada con ácido.
- **Presión:** Tanto la velocidad de calentamiento como la temperatura final de los experimentos fueron realizados a presión de vacío (160 mbar absoluto). A su vez se realizaron a una velocidad de calentamiento de 1000 °C/s y una temperatura final de 500 °C para el material lavado, una presión de 640 mbar absolutos y a otra presión de 1200 mbar absolutos.

5.1.4 Preparación de la muestra

Debido a que la medición de la temperatura se realiza sobre la lámina, no es posible que la muestra de cascarilla se sostenga encima de la lámina. Debido a esto es necesario utilizar una impregnación de la muestra sobre la lámina. Para lograr esto, se prepara una mezcla con 1 gramo de muestra y entre 5 y 6 gramos de agua destilada. Por medio de un pincel se transfiere la mezcla a la lámina donde el perfil de la temperatura sea lo más uniforme posible. Por último se utiliza una balanza halógena **“METTLER TOLEDO HB34”** a una temperatura de 80 °C para eliminar el agua de la mezcla. Como resultado queda la biomasa seca adherida firmemente a la lámina de acero. Aunque es muy difícil impregnar la misma cantidad de muestra, esta oscilaba entre los 15 y 20 mg.

5.1.5 Procedimiento experimental

Una vez establecido el plan de trabajo experimental, se presenta a continuación el procedimiento utilizado para todas las pruebas. Todas las medidas de peso se realizaron en una balanza analítica de 6 cifras "**METTLER TOLEDO XS205DU**".

1. Se pesa la lámina precalentada para tener una referencia o blanco.
2. Se impregna la mezcla de cascarilla en agua en la balanza halógena a 80 °C.
3. Se pesa nuevamente la lámina precalentada con la cascarilla impregnada.
4. Por diferencia de pesos entre el punto 1 y el punto 3, se conoce el peso total de muestra a pirolizar.
5. Para la recolección de los líquidos se utilizan unos cubre objetos que se ponen sobre el condensador, por lo que se pesan igual que la lámina.
6. Se procede a montar la lámina en el sistema de electrodos del reactor, con la muestra mirando hacia el condensador y se sella con la tapa.
7. Se purga el reactor con un flujo de nitrógeno a 5 l/min por 2 minutos
8. Una vez terminada la purga, se realiza el vacío hasta alcanzar la presión deseada.
9. Se baja la temperatura del condensador entre -15 y -30 °C mediante un flujo de CO₂ comprimido.
10. Se configuran las condiciones deseadas (velocidad y temperatura) y se procede con el calentamiento.
11. Finalizado el calentamiento, se presuriza el reactor con nitrógeno para eliminar la presión de vacío hasta alcanzar 17 psi absolutos.
12. Mediante bolsas *tedlar* se muestrean los gases producidos para ser analizados registrando la presión y temperatura del gas en el reactor.
13. Para evitar condensar agua sobre el bioaceite producido, se espera que el condensador alcance temperatura ambiente y se abre el reactor.
14. Por último se pesa nuevamente la lámina con el biochar para luego cuantificar el rendimiento de los productos sólidos por diferencia. Similarmente se pesa el cubre objetos para cuantificar el producto líquido obtenido.

5.2 Métodos analíticos

Cada uno de los productos globales (biochar, bioaceite y gases permanentes) se analizaron con técnicas analíticas de acuerdo a:

5.2.1 Gases Permanentes

Para el análisis de los gases, el gas contenido en una bolsa *tedlar* de 200 m fue analizado en un cromatógrafo de gases “*Agilent 3000 μ -GC*” con dos canales independientes y con detector TCD (Conductividad térmica). En el primer canal se analizan la composición para el hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y monóxido de carbono (CO) con una columna micro capilar “*CP-Molsieve 5Å*”. Por su parte en el segundo canal, solo se analiza el dióxido de carbono (CO₂) mediante una columna micro capilar “*PLOT U*”. En la **Tabla 7** se resumen las propiedades del método de cromatografía utilizado

Tabla 7: Método del cromatógrafo de fases

	Canal A	Canal B
Columna	Molsieve 5Å	Plot U
Gas de arrastre	Argón (5,0)	Helio (5,0)
Presión	20 Psi	20 Psi
Temperatura Columna	50 °C	50 °C
Tiempo de succión	500 ms	500 ms
Temperatura inyector	50 °C	50 °C

Para calcular el rendimiento total del gas producido se utiliza la siguiente ecuación (Hoekstra, van Swaaij, et al., 2012; J. Montoya, Pecha, Roman, Janna, & Garcia-Perez, 2017):

$$R_{\text{Gas}} \left(\% \frac{w}{w} \right) = 100 \sum_{i=\text{CO,CH}_4,\text{CO}_2,\text{H}_2}^{n=4} \frac{(P_D - P_A) \frac{V_R}{RT_G} M w_i \left(\frac{\% \text{mol}_i}{100} \right)}{m_B}$$

Donde P_D es la presión después del experimento justo antes de ser muestreado en la bolsa, P_A es la presión antes del experimento es decir, la presión de vacío; V_R es el volumen del reactor, aproximadamente 897 ml, T_G es la temperatura del gas justo antes de ser

muestreado en la bolsa y m_B es la masa inicial de cascarilla impregnada en la lámina; Por su parte M_{wi} y mol_i es el peso molecular de cada especie y la concentración molar de cada especie (CO, CH_4, CO_2 y H_2) respectivamente. Los análisis se realizaron en base libre de nitrógeno por ser el gas diluyente. Para los demás compuestos, la calibración se realizó con tres diluciones con un estándar cuya composición se muestra en la **Tabla 8**. Mediante una interpolación lineal es posible calcular las concentraciones de los experimentos.

Tabla 8: Dilución del estándar para el cromatógrafo de gases

Componente	Estándar	Dilución 1	Dilución 2	Dilución 3
CH₄	2,5 %	209 ppm	250 ppm	313 ppm
CO₂	5 %	417 ppm	500 ppm	625 ppm
H₂	5 %	417 ppm	500 ppm	625 ppm
CO	5%	417 ppm	500 ppm	625 ppm

5.2.2 Biochar

Respecto al producto sólido se calculó el rendimiento como una relación entre el producto final (char) y la masa inicial de cascarilla. También fue posible seguir la evolución de carbono, hidrógeno, nitrógeno etc., mediante un análisis elemental.

5.2.3 Bioaceite

Por su parte, los productos líquidos fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS). El equipo utilizado fue un espectrómetro “*Shimadzu QP2010 Plus*” con una columna “*RESTEK Rtx-5Sil MS*” (30m X 0.25mm X 0.25 μ m). En la **Tabla 9** se describe el método de cromatografía utilizado.

Una vez obtenido el bioaceite en los cubre objetos, se sumergen en un peso conocido de metanol el cual es utilizado como solvente. Luego mediante jeringas de 3ml se transporta la solución a un vial de 2 ml para ser analizado en el GC/MS. Conociendo el peso del metanol y del bioaceite en el cubreobjetos se calcula la concentración de las especies identificadas. Debido a que es muy difícil recolectar todo el bioaceite, ya que parte de este se condensa en las paredes, el rendimiento global se calcula por diferencia del producto sólido y gases con la masa inicial de cascarilla.

Tabla 9: Método GC/MS

	Tasa (°C/min)	Temperatura (°C)	“ <i> Holding Time </i> ” (min)
Rampa de calentamiento de la columna	0	50	1
	10	250	0
	20	300	36,5
Temperatura de inyección	300 °C		
Modo de inyección	Split		
Relación de Split	10		
Control de flujo	Lineal		
Presión	17,1 psi		
Gas de arrastre	Helio (5.0)		
Flujo en la columna	2 ml/min		
Temperatura fuente de iones	220 °C		
Temperatura de la interface	330 °C		
Método ionización	Ionización electrónica		
Voltaje	70 eV		

5.3 Resultados

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en el reactor desarrollado. Incluyen resultados de la caracterización de la materia original así como los productos obtenidos.

5.3.1 Caracterización de la cascarilla de arroz

Debido a que en este trabajo se utiliza la misma cascarilla de arroz del trabajo de Marrugo (Marrugo, 2015), se pueden resumir los siguientes resultados en la **Tabla 10**. La principal característica de esta biomasa según la **Tabla 10**, es el alto contenido de cenizas (casi 20%) cuyo principal componente es el óxido de sílice (83%). Sin embargo también cuenta con varios óxidos metálicos donde se ha demostrado el efecto catalítico que tiene sobre los productos de la pirólisis (Beliy & Udoratina, 2014; Brown & Shanks, 2009; Collard & Blin, 2014; David, Perez, Rodriguez Justo, & Garcia-Perez, 2017; Jiang et al., 2015; Oudenhoven, Westerhof, Aldenkamp, Brilman, & Kersten, 2013; Zhou, Garcia-Perez, Pecha, McDonald, & Westerhof, 2014).

Tabla 10: Caracterización de la biomasa

Análisis elemental (wt. %)	
Carbono (C)	33.87
Hidrógeno (H)	4.57
Nitrógeno (N)	0.84
Oxígeno (O)	41.28
Azufre (S)	0.11
Análisis próximo (wt. %)	
Humedad	6.92
Cenizas	19.33
Material volátil	55.85
Carbono fijo	17.9
Contenido lignocelulósico (wt. %daf⁵)	
Hemicelulosa	24.5
Celulosa	39.65
Lignina	35.84
Caracterización química de cenizas (wt. %)	
SiO ₂	83.76
K ₂ O	6.01
P ₂ O ₅	4.4
CaO	2.52
Fe ₂ O ₃	1.11
MgO	0.81
Otros	1.4

Esta caracterización concuerda con otras investigaciones que usaron cascarilla de arroz. Igualmente se puede observar un alto contenido volátil (> 50 %) la cual es una característica importante de las biomásas. Lo más importante de esta biomasa son los minerales y la proporción presente que afectará los productos finales de la pirólisis. Los

⁵ En base libre de humedad y cenizas.

óxidos de calcio, potasio y fósforo juegan un papel importante en temas de reacción catalítica. Por ejemplo Chang et al. (Chang et al., 2015), observaron la influencia de distintas concentraciones de KCl en los componentes de la biomasa individual y mezcladamente en una balanza TGA. Evidenció que la pérdida de masa de la celulosa decrecía a medida que aumentaba la concentración KCl mientras que la producción de celulosa activa fue inhibida. Sin embargo no observó diferencias con los otros componentes. Para el efecto del sodio Zhao & Li (Zhao & Li, 2016), observó que el rendimiento del aceite aumentaba ligeramente con la relación de catalizador (NaCl) y el rendimiento del char permanecía constante. Sin embargo las propiedades del bioaceite cambiaban con el incremento del catalizador, específicamente un incremento en los alcoholes, furanos, fenoles y anhidroazúcares. Por su parte el efecto del ácido fosfórico fue estudiado por Dobele et al. (Dobele, Rossinskaja, Telysheva, Meier, & Faix, 1999), quienes evidenciaron un aumento en las reacciones de deshidratación (agua) y una reducción en el rendimiento de anhidroazúcares.

Otra característica importante es la proporción del contenido lignocelulósico, ya que la interacción entre estos componentes afectan el rendimiento de productos, lo que hace la diferencia respecto a otras biomásas. (Marrugo, 2015)

Debido a lo anterior resulta el interés de observar el comportamiento de los productos finales por efecto de los minerales. El lavado con solución ácida (HCl) facilita la remoción de los óxidos minerales mediante una transformación a sales minerales. En la **Tabla 11** se presentan los resultados del análisis próximo para el material original, cuando se lava con agua destilada y cuando se lava con solución ácida

Tabla 11: Análisis próximo del material procesado (wt. df%)

	CA sin procesar	CA H₂O	CA HCl
Humedad	6.92	4,45	3.4
Cenizas	19.33	18.69	16.27
Material volátil	55.85	68.16	67.37
Carbono Fijo	17.9	8.7	12.96

A primera vista se observa una reducción de las cenizas del 3.3 % y del 15.8% para el lavado con agua y solución ácida respectivamente. Teniendo en cuenta que la mayor

cantidad de minerales corresponden al óxido de silicio (83.76 %) y suponiendo que su alteración es mínima por ser inerte, se puede decir que la remoción de los otros minerales fue de un 20.38 % y 97.45% para el lavado con agua y solución ácida respectivamente. Un aspecto interesante del análisis próximo es la gran reducción del carbono fijo, casi de un 50% por lo que podría parecer una alteración de la materia orgánica cuando fue lavada con agua.

Para realizar un análisis más riguroso de los minerales presentes en las cenizas y su remoción, se analizaron las 3 muestras de cenizas con un equipo de adsorción atómica **Thermo Scientific ICE 3500**. Los resultados se presentan en la **Tabla 12** para el óxido de calcio (CaO) y el óxido de magnesio (MgO) como principales catalizadores de las reacciones de la pirólisis.

Tabla 12: Análisis de adsorción atómica para las cenizas

	CA Original	CA H ₂ O	CA HCL
Óxido de calcio (% CaO)	0.62	0.46	0.30
Óxido de magnesio (% MgO)	0.89	0.22	0.10

De acuerdo al análisis de adsorción atómica, se presentan una remoción del óxido de calcio de 25,81% para la muestra lavada con agua y de 51,61% para la muestra lavada con solución ácida. Por su parte para el óxido de magnesio la remoción fue de 75,28% para el material lavado con agua y de un 88,76% para el material lavado con solución ácida.

En la **Figura 55** se presenta el espectro FTIR para la cascarilla de arroz sin procesar y para las muestras lavada con agua y lavada con solución ácida. Si se mira en cuanto a forma y posición de los picos, no hay alteración de los grupos funcionales. Sin embargo se observa un aumento del pico para las muestras lavadas respecto a la original entre los números de onda de 1091 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ aproximadamente. De hecho ahí se concentran los enlaces C-Si pertenecientes a enlaces con minerales, por lo que su aumento puede explicarse a una mayor concentración debido a la reducción de los otros minerales (Ali & Tindyala, 2015).

Por último en la **Tabla 13** se presentan el análisis elemental para las muestras de cascarilla de base libre de humedad. Se observa que tanto la muestra original como la lavada con solución ácida, no presentan gran diferencia por lo que se puede concluir que no hubo alteración considerable. Sin embargo para la muestra lavada con agua, el carbono disminuye casi un 50 % respecto a la muestra original lo que concuerda con el análisis próximo. A su vez se puede ver también como el residuo aumentó, por lo que dicha muestra resultó afectada en su estructura.

Figura 55: Espectro FTIR de la materia prima

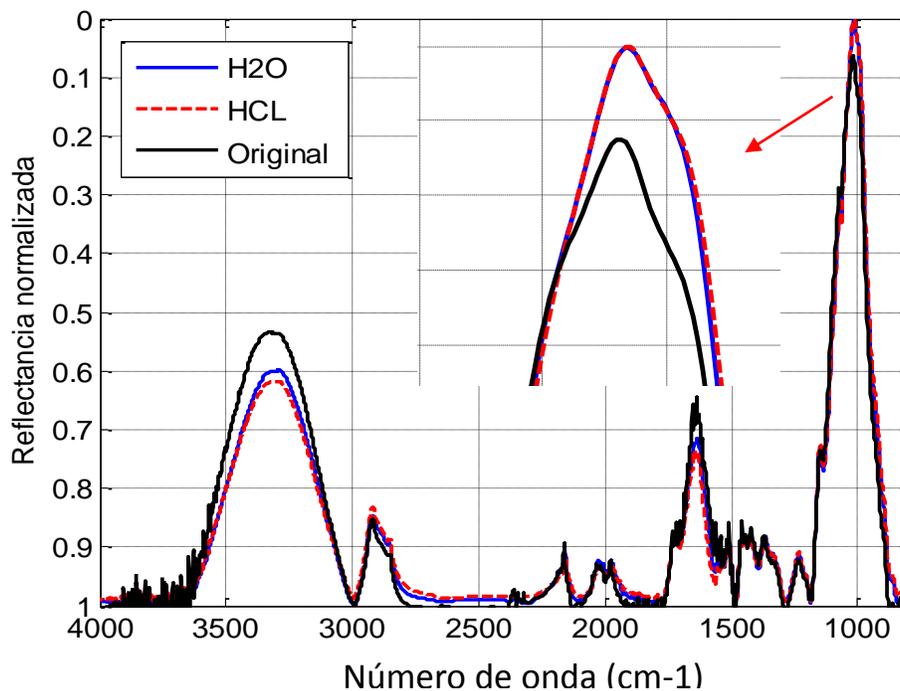


Tabla 13: Análisis elemental de las muestras de cascarilla

	CA Original	CA H ₂ O	CA HCl
Carbono (C)	34,12	17,28	37,91
Hidrógeno (H)	4,67	1,37	4,71
Nitrógeno	0,91	0	0,93
Residuo (O + S + Cenizas)	60,31	81,55	56,45

5.3.2 Impregnación de la muestra

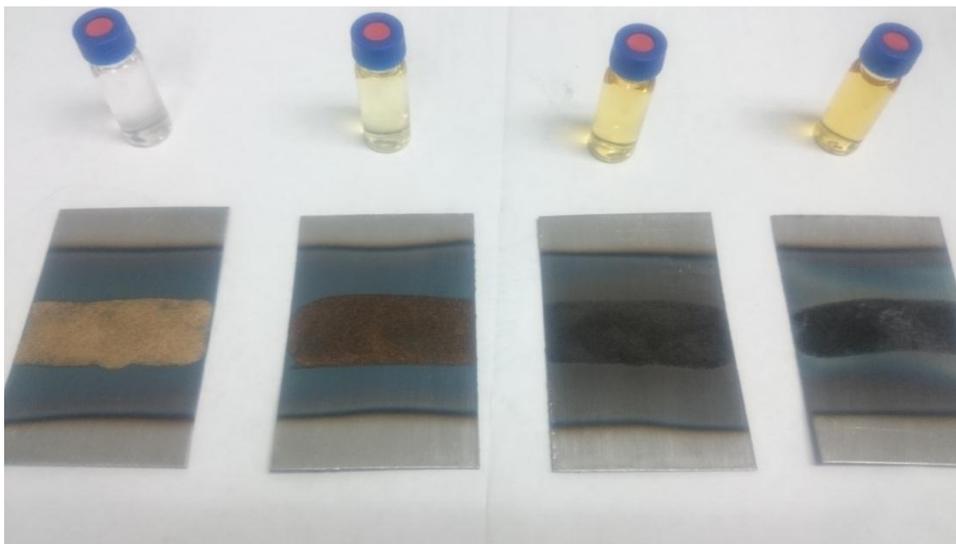
Como se mencionó anteriormente, las muestras de cascarillas son adheridas a las láminas de acero mediante una impregnación en una solución acuosa. La principal ventaja de este método es lograr una medición directa sobre la lámina mientras que los gases liberados son condensados por contacto directo. Otra ventaja es la firmeza de la muestra ante la maleabilidad del material a calentar, lo cual resalta más el uso de la lámina de acero frente a la malla utilizada en otros trabajos.

En la **Figura 56** se aprecia el resultado de la impregnación sobre la lámina de acero precalentada. Igualmente se aprecia que solo una parte alrededor del centro de la lámina es impregnada con muestra, debido a la uniformidad de temperatura en esa zona de la lámina. En la **Figura 57** se aprecia el sólido o char resultante de la pirólisis a diferentes temperaturas (300, 400, 500 y 600 °C de izquierda a derecha) así como el aceite diluido en el solvente.

Figura 56: Biomasa impregnada en la lámina.



Figura 57: Char y aceite obtenido a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C.



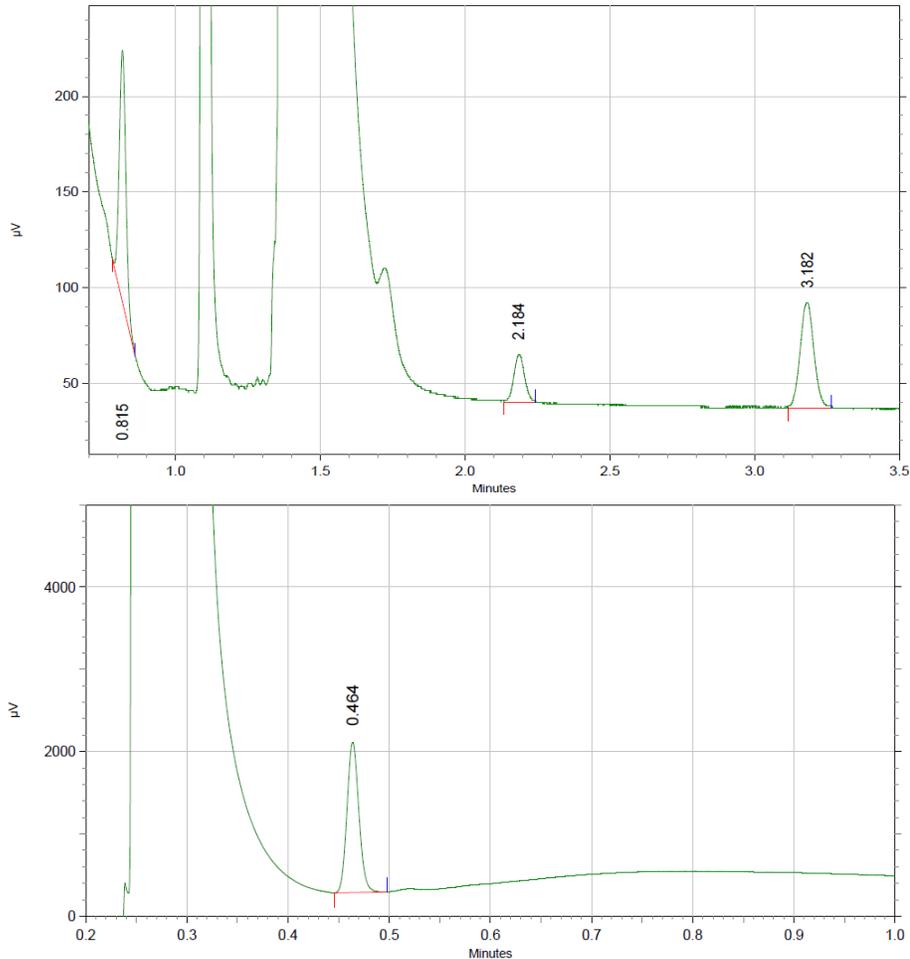
5.3.3 Análisis de gases por cromatografía

Para cada experimento se muestrearon y se cuantificaron los gases de hidrógeno (H_2), de metano (CH_4), de monóxido de carbono (CO) y de dióxido de carbono (CO_2). En la **Figura 58** se aprecia el cromatograma resultante para los gases de una muestra procesada a una velocidad de calentamiento de 1000 °C/s y una temperatura final de 500 °C. En la parte superior se observa el cromatograma para el canal A y en la parte inferior el cromatograma para el canal B. En la **Tabla 14** se aprecian los tiempos de retención para cada gas.

Tabla 14: Tiempos de retención, Cromatografía de gases

Canal	Gas	Tiempo de retención (min)
A	H_2	0,815
	CH_4	2,184
	CO	3,182
B	CO_2	0,464

Figura 58: Cromatograma de gases



5.3.4 Análisis de líquidos por GC/ MS

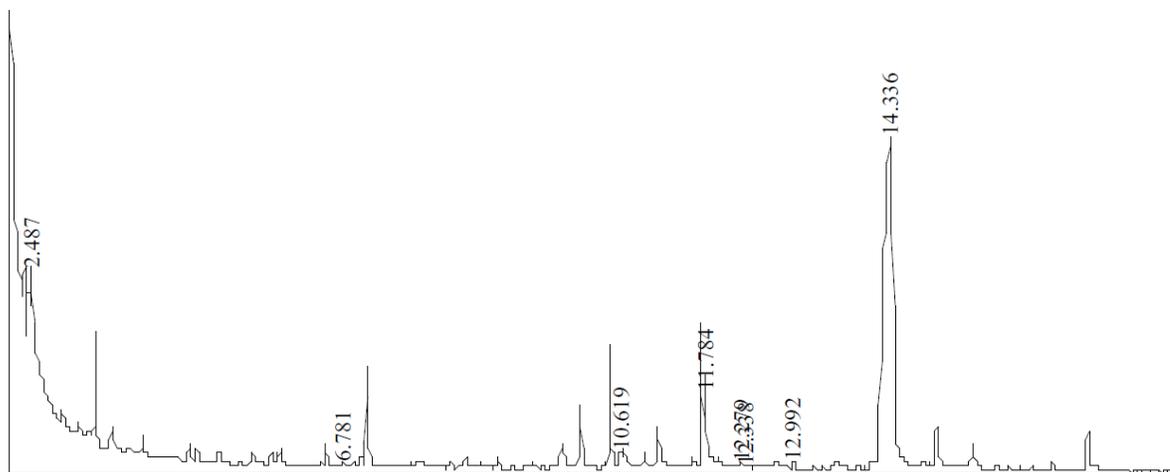
Para cada experimento se recolectó el bioaceite producido en los cubre objetos y se diluyó en metanol para completar un total de 1.5 ml de muestra aproximadamente. El primer paso fue analizar en modo **SCAN** una muestra característica o representativa para el proceso (con mayor concentración de compuestos) con el fin de explorar cuales compuestos son identificables por la base de datos de la **NIST**. Una vez terminado el análisis se identifica por compuesto, el ion base y 2 o 3 iones característicos para los cuáles se ajusta el método para que el equipo se enfoque en buscar estos iones. Este modo se denomina **SIM** donde se determina la concentración de los iones seleccionados con lo que la sensibilidad es aumentada respecto al modo **SCAN** y la cuantificación es más exacta. De hecho la cuantificación de un compuesto siempre se hace cuantificando el ion base y no el **TIC**

(Total Ion Chromatography) que es lo que muestra el modo **SCAN**. Para el caso del **levoglucosano**, el ion base es el 60 ($m/z = 60$) y los iones característicos serán el 57 y el 73. En la **Tabla 15** se muestra los compuestos identificados por el GC/MS y en la **Figura 59** se muestra el TIC para una muestra.

Tabla 15: Compuestos identificados por GC/MS

Pico	Compuesto	Tiempo (min)	Fórmula	m/z	MW(g/mol)
1	Ácido acético	2,487	$C_2H_4O_2$	43	60,052
2	Fenol	6,781	C_6H_6O	94	94,111
3	5-Hydroxymethyl-Furfural	10,619	$C_6H_6O_3$	97	126,11
4	2 Metoxy 4 Venilphenol	11,784	$C_9H_{10}O_2$	135	150,1745
5	Syringol	12,279	$C_8H_{10}O_3$	154	154,1632
6	Vanillin	12,992	$C_8H_8O_3$	151	152,1473
7	Levoglucosan	14,336	$C_6H_{10}O_5$	60	162,140

Figura 59: TIC resultado del GC/MS

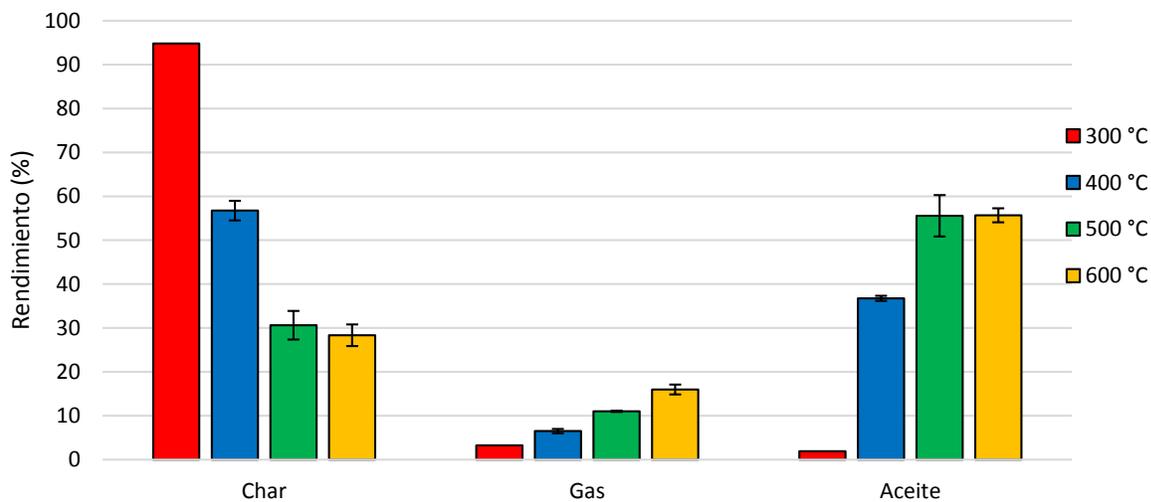


5.3.5 Efectos de las variables experimentales

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los rendimientos de los productos globales, es decir char, bioaceite y gas en la pirólisis, así como las especies individuales (levoglucosano, carbono, hidrógeno, etc.). Para esta campaña se realizaron alrededor de 60 experimentos entre triplicados y algunas veces hasta 5 experimentos por punto con el fin de reducir el error experimental.

- Efecto de la temperatura:** Para mirar el efecto que tiene la temperatura en el proceso de pirólisis, se realizaron pruebas a 300, 400, 500 y 600°C a una velocidad de calentamiento de 1000°C/s y presión de vacío. En la **Figura 60** se aprecia el comportamiento de los productos globales (char, bioaceite y gas) de la biomasa sin procesar. Como era de esperarse, el rendimiento del char disminuye casi un 50% a 400°C hasta llegar alrededor de 30% y 28% para 500 y 600°C respectivamente. Esto se debe a la descomposición casi completa de la celulosa, hemicelulosa y lignina de la cascarilla. Sin embargo se obtiene un alto rendimiento de char para una temperatura final de 600 °C respecto a otras biomazas como el bagazo de caña con un 10% aproximadamente (J. Montoya et al., 2017). La principal razón para explicar esto es el alto contenido de minerales de la cascarilla que como se mencionó anteriormente, llega a casi a un 20%. Por último se aprecia el comportamiento del bioaceite producido el cual aumenta con la temperatura y se estabiliza en un 55% para 500 y 600°C.

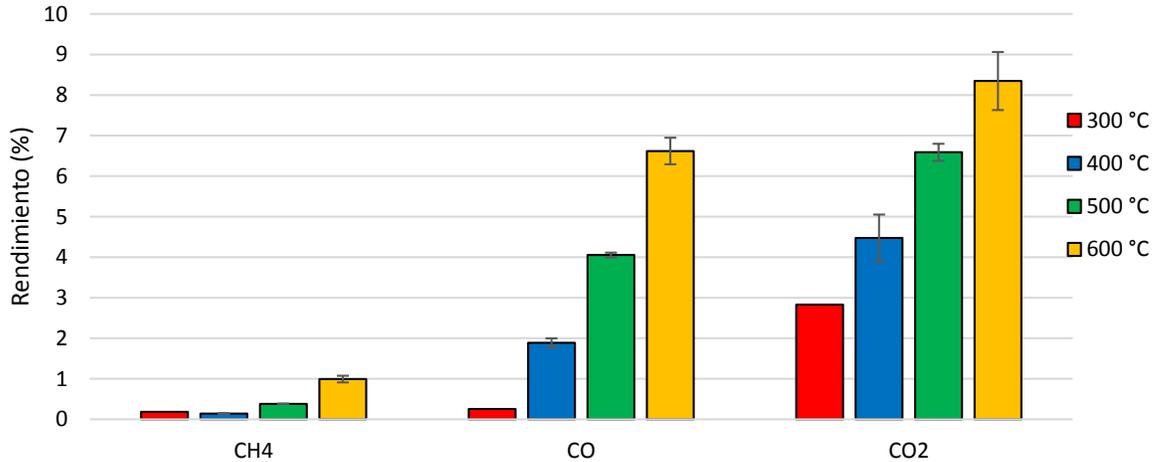
Figura 60: Efecto de la temperatura sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.



De igual forma se aprecia un incremento en la producción de gas con la temperatura llegando a un máximo de 16%. La composición de estos gases se aprecia en la **Figura 61** donde el CO₂ y el CO componen la mayor parte del gas producido. Al igual que el

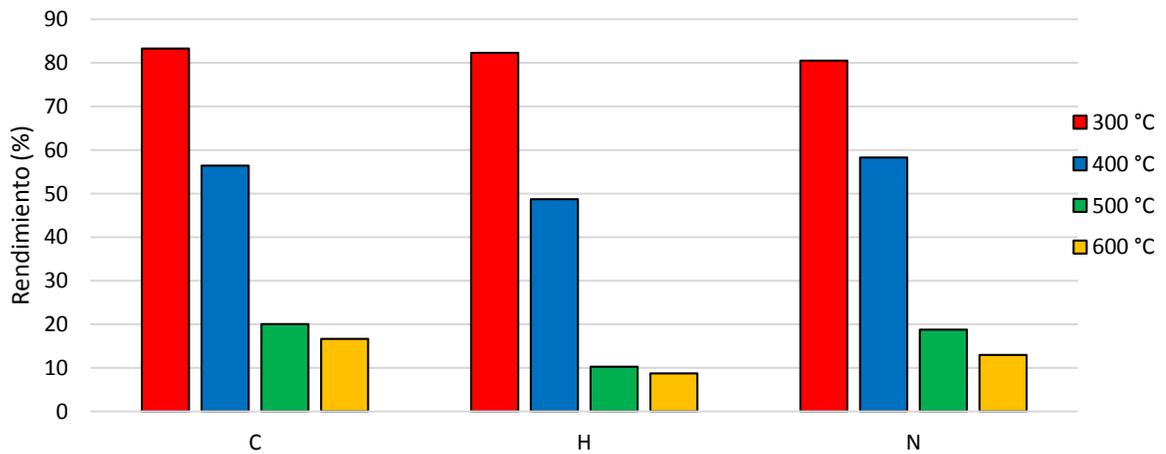
CH₄, el H₂ también hace parte del gas producido pero el rendimiento de este no supera el 0.02% por lo que no se muestra en el análisis.

Figura 61: Efecto de la temperatura sobre las especies del gas. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.



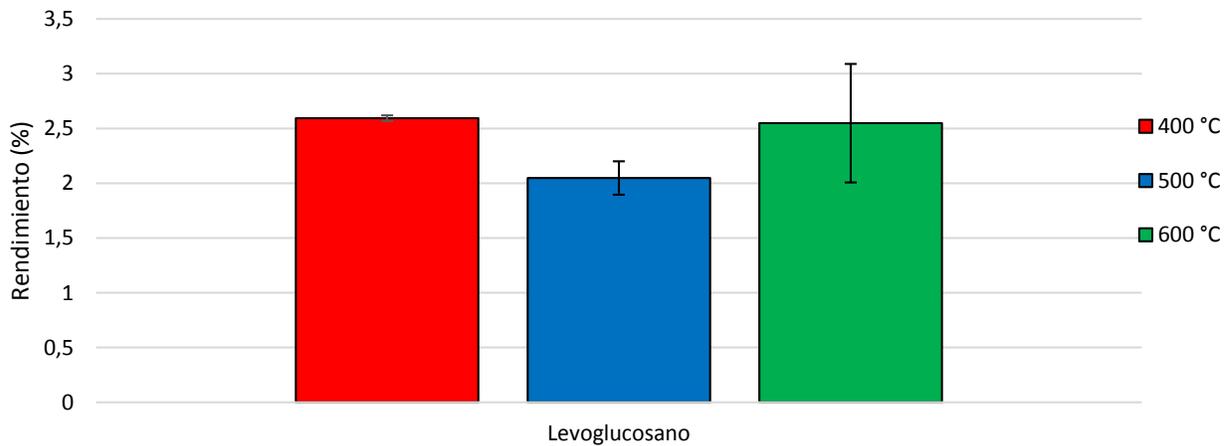
En la **Figura 62** se aprecia el rendimiento en la composición elemental del char de pirólisis donde se aprecia una reducción del carbono, hidrógeno y nitrógeno con la temperatura. Estas tendencias en el carbono e hidrógeno indican que efectivamente se realizó una desvolatilización de la cascarilla.

Figura 62: Efecto de la temperatura sobre la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.



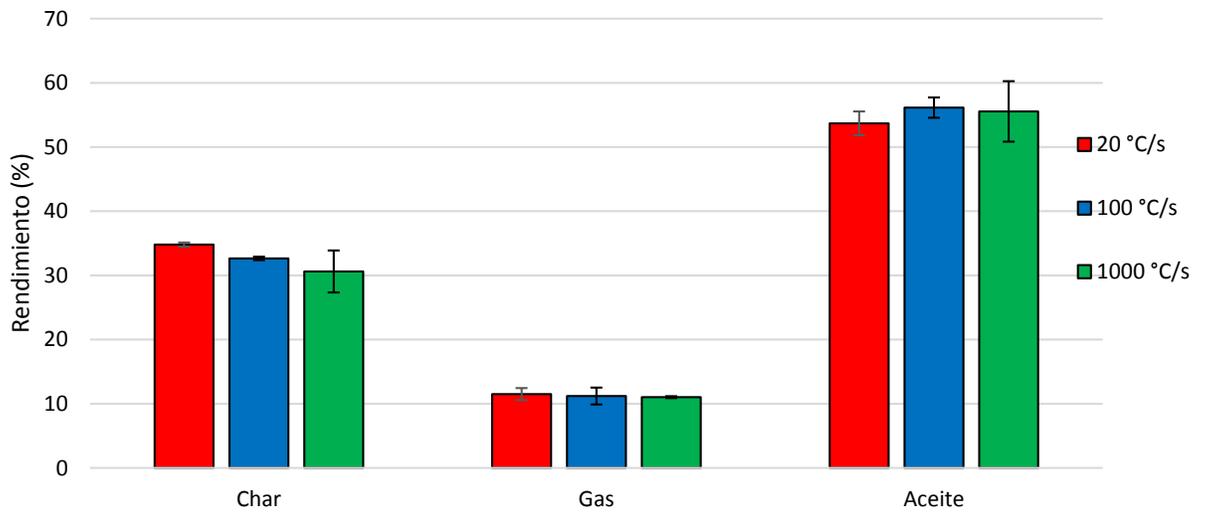
Por último se presenta la concentración del levoglucosano respecto a la temperatura del proceso en la **Figura 63**. El comportamiento para el levoglucosano no presenta variación con la temperatura mostrando un rendimiento promedio de 2.2%, con lo cual se puede sospechar en la producción de otros azúcares más pesados como celobiosano y celotriosano los cuales son productos primarios de la pirólisis (Bai, Johnston, Sadula, & Brown, 2013; Gong et al., 2014b; Liu, Yu, & Wu, 2013; J. Montoya et al., 2017). También hay que tener en cuenta el efecto catalítico que tienen los minerales de la cascarilla sobre el proceso, ya que pueden tener un efecto inhibitor sobre la producción de levoglucosano (David et al., 2017; Pecha, Arauzo, & Garcia-Perez, 2015; Wang et al., 2014).

Figura 63: Efecto de la temperatura sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material sin lavar.



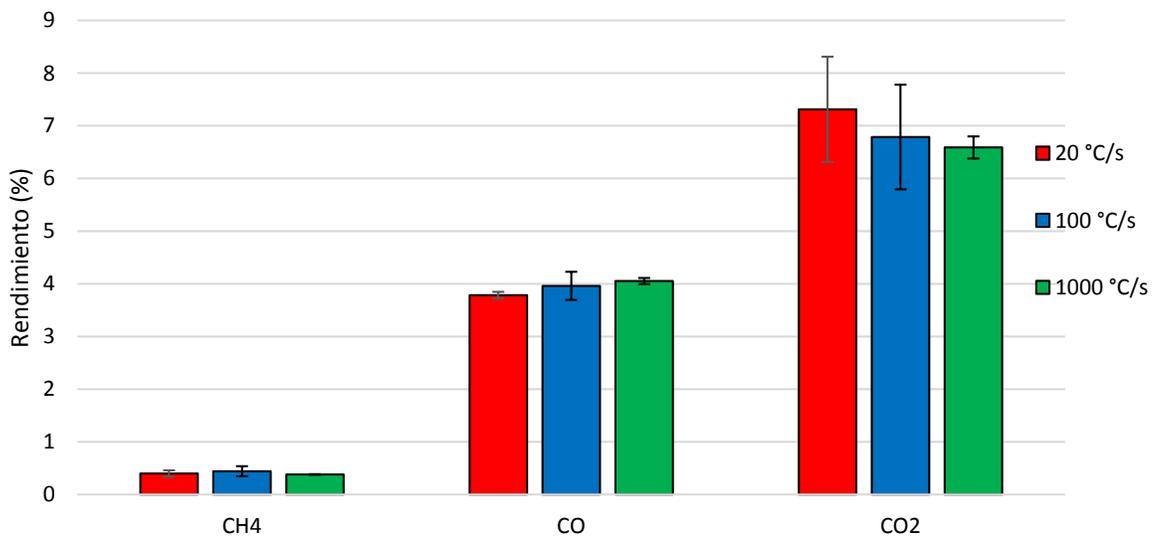
- Efecto de la velocidad de calentamiento:** Para apreciar el efecto que tiene la velocidad de calentamiento sobre el proceso, se realizaron pruebas a 1000, 100 y 20°C/s a una temperatura de 500°C y presión de vacío. En la **Figura 64** se aprecia el efecto sobre los productos globales. Aunque la producción de gas fue casi que constante, la producción de char si disminuye con la velocidad de calentamiento y por lo tanto aumenta la producción de bioaceite. Este resultado concuerda con los trabajos de Montoya et al, Hoekstra et al entre otros (Hoekstra, van Swaaij, et al., 2012; Hu et al., 2015; J. Montoya et al., 2017).

Figura 64: Efecto de la velocidad de calentamiento sobre los productos globales. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.



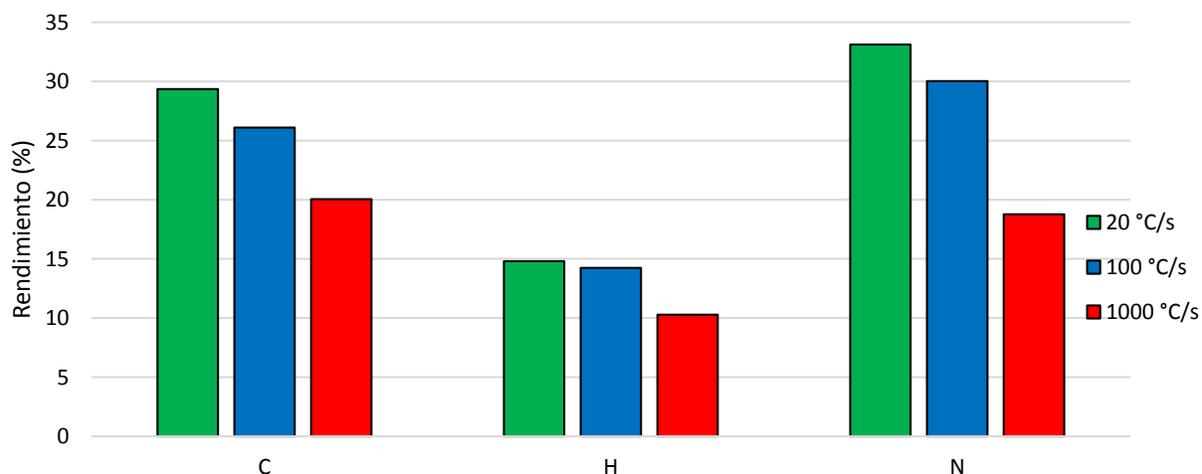
La composición del gas producido muestra un aumento en el CO y una reducción en el CO₂ mientras aumenta la velocidad de calentamiento como se aprecia en la **Figura 65**.

Figura 65: Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las especies del gas. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.



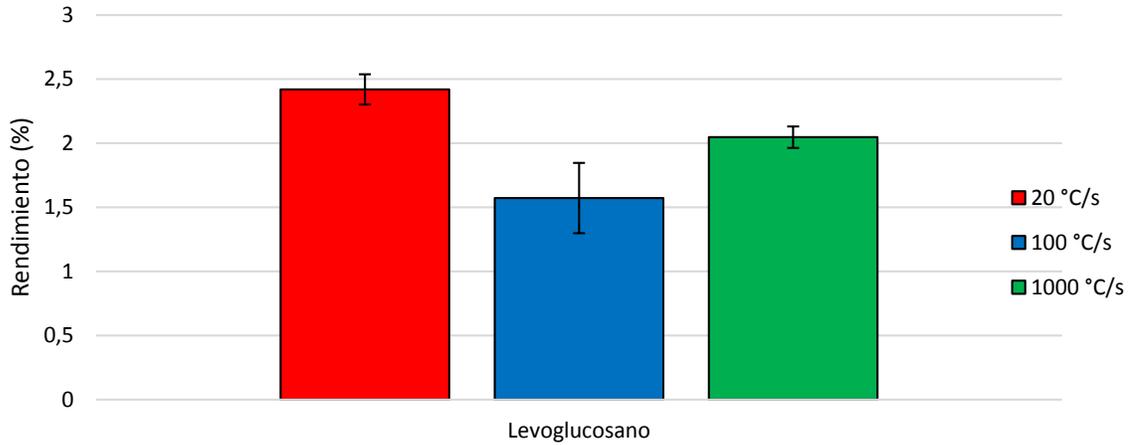
Por su parte el contenido elemental muestra una mayor desvolatilización al presentarse una disminución del rendimiento del carbono e hidrógeno como se aprecia en la **Figura 66**.

Figura 66: Efecto de la velocidad de calentamiento sobre el CHNS del char. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.



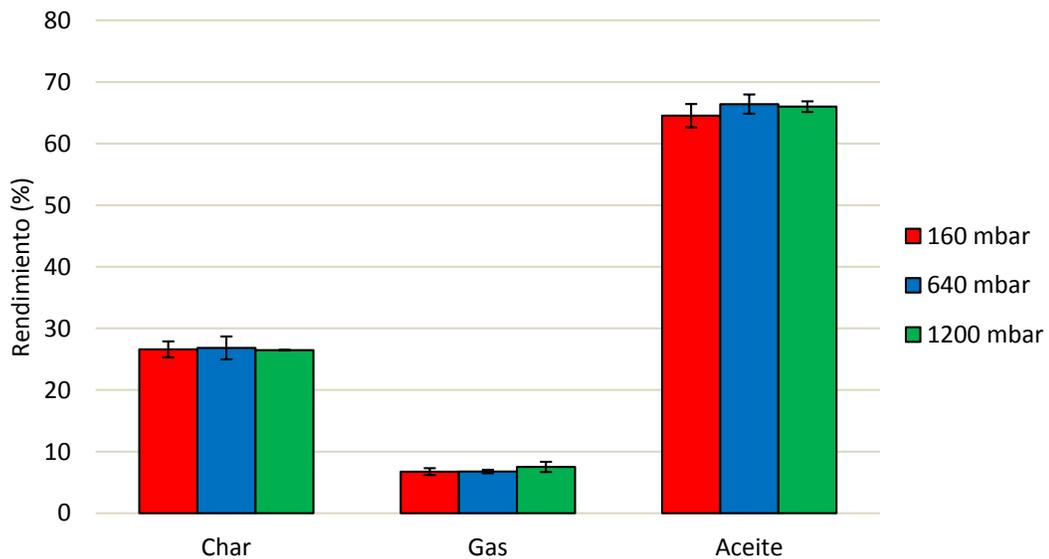
Por último se presenta la evolución del levoglucosano, la cual presenta una disminución del rendimiento en la velocidad de calentamiento intermedia como se aprecia en la **67**. Sin embargo se puede apreciar una constante producción del levoglucosano alrededor del 2% promedio. Igualmente hay que tener en cuenta el efecto catalítico de los minerales y la producción de otros productos primarios de la pirólisis, ya que pueden explicar mejor este comportamiento.

67: Efecto de la velocidad del calentamiento sobre el rendimiento del levoglucosano. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar, material sin lavar.



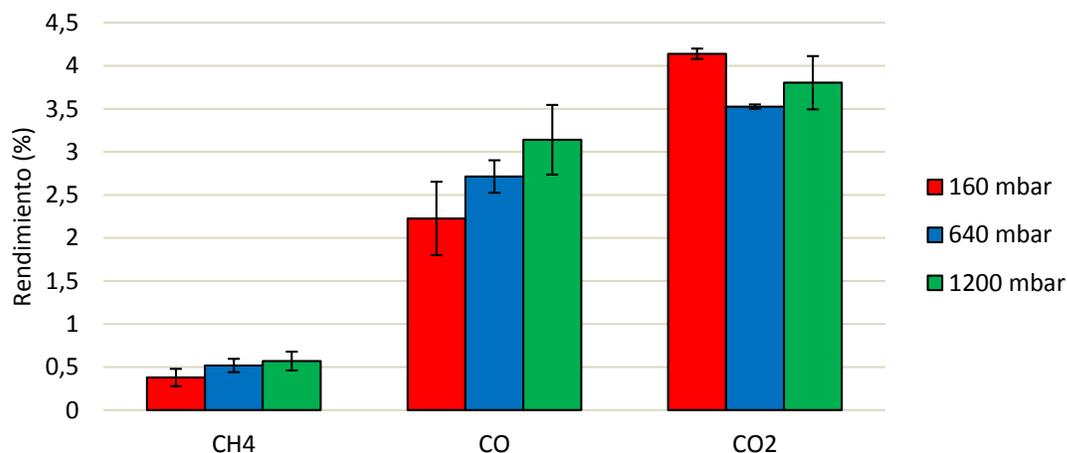
- Efecto de la presión:** Para observar el efecto de la presión se realizaron experimentos a 160, 640 y 1200 mbar a una velocidad de calentamiento de 1000°C/s y 500°C. En la **Figura 68** se aprecia el efecto sobre los productos globales sin mayor variación. Sin embargo existen otros trabajos donde se aprecia una disminución del bioaceite producido y un aumento del gas producido cuando se aumenta la presión de trabajo (Mok & Antal, 1983).

Figura 68: Efecto de la presión sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, material sin lavar.



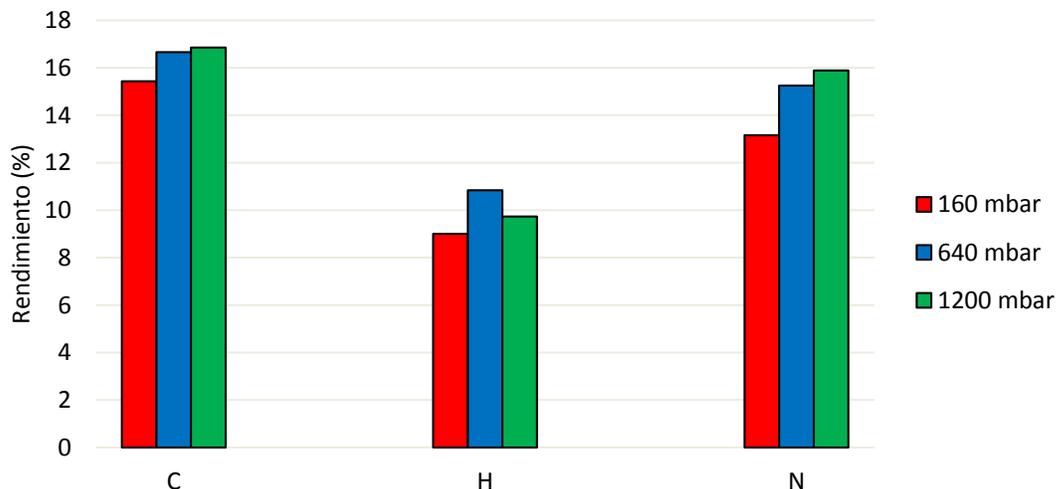
En la **Figura 69** se presenta la composición del gas producido presentando un aumento de concentración para el CH₄ y el CO, contrario para el CO₂ donde prácticamente permanece constante con la presión. Estos resultados son similares en comportamiento con los resultados de Hoekstra et al. (Hoekstra, van Swaaij, et al., 2012).

Figura 69: Efecto de la presión sobre las especies del gas producido. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, material sin lavar.



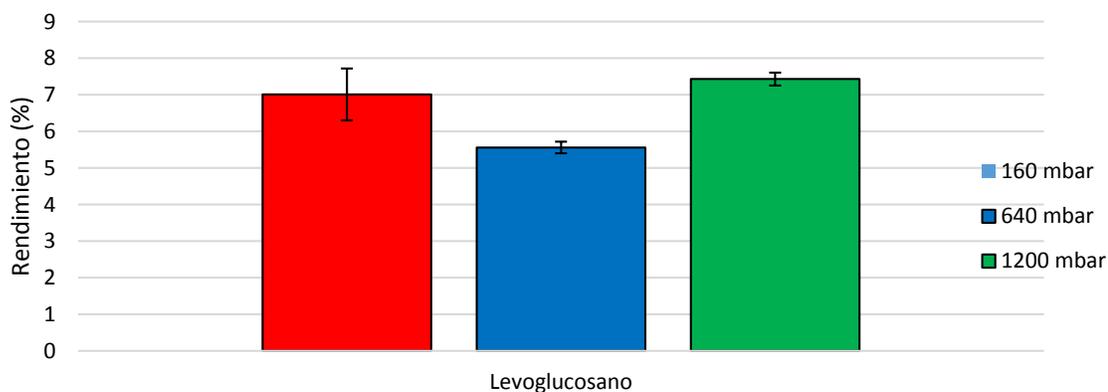
Por su parte el rendimiento en la composición elemental tiende a aumentar tanto para el carbono como para el nitrógeno, a medida que aumenta la presión de operación como se aprecia en la **Figura 70**.

Figura 70: Efecto de la presión sobre la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s, temperatura final 500 °C, material sin lavar.



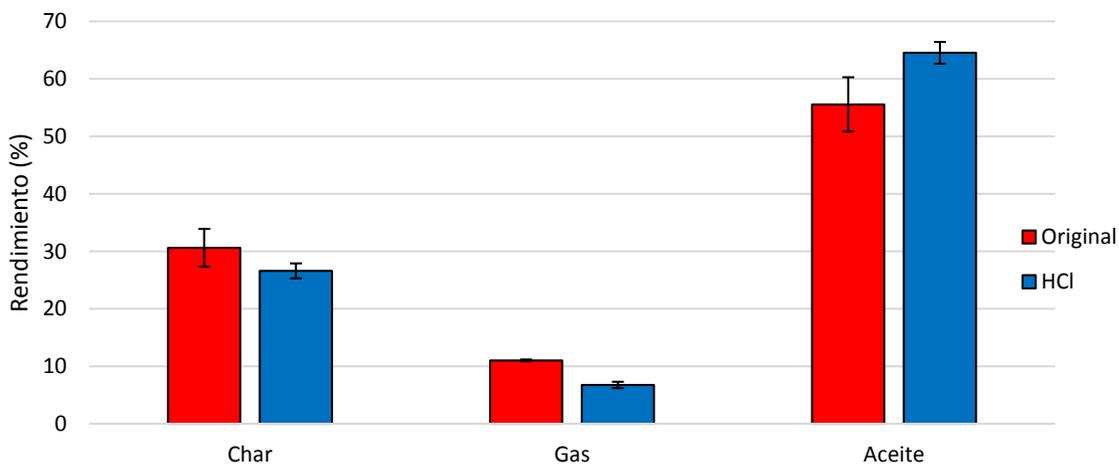
Por último se presenta el efecto de la presión de operación sobre la producción de levoglucosano en la **Figura 71**. Se observa un ligero aumento en la concentración a medida que aumenta la presión de operación.

Figura 71: Efecto de la presión sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, material sin lavar.



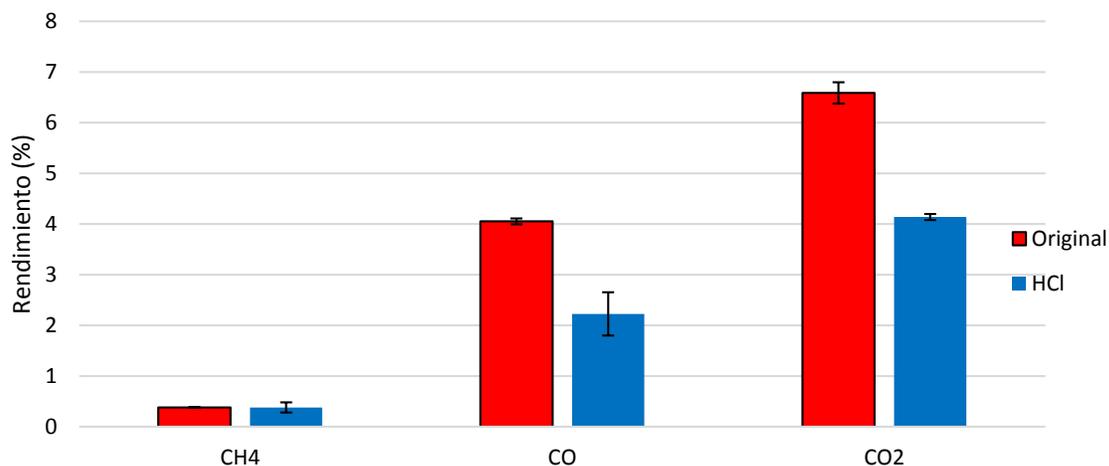
- **Efecto del lavado de la biomasa:** Para observar el efecto del lavado se realizaron experimentos a una velocidad de 1000°C/s y 500°C a presión de 160mbar para la biomasa original y la biomasa lavada con solución ácida. En la **Figura 72** se aprecia el efecto del lavado sobre los productos globales favoreciendo la producción de bioaceite y disminuyendo la producción de char.

Figura 72: Efecto del lavado sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, presión 160 mbar.



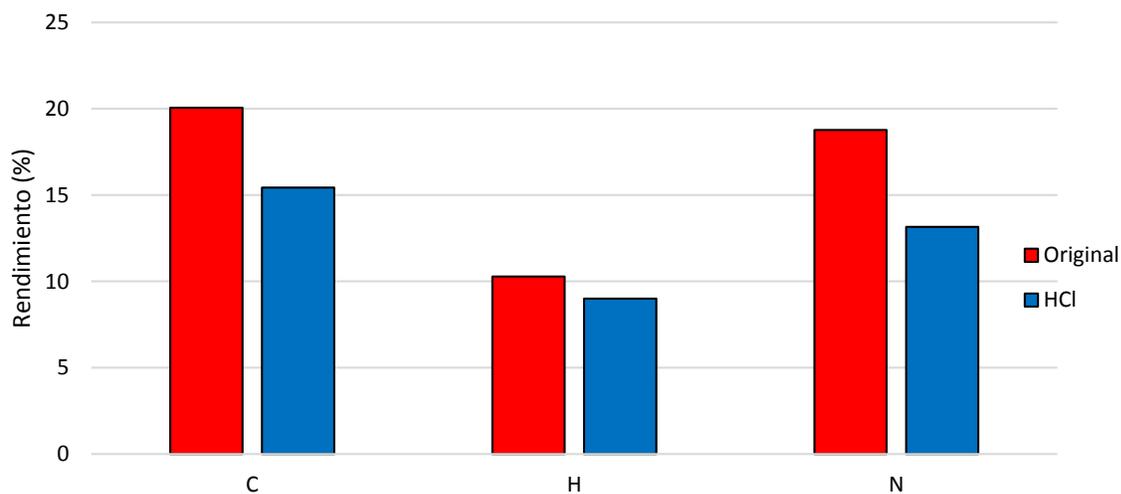
Para la concentración de especies del gas producido, se aprecia una disminución para el CO y CO₂, como se presenta en la **Figura 73**.

Figura 73: Efecto del lavado sobre las especies del gas producido. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, presión 160 mbar.



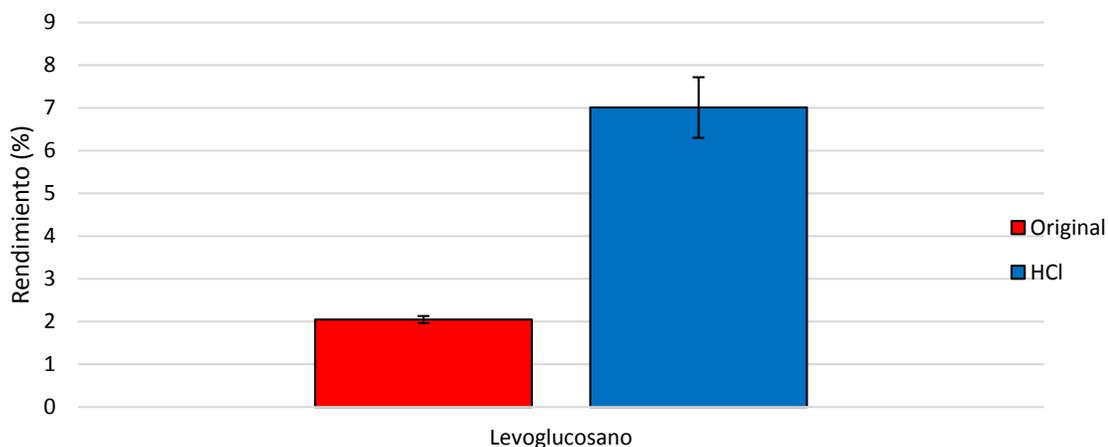
Por su parte, el rendimiento en el contenido elemental del char, también mostró una mayor conversión con la biomasa lavada como se aprecia en la **Figura 74**.

Figura 74: Efecto del lavado sobre la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s. Temperatura final 500 °C, presión 160 mbar.



Por último en la **Figura 75**, se aprecia un incremento casi de 4 veces, en la producción de levoglucosano por parte de la biomasa lavada, lo cual es atribuido al efecto catalítico de los minerales

Figura 75: Efecto del lavado sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s. temperatura final 500 °C, presión 160 mbar



5.4 Discusión

Para poder explicar los resultados obtenidos en este plan de trabajo experimental, es conveniente describir las rutas de generación del compuesto levoglucosano así como los mecanismos de descomposición de los componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) (Collard & Blin, 2014; Garcia-Perez, 2008).

Para la celulosa, la descomposición comienza con el rompimiento de los enlaces glicosídicos β -1,4, fragmentando los monómeros de celobiosa que componen la celulosa formando anhidroazúcares (principalmente levoglucosano, celobiosano, celotriosano) (Wu, Shen, Hu, Zhang, & Xiao, 2015). Durante la pérdida de peso a baja temperatura, la celulosa sufre algunas reacciones por ejemplo de deshidratación liberando CO y CO₂, además de una molécula de agua entre dos cadenas de monómeros (intermolecular). Las reacciones de deshidratación junto con las reacciones de despolimerización o fragmentación, llevan a la formación de una etapa líquida conocida como celulosa activa la cual está compuesta por anhidroazúcares. En este punto existen dos posibilidades de obtener los anhidroazúcares. La primera ruta incluye una volatilización y condensación

para el levoglucosano ya que tiene un punto de ebullición bajo (292 °C). En esta ruta junto a la volatilización o evaporación, compete otro proceso de polimerización donde parte del levoglucosano que no se alcanza a volatilizar, se deshidrata formando char y otros volátiles ligeros (Furfural, 5-HMF, glicolaldehído, ácido acético, entre otros) la cual se favorece cuando aumenta la cantidad y tamaño de partícula (Bai, Johnston, & Brown, 2013; Bai, Johnston, Sadula, et al., 2013; Hosoya, Kawamoto, & Saka, 2008). Igualmente el levoglucosano ya volátil puede sufrir una descomposición selectiva hacia CO y CO₂ con la temperatura. Es por esta razón que se necesita una rápida extracción y condensación del levoglucosano una vez formado.

La segunda ruta incluye una expulsión de los anhidroazúcares, mediante la formación de aerosoles (Teixeira et al., 2011). De hecho esta es la ruta que más anhidroazúcares genera ya que además del levoglucosano, también incluye otros azúcares con puntos de ebullición elevados y que no se puedan volatilizar fácilmente. A mayor la velocidad de calentamiento se genera más aerosoles debido a la rápida volatilización de compuestos. Considerando una presión de vacío puede facilitar la salida de los volátiles de la biomasa, además de disminuir las temperaturas de ebullición de los anhidroazúcares. Cuando se utilizan altas presiones, la salida de volátiles de la partícula se hace más difícil, favoreciendo las reacciones gas-sólido que llevan a la producción de char y volátiles ligeros. Adicional a la ruta de producción de levoglucosano hay que añadir el posible efecto catalítico de los minerales. La presencia de estos minerales favorecen las reacciones intramoleculares entre los monómeros de la celulosa mediante el rompimiento de anillos de la glucosa formando glicolaldehído.

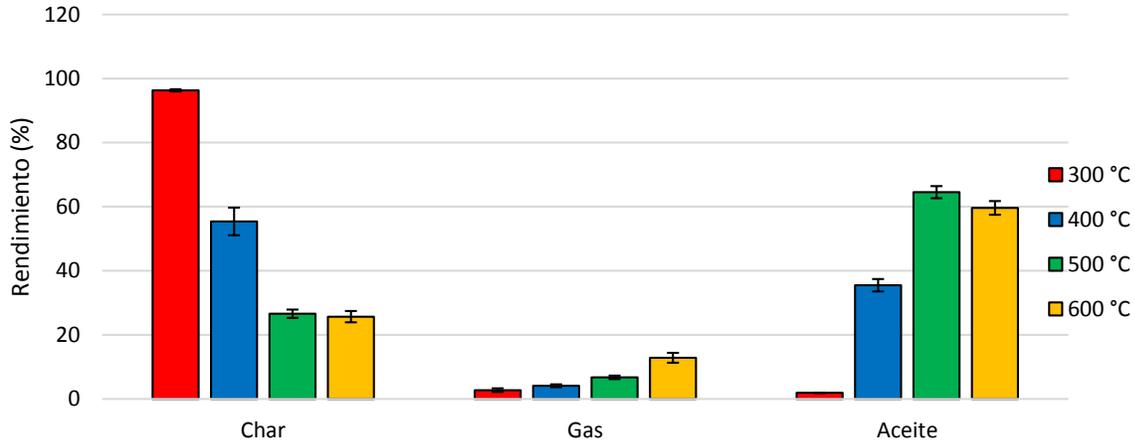
La hemicelulosa es similar a la celulosa pero su estructura es más ramificada y más amorfa, por lo que es menos estable. Como resultado las reacciones termoquímicas producen más char y más volátiles ligeros, debido a que el efecto catalítico de otros elementos como los minerales es más intenso. Se le atribuye la producción de metanol por fragmentación, ácido acético, ácido fórmico, reacciones de descarbonización del grupo carbonilo producen CO₂ entre otros. Como conclusión la hemicelulosa produce compuestos menos estables como los furanos, acetaldehídos entre otros, lo que conlleva a la formación de H₂O, CO, CO₂ e incluso H₂ a altas temperaturas.

Por último se encuentra la lignina que es una compleja estructura tridimensional amorfa compuesta generalmente por anillos aromáticos, el cual presenta una estabilidad térmica alta. Por lo tanto su descomposición solo se presenta a temperaturas superiores a los 350°C cuya liberación de volátiles es debida a la inestabilidad de algunos enlaces entre los monómeros, las cadenas propil y de los sustituyentes metoxi de los anillos aromáticos. Después de la liberación de volátiles, el char resultante se organiza generando una estructura aromática poli cíclica. A temperaturas más altas, la fragmentación de los sustituyentes metoxi produce metanol y CH₄ mediante una reacción de desmetilación así como fenol, guaicol, catecol, etc. A su vez también es fuente de CO presentando máximos locales a entre 500 y 800°C.

De acuerdo con lo anterior, los resultados presentados en la **Figura 60**, **Figura 61**, **Figura 62** y **Figura 63** muestran el efecto de las reacciones de despolimerización y fragmentación de los componentes de la biomasa, los cuales son más severos a temperaturas altas. Sin embargo la producción de levoglucosano permaneció prácticamente constante. Este resultado puede ser atribuido al efecto catalítico de los óxidos minerales presentes en la cascarilla de arroz inhibiendo la producción de levoglucosano y generando probablemente glicolaldehído. Por su parte el efecto de la velocidad de calentamiento tiende a mejorar la producción de aceite y disminuyendo la producción de char gracias a una mayor expulsión de anhidroazúcares mediante aerosoles, **Figura 64**. De acuerdo a la **Figura 65** se observa una disminución de la producción de CO₂ indicando una reducción de reacciones secundarias. Sin embargo de nuevo se aprecia una producción constante de levoglucosano debido al efecto catalítico de los minerales, **67**.

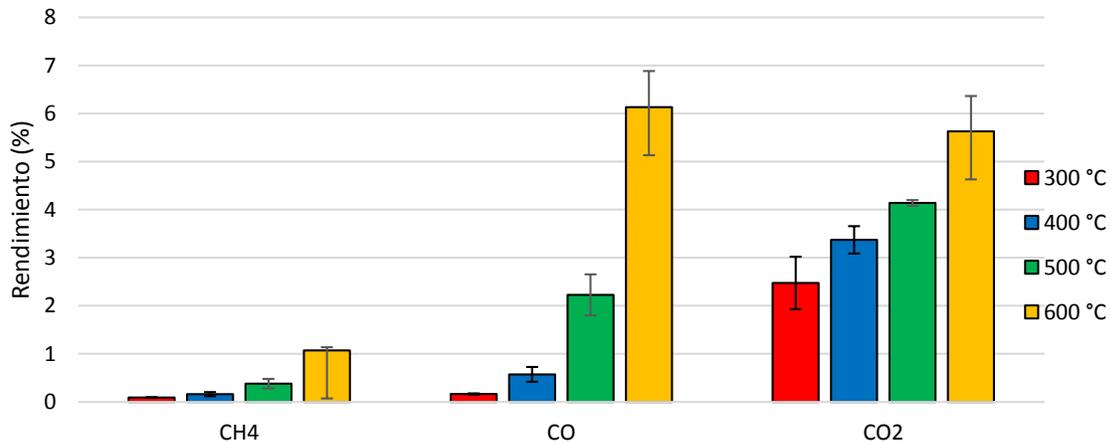
Para apreciar mejor el efecto de la temperatura y la velocidad de calentamiento, se realizaron las mismas gráficas pero con el material lavado. En la **Figura 76**, se aprecia el efecto de la temperatura sobre los productos globales cuya tendencia es similar al material original. Sin embargo se puede apreciar un máximo local en la generación de bioaceite en 500°C, resultado similar a los obtenidos por Hoekstra et al; Montoya et al.; y Zhou et al. (Hoekstra, van Swaaij, et al., 2012; J. Montoya et al., 2017; Zhou et al., 2013).

Figura 76: Efecto de la temperatura sobre los productos globales. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.



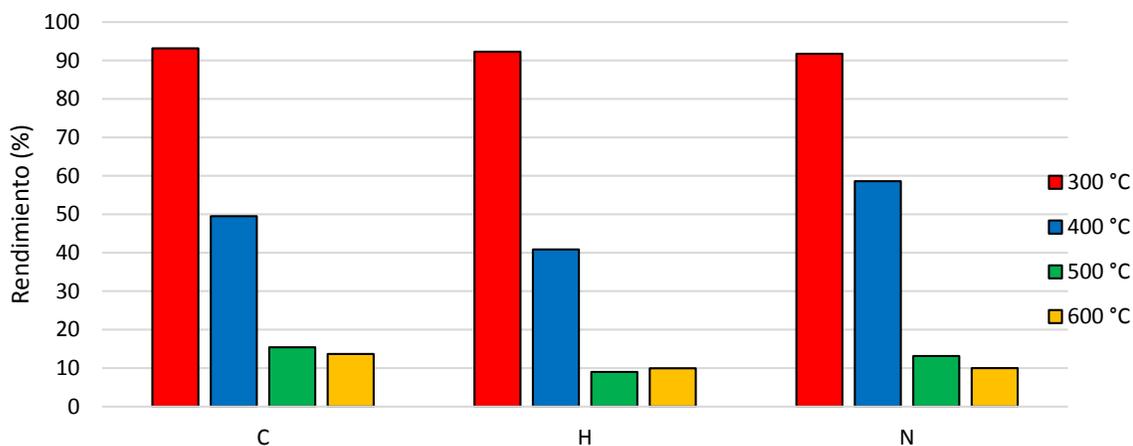
A temperaturas más altas, las reacciones de fragmentación y despolimerización son más severas por lo que la generación de volátiles ligeros es mayor, en especial CO y CO₂, lo que concuerda con los resultados de la **Figura 77**.

Figura 77: Efecto de la temperatura sobre la composición del gas. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.



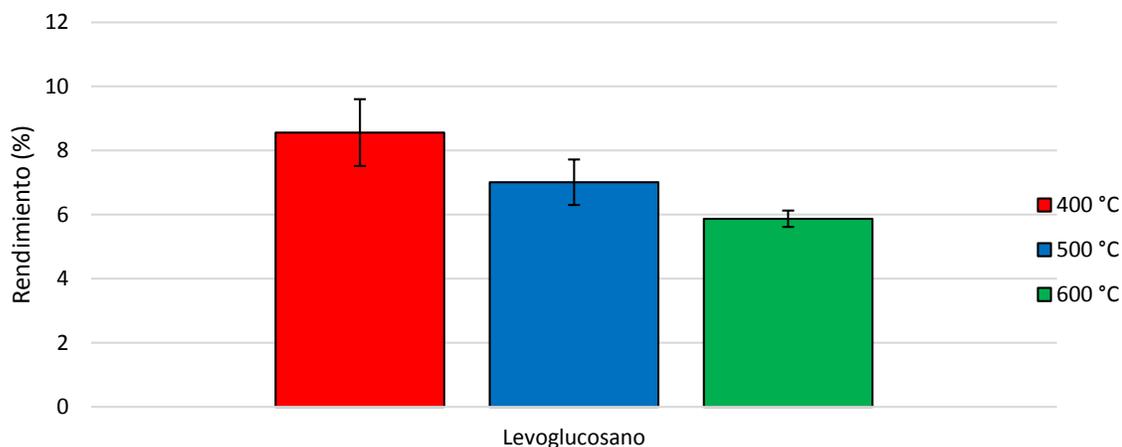
La **Figura 78** presenta la variación en los rendimientos de la composición elemental del char (CHNS) similar al resultado con el material sin lavar.

Figura 78: Efecto de la temperatura sobre los rendimientos en la composición elemental del char. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.



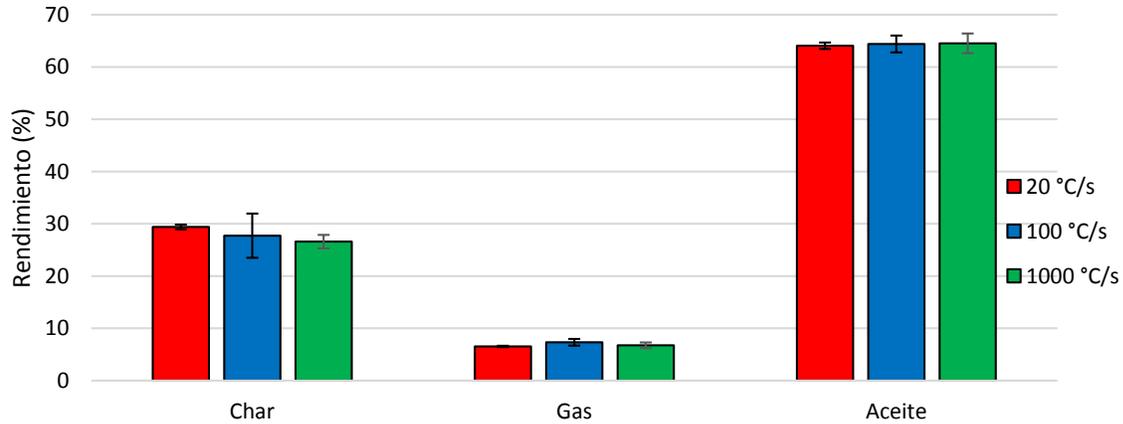
En la **Figura 79** se presenta el rendimiento del levoglucosano con la temperatura donde se aprecia una disminución a temperaturas mayores. Esto indica un aumento en las reacciones de fragmentación y despolimerización donde el levoglucosano reacciona produciendo volátiles ligeros más no char.

Figura 79: Efecto de la temperatura sobre el rendimiento del levoglucosano. Velocidad 1000 °C/s, presión 160 mbar, material lavado.



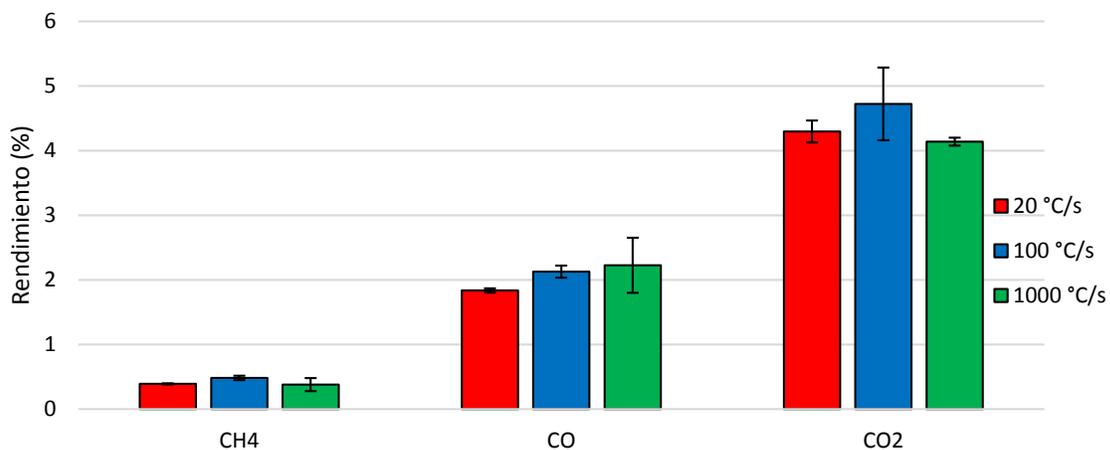
El efecto de la velocidad de calentamiento presenta algo interesante. En la **Figura 80** se aprecia un aumento en la producción de bioaceite respecto al material original, aunque sin variación a medida que cambia la velocidad de calentamiento.

Figura 80: Efecto de la tasa de calentamiento sobre los productos globales. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado.



Por su parte la producción de levoglucosano disminuye con la velocidad de calentamiento como se aprecia en la **Figura 83**. Para explicar este resultado se parte del supuesto que el levoglucosano se forma a partir de la descomposición de otros anhidroazúcares más grandes como el celobiosano y el celotriosano. De acuerdo a lo anterior, es posible que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, favorece la producción de estos anhidroazúcares superiores y no del levoglucosano. Para apoyar esta teoría se mira la composición de los gases ligeros, **Figura 81**.

Figura 81: Efecto de la tasa de calentamiento sobre la composición del gas. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado, material lavado.



Se aprecia que tanto el CO₂ como el CO fueron inferiores en rendimiento respecto al material original y se evidencia un rendimiento constante del CO₂ por lo que se dice que no hubo reacciones secundarias. El rendimiento de estos gases simplemente se atribuye a la generación de volátiles de la hemicelulosa y la lignina mientras se estabilizan. Por este motivo se descarta una evaporación o crackeo de los gases volátiles del levoglucosano. Por último se aprecia la variación de los rendimientos en la composición elemental del char similar al material al comportamiento con el material original, **Figura 82**.

Figura 82: Efecto de la tasa de calentamiento sobre los rendimientos en la composición del char. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado, material lavado.

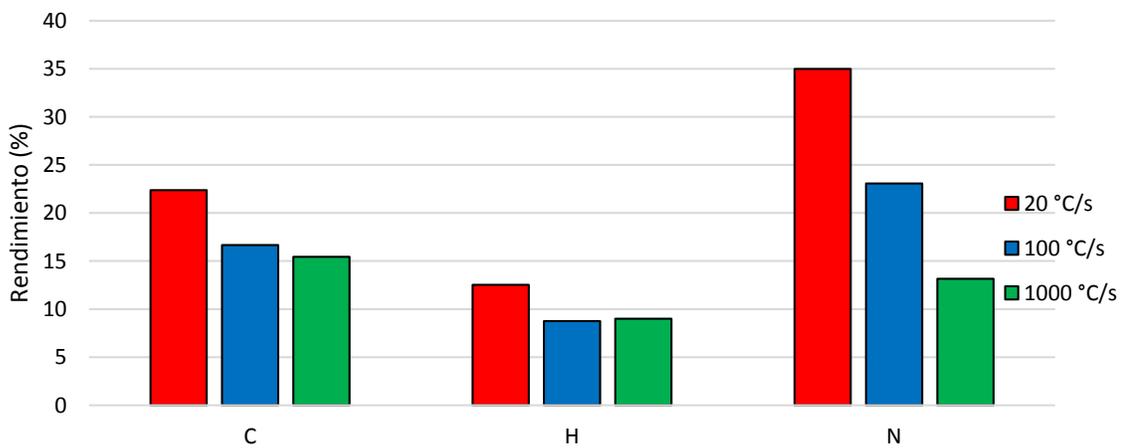
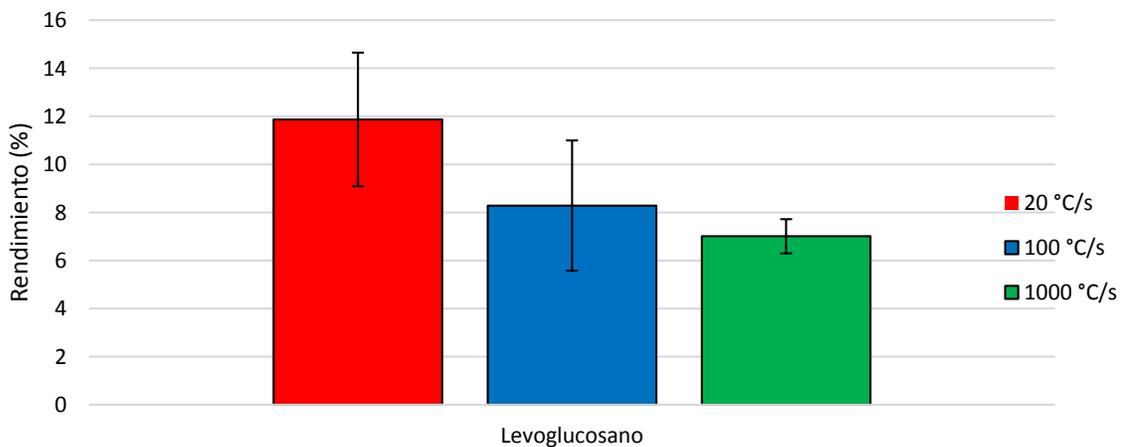


Figura 83: Efecto de la tasa de calentamiento sobre el rendimiento del levoglucosano. Temperatura 500 °C, presión 160 mbar, material lavado, material lavado.



El efecto de la presión en estos experimentos no mostraba mayor novedad. Sin embargo observando la **Figura 69**, se aprecia un aumento en el rendimiento del CO mientras que el CO₂ permanece constante prácticamente. Esto indica un aumento en las reacciones de fragmentación y despolimerización más no reacciones secundarias lo cual puede apreciarse viendo el rendimiento del levoglucosano, **Figura 71**. Si bien se aprecia un mínimo local en la producción, no se puede concluir correctamente ya que es necesario observar por ejemplo, la producción de otros anhidroazúcares más primarios.

Por último se aprecia un evidente comportamiento de la pirólisis de cascarilla suprimiendo el contenido mineral metálico. Es evidente el cambio bajo la presencia de los óxidos metálicos como efectos catalíticos, principalmente en la producción del levoglucosano y posteriormente los otros productos. El levoglucosano bajo los efectos catalíticos tiende a producir más char debido a las reacciones de deshidratación y cruzamiento de enlaces para posteriormente polimerizar en compuestos más estables; de otro lado, se aumenta la generación de CO y CO₂ y demás volátiles ligeros.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

A partir de este trabajo investigativo se pudieron obtener los siguientes resultados:

Se diseñó y construyó un reactor de pirólisis rápida donde se minimizaban las reacciones secundarias que favorecían la producción de char. Para lograr esto se instrumentó y calibró los sistemas electrónicos para la medición de temperatura y se implementó un sistema de potencia para controlar las variables operacionales. La temperatura se calibró para un rango de temperaturas variables entre los 20 °C y 800 °C.

Se realizó y programó un modelo semifísico que describe la distribución espacial y temporal de la temperatura, cuya información fue útil en la implementación de un control adaptable para regular la dinámica rápida del calentamiento de la lámina. Su desempeño mejora notablemente para altas velocidades de calentamiento.

Se analizaron 4 variables principales de operación en la pirólisis rápida de cascarilla de arroz, donde los resultados de la temperatura y velocidad de calentamiento fueron acordes a resultados de la literatura. La presión de operación sin embargo, no arrojó tendencia debido a la competitividad de los procesos involucrados por lo cual son necesarios más análisis.

La desmineralización de la biomasa con ácido clorhídrico ayudó a inhibir los efectos catalíticos de los metales, lo cual se evidenció con el incremento en la producción del levoglucosano.

Tal vez la conclusión más importante sea la versatilidad del equipo desarrollado donde no solo se limita a la pirólisis de biomasa, sino también al estudio de otros combustibles como el carbón.

6.2 Recomendaciones

Debido a restricciones en los análisis del bioaceite solo se pudo analizar el levoglucosano como evidencia de las reacciones primarias y no de reacciones secundarias. Otros compuestos como los fenoles, furanos y agua también pueden dar evidencia lo sucedido en los resultados obtenidos. Sin embargo existen otros productos como los anhidroazúcares que son expulsados por medio de aerosoles que pueden ser identificados por otras técnicas analíticas. De esta forma, es posible explicar de forma más concisa los resultados obtenidos

Al ser los minerales una variable fundamental en los resultados obtenidos, puede ser muy útil el analizar los efectos individuales de cada mineral involucrado sobre los productos de la pirólisis.

No solo es posible analizar los productos orgánicos de la pirólisis. De hecho resulta interesante el estudio de los efectos de la pirólisis sobre la producción de materiales avanzados de sílice que también pueden explicar algunos comportamientos catalíticos sobre los productos orgánicos.

Productos relacionados

De nuevo hay que destacar la funcionalidad del equipo desarrollado. Al igual que esta investigación también se han desarrollado otros trabajos que son:

- Carlos F. Valdés, Gloria Marrugo, Farid Chejne, **Juan David Román**, Jorge I. Montoya, ***“Effect of atmosphere reaction and heating rate on the devolatilization of a Colombian sub-bituminous coal”***, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 121, September 2016, Pages 93-101, ISSN 0165-2370, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.007>.
- Jorge Montoya, Brennan Pecha, **David Roman**, Farid Chejne Janna, Manuel Garcia-Perez, ***“Effect of temperature and heating rate on product distribution from the pyrolysis of sugarcane bagasse in a hot plate reactor”***, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Available online 14 November 2016, ISSN 0165-2370, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.008>.

Bibliografía

- Alhajeri, S. N. (n.d.). *The PYROLYTIC MECHANISM OF THE MAIN Componentes in Woody Biomas*.
- Ali, M., & Tindyala, M. A. (2015). Thermoanalytical studies on acid-treated rice husk and production of some silicon based ceramics from carbonised rice husk. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 311–316. <http://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.06.003>
- Astrom, K. J., Wittenmark, B., & Engineering. (2008). *Adaptive Control*. Retrieved from http://www.amazon.co.uk/Adaptive-Control-Dover-Electrical-Engineering/dp/0486462781/ref=sr_1_1?ie=UTF8&qid=1326106011&sr=8-1
- Bai, X., Johnston, P., & Brown, R. C. (2013). An experimental study of the competing processes of evaporation and polymerization of levoglucosan in cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 130–136. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.012>
- Bai, X., Johnston, P., Sadula, S., & Brown, R. C. (2013). Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 58–65. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.028>
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Elsevier. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00003-4>
- Beliy, V. a., & Udoratina, E. V. (2014). Kinetic study of wood pyrolysis in presence of metal halides. *Central European Journal of Chemistry*, 12(12), 1294–1303. <http://doi.org/10.2478/s11532-014-0577-4>
- Bridgwater, a. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

-
- Brown, R. C., & Shanks, B. H. (2009). Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis, (November). <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.08.007>
- Chang, W., Qing-Lan, H., Li, B.-L., Lei, L., Zheng-Biao, Z., & Bao-Juan, D. (2015). Effect of potassium on pyrolysis of rice husk and its components. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43(431), 34–41. [http://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)60006-8](http://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)60006-8)
- Collard, F. X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- David, G. F., Perez, V. H., Rodriguez Justo, O., & Garcia-Perez, M. (2017). Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars. *Bioresource Technology*, 223, 74–83. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.051>
- Dobele, G., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., & Faix, O. (1999). Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49(1), 307–317. [http://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00126-0](http://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00126-0)
- Drummond, A.-R. F., & Drummond, I. W. (1996). Pyrolysis of Sugar Cane Bagasse in a Wire-Mesh Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(4), 1263–1268. <http://doi.org/10.1021/ie9503914>
- Escalante-Hernandez, H., Orduz Prada, J., Zapata Lesmes, H. J., Cardona Ruiz, M. C., & Duarte Ortega, M. (2010). *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. Bogotá Colombia.
- Flower, M., & Gibbins, J. (2009). A radiant heating wire mesh single-particle biomass combustion apparatus. *Fuel*, 88(12), 2418–2427. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.036>
- Fraga, A.-R., Gaines, A. F., & Kandiyoti, R. (1991). Characterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extraparticle secondary reactions. *Fuel*, 70(7),

- 803–809. [http://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90186-E](http://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90186-E)
- Garcia-Perez, M. (2008). The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions. *Energy*, (June), 63.
- Gibbins, J. R., King, R. a V, Wood, R. J., & Kandiyoti, R. (1989). Variable-heating-rate wire-mesh pyrolysis apparatus. *Review of Scientific Instruments*, 60(6), 1129–1139. <http://doi.org/10.1063/1.1140327>
- Gong, X., Yu, Y., Gao, X., Qiao, Y., Xu, M., & Wu, H. (2014a). Formation of Anhydro-sugars in the Primary Volatiles and Solid Residues from Cellulose Fast Pyrolysis in a Wire-Mesh Reactor. *Energy & Fuels*, 28(8), 5204–5211. <http://doi.org/10.1021/ef501112q>
- Gong, X., Yu, Y., Gao, X., Qiao, Y., Xu, M., & Wu, H. (2014b). Formation of Anhydro-sugars in the Primary Volatiles and Solid Residues from Cellulose Fast Pyrolysis in a Wire-Mesh Reactor. *Energy & Fuels*, 28(8), 5204–5211. <http://doi.org/10.1021/ef501112q>
- Graham, R. G., Bergougnou, M. A., & Overend, R. P. (1984). Fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 6(2), 95–135. [http://doi.org/10.1016/0165-2370\(84\)80008-X](http://doi.org/10.1016/0165-2370(84)80008-X)
- Hilbers, T. J., Wang, Z., Pecha, B., Westerhof, R. J. M., Kersten, S. R. a., Pelaez-Samaniego, M. R., & Garcia-Perez, M. (2015). Cellulose-Lignin interactions during slow and fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 197–207. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.020>
- Hoekstra, E. (2011). *Fast pyrolysis of biomass*. University of Twente.
- Hoekstra, E., van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. a, & Hogendoorn, K. J. a. (2012). Fast pyrolysis in a novel wire-mesh reactor: Design and initial results. *Chemical Engineering Journal*, 191, 45–58. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.117>
- Hoekstra, E., Van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. a, & Hogendoorn, K. J. a. (2012). Fast pyrolysis in a novel wire-mesh reactor: Decomposition of pine wood and model compounds. *Chemical Engineering Journal*, 187, 172–184.

<http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.118>

Hosoya, T., Kawamoto, H., & Saka, S. (2008). Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 64–70. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.06.008>

Hu, S., Jiang, L., Wang, Y., Su, S., Sun, L., Xu, B., ... Xiang, J. (2015). Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures. *Bioresource Technology*, 192, 23–30. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.042>

Jiang, L., Hu, S., Wang, Y., Su, S., Sun, L., Xu, B., ... Xiang, J. (2015). Catalytic effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on steam gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(45), 15460–15469. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.111>

Kandiyoti, R., Herod, A. A., & Bartle, K. D. (2006). Pyrolysis: Thermal Breakdown of Solid Fuels in a Gaseous Environment. In *Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids* (pp. 36–90). <http://doi.org/10.1016/B978-008044486-4/50003-9>

Liaw, S.-S., Haber Perez, V., Zhou, S., Rodriguez-Justo, O., & Garcia-Perez, M. (2014). Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 140–151. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.018>

Liu, D., Yu, Y., & Wu, H. (2013). Differences in water-soluble intermediates from slow pyrolysis of amorphous and crystalline cellulose. *Energy and Fuels*, 27(3), 1371–1380. <http://doi.org/10.1021/ef301823g>

Lu, Q., Yang, X. C., Dong, C. Q., Zhang, Z. F., Zhang, X. M., & Zhu, X. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 430–438. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>

- Marrugo, G. (2015). *Efectos de los cambios estructurales de diferentes biomásas pirolizadas sobre las características del gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación de biochar*. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín.
- Mettler, M. S., Vlachos, D. G., & Dauenhauer, P. J. (2012). Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7797. <http://doi.org/10.1039/c2ee21679e>
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889. <http://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Mok, W. S.-L., & Antal, M. J. (1983). Effects of pressure on biomass pyrolysis. I. Cellulose pyrolysis products. *Thermochimica Acta*, 68(2–3), 155–164. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80221-4](http://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80221-4)
- Montoya, J. I., Valdés, C., Chejne, F., Gómez, C. a., Blanco, a., Marrugo, G., ... Acero, J. (2014). Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 379–387. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.007>
- Montoya, J., Pecha, B., Roman, D., Janna, F. C., & Garcia-Perez, M. (2017). Effect of temperature and heating rate on product distribution from the pyrolysis of sugarcane bagasse in a hot plate reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 347–363. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.008>
- Niksa, S. J., Russel, W. B., & Saville, D. a. (1982). Captive sample reactor for kinetic studies of coal pyrolysis and hydrolysis on short time scales. *Fuel*, 61(12), 1207–1212. [http://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90021-7](http://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90021-7)
- Oudenhoven, S. R. G., Westerhof, R. J. M., Aldenkamp, N., Brillman, D. W. F., & Kersten, S. R. A. (2013). Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 112–118. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.002>
- Patwardhan, P. R., Brown, R. C., & Shanks, B. H. (2011). Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose. *ChemSusChem*, 4(5), 636–643.

<http://doi.org/10.1002/cssc.201000425>

Paulsen, A. D., Mettler, M. S., & Dauenhauer, P. J. (2013). The role of sample dimension and temperature in cellulose pyrolysis. *Energy and Fuels*, 27, 2126–2134. <http://doi.org/10.1021/ef302117j>

Pecha, B., Arauzo, P., & Garcia-Perez, M. (2015). Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 127–137. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.014>

Pecha, B., & Garcia-perez, M. (2015). *Chapter 26 - Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Oil, Char, and Gas, In Bioenergy, (Anju Dahiya, Ed.) Bioenergy, Biomass to Biofuels*. Boston: Academic Press. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-407909-0.00026-2>

Prins, M. J., Lindén, J., Li, Z. S., Bastiaans, R. J. M., Oijen, J. a Van, Aldén, M., & Goey, L. P. H. De. (2009). Visualization of biomass pyrolysis and temperature imaging in a heated-grid reactor. *Energy and Fuels*, 23(2), 993–1006. <http://doi.org/10.1021/ef800419w>

Shen, D. K., Gu, S., & Bridgwater, a. V. (2010). Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(2), 199–206. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>

Siengchum, T., Isenberg, M., & Chuang, S. S. C. (2013). Fast pyrolysis of coconut biomass - An FTIR study. *Fuel*, 105, 559–565. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.039>

Soria-Verdugo, A., Goos, E., & García-Hernando, N. (2015). Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. *Fuel Processing Technology*, 134, 360–371. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.018>

Stefanidis, S. D., Heracleous, E., Patiaka, D. T., Kalogiannis, K. G., Michailof, C. M., & Lappas, A. A. (2015). Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. *Biomass and Bioenergy*, 83, 105–115. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.004>

- Teixeira, A. R., Mooney, K. G., Kruger, J. S., Williams, C. L., Suszynski, W. J., Schmidt, L. D., ... Dauenhauer, P. J. (2011). Aerosol generation by reactive boiling ejection of molten cellulose. *Energy & Environmental Science*, 4, 4306. <http://doi.org/10.1039/c1ee01876k>
- Vinu, R., & Broadbelt, L. J. (2012). A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition. *Energy & Environmental Science*, 9808–9826. <http://doi.org/10.1039/c2ee22784c>
- Wagner, D. R., & Whitty, K. J. (2012). A pulse-width modulation controlled wire-mesh heater apparatus for investigation of solid fuel pyrolysis. *Review of Scientific Instruments*, 83(11). <http://doi.org/10.1063/1.4768538>
- Wang, Z. (2013). UNDERSTANDING CELLULOSE PRIMARY AND SECONDARY PYROLYSIS REACTIONS TO ENHANCE THE PRODUCTION OF ANHYDROSACCHARIDES AND TO BETTER PREDICT THE COMPOSITION OF CARBONACEOUS RESIDUES By, (December).
- Wang, Z., Zhou, S., Pecha, B., Westerhof, R. J. M., & Garcia-Perez, M. (2014). Effect of Pyrolysis Temperature and Sulfuric Acid During the Fast Pyrolysis of Cellulose and Douglas Fir in an Atmospheric Pressure Wire Mesh Reactor. *Energy & Fuels*, 28(8), 5167–5177. <http://doi.org/10.1021/ef500999z>
- Wu, S., Shen, D., Hu, J., Zhang, H., & Xiao, R. (2015). Role of β -O-4 glycosidic bond on thermal degradation of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, 147–156. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.006>
- Zeng, C., Chen, L., Liu, G., Li, W., Huang, B., Zhu, H., ... Zamansky, V. (2008). Advances in the development of wire mesh reactor for coal gasification studies. *Review of Scientific Instruments*, 79(8). <http://doi.org/10.1063/1.2968714>
- Zhang, B., Zhong, Z., Min, M., Ding, K., Xie, Q., & Ruan, R. (2015). Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics : Analytical Py – GC / MS study. *Bioresource Technology*, 189, 30–35. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.092>

- Zhao, N., & Li, B.-X. (2016). The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk. *Applied Energy*, 178, 346–352. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.082>
- Zhou, S., Garcia-Perez, M., Pecha, B., Kersten, S. R. a, McDonald, A. G., & Westerhof, R. J. M. (2013). Effect of the fast pyrolysis temperature on the primary and secondary products of lignin. *Energy and Fuels*, 27(10), 5867–5877. <http://doi.org/10.1021/ef4001677>
- Zhou, S., Garcia-Perez, M., Pecha, B., McDonald, A. G., & Westerhof, R. J. M. (2014). Effect of particle size on the composition of lignin derived oligomers obtained by fast pyrolysis of beech wood. *Fuel*, 125, 15–19. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.016>
- Zhou, S., Pecha, B., van Kuppevelt, M., McDonald, A. G., & Garcia-Perez, M. (2014). Slow and fast pyrolysis of Douglas-fir lignin: Importance of liquid-intermediate formation on the distribution of products. *Biomass and Bioenergy*, 66, 398–409. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.064>