



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Modelado y simulación del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado**

**Luz Adriana Blanco Leal**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2014



# **Modelado y simulación del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado**

**Luz Adriana Blanco Leal**

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

Director:

Ph.D. Farid Chejne Janna

Línea de Investigación:

Modelamiento y simulación de procesos

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas - TAYEA

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2014



*A mi familia por todo su apoyo*



## **Agradecimientos**

Mis más sinceros agradecimientos a mi director de tesis Farid Chejne Janna, por su orientación, enseñanzas y paciencia que me permitieron culminar este trabajo.

Al grupo Termodinámica Aplicada y energías alternativas (TAYEA) por sus valiosos aportes, apoyo académico y colaboración.

A mis compañeros de la maestría y del grupo de investigación y a todos los que de algún modo aportaron al desarrollo de este trabajo.

Al Instituto Colombiano del Petróleo, por el apoyo financiero para el desarrollo de la presente investigación y la realización del proyecto "Pirólisis rápida de biomasa".





## Resumen

En este trabajo se desarrolló un modelo matemático de base fenomenológica para el proceso de pirólisis rápida de biomasa en lecho fluidizado burbujeante. El modelo fue desarrollado en estado transitorio, es unidimensional y está basado en la teoría de las dos fases. Se empleó un mecanismo de reacción semi-global en dos etapas considerando la formación primaria de productos y las reacciones secundarias de los vapores. Además, se plantearon balances de población para la distribución de densidad/temperatura de las partículas y para la distribución de tamaño de las burbujas. El modelo puede predecir la temperatura de las fases, la distribución y rendimiento de los productos, la tasa de calentamiento de las partículas y el tiempo de residencia de los gases. Finalmente, se planteó un algoritmo de solución del modelo el cual se programó en MATLAB 7.0 encontrando un buen ajuste entre los resultados de las simulaciones y los datos experimentales.

**Palabras clave:** Pirólisis rápida; Modelo matemático; Lecho fluidizado; Biomasa

## Abstract

In this thesis a mathematical model for the process of fast pyrolysis of biomass in bubbling fluidized bed was developed. The model was developed in transient state, one-dimensional and is based on the theory of the two phases. A semi-global kinetic model in two stages was used considering the formation of primary products and secondary reactions of vapors. In addition, population balances for the distribution of density / temperature of the particles and the size distribution of the bubbles are raised. The model can predict the temperature of the phases, the distribution of the products, the heating rate of particles and the residence time of gases. Finally, a solution algorithm was developed and programmed in MATLAB 7.0 finding a good fit between simulation results and experimental data.

**Keywords:** Fast pyrolysis; Mathematical model; Fluidized bed; Biomass



# Contenido

Pág.

<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XV</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Marco teórico</b> .....	<b>4</b>
1.1 Generalidades del proceso de pirólisis rápida de biomasa .....	4
1.1.1 Variables que afectan el proceso de pirólisis rápida .....	5
1.1.2 Tecnologías disponibles .....	6
1.2 Modelado de reactores de lecho fluidizado .....	7
1.3 Estado del arte .....	9
<b>2. Modelo matemático</b> .....	<b>13</b>
2.1 Modelo de partícula .....	14
2.1.1 Modelo cinético de partícula .....	15
2.1.2 Balance de energía de la partícula .....	16
2.2 Partículas en la fase emulsión .....	17
2.2.1 Distribución de densidad de partículas .....	17
2.2.2 Distribución de temperatura de partículas .....	18
2.2.3 Balance de masa para las partículas en la emulsión .....	19
2.3 Hidrodinámica del lecho fluidizado .....	19
2.3.1 Velocidad mínima de fluidización .....	20
2.3.2 Velocidad terminal.....	20
2.3.3 Velocidad del gas en la emulsión y las burbujas .....	21
2.3.4 Formación de burbujas.....	21
2.3.5 Distribución de tamaño de burbujas .....	22
2.4 Gas en las fases emulsión y burbuja .....	23
2.4.1 Balance de masa para el gas en la fase emulsión.....	23
2.4.2 Balance de masa para la fase burbuja .....	23
2.4.3 Balance de energía para el gas en la fase emulsión .....	24
2.4.4 Balance de energía para la fase burbuja .....	24
2.5 Ecuaciones auxiliares .....	24

2.5.1	Propiedades de los gases.....	25
2.5.2	Propiedades de la biomasa.....	25
2.5.3	Coeficientes de transferencia.....	26
2.6	Solución numérica del modelo matemático .....	27
<b>3.</b>	<b>Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>29</b>
3.1	Pirólisis rápida de una partícula de biomasa .....	29
3.1.1	Tasa de calentamiento.....	29
3.1.2	Conversión .....	32
3.2	Distribución de partículas en el lecho .....	34
3.3	Tiempo de residencia de gases y partículas.....	36
3.3.1	Tiempo de residencia de gases .....	36
3.3.2	Tiempo de residencia de partículas .....	38
3.4	Pirólisis rápida de biomasa en lecho fluidizado .....	40
3.4.1	Perfil de temperatura .....	40
3.4.2	Rendimientos y distribución de productos.....	41
3.5	Flujo de agente fluidizante.....	42
3.6	Validación.....	43
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>46</b>
4.1	Conclusiones.....	46
4.2	Recomendaciones.....	47
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>48</b>

## Lista de figuras

Pág.

<b>Figura 2-1:</b>	Esquema del general del reactor de lecho fluidizado a modelar .....	13
<b>Figura 2-2:</b>	Esquema de reacción semi-global en 2 etapas (Papadikis et al. 2009)..	15
<b>Figura 2-3:</b>	Balance de partículas en un diferencial de densidad .....	17
<b>Figura 2-4:</b>	Consumo de una partícula de biomasa.....	25
<b>Figura 3-1:</b>	Perfil de temperatura de la partícula .....	30
<b>Figura 3-2:</b>	Tasa de calentamiento de una partícula de biomasa a) $r_p=250\mu\text{m}$ , b) $r_p=500\mu\text{m}$ , c) $r_p=1000\mu\text{m}$ .....	31
<b>Figura 3-4:</b>	Consumo de una partícula de biomasa.....	32
<b>Figura 3-5:</b>	Distribución de productos en una partícula de biomasa .....	33
<b>Figura 3-6:</b>	Distribución de número de partículas de acuerdo con su densidad ( $r_p=250\mu\text{m}$ ) .....	34
<b>Figura 3-7:</b>	Distribución de número de partículas de acuerdo con su temperatura ( $r_p=250\mu\text{m}$ ).....	35
<b>Figura 3-8:</b>	Distribución de tamaño de burbujas.....	37
<b>Figura 3-9:</b>	Velocidad terminal de las partículas y velocidad del gas en la emulsión	38
<b>Figura 3-9:</b>	Rendimiento máximo vs tamaño de partícula .....	39
<b>Figura 3-10:</b>	Temperatura de las fases en el reactor.....	40
<b>Figura 3-11:</b>	Distribución de productos de pirólisis rápida ( $r_p=250\mu\text{m}$ ).....	41
<b>Figura 3-12:</b>	Efecto del flujo de agente fluidizante ( $r_p=250\mu\text{m}$ ). .....	42
<b>Figura 3-13:</b>	Distribución de productos de pirólisis rápida: experimentales y simulados ( $T=773\text{ K}$ , $r_p=250\mu\text{m}$ ). .....	44

## Lista de tablas

Pág.

**Tabla 2-1:** Parámetros cinéticos para el esquema de reacción presentado en la Figura 2-2 [25], [33] 16

**Tabla 3-1:** Composición fisicoquímica de la biomasa empleada en las pruebas experimentales..... 43

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Área	m <sup>2</sup>	
Cp	Capacidad calorífica	J/kg K	
D	Diámetro	m	
E	Energía de activación	J/mol	
fb	Función distribución de burbujas		Ecuación 2.31
fp	Función número de partículas		Ecuación 2.9
H	Entalpía	J	
h	Coeficiente de transferencia de calor		Ecuación 2.43
hm	Coeficiente de transferencia de masa		Ecuación 2.44
Ko	Factor pre-exponencial	1/s	Ecuación 2.42
m	Masa	Kg	
n	Numero de orificios de la placa distribuidora		
Nu_p	Numero de Nusselt de partícula		Ecuación 2.45
P	Presión	Pa	
Pr_p	Numero de Prandlt de partícula		Ecuación 2.46
r	Radio	m	
R	Constante universal de los gases	J/mol K	
Re_mf	Numero de Reynolds de mínima fluidización		Ecuación 2.22
Re_p	Numero de Reynolds de partícula		Ecuación 2.47
t	Tiempo	s	
T	Temperatura	K	
U_mf	Velocidad de mínima fluidización	m/s	Ecuación 2.23
Ub	Velocidad de la burbuja	m/s	Ecuación 2.26
Ue	Velocidad del gas en la emulsión	m/s	Ecuación 2.27
Ut	Velocidad terminal	m/s	Ecuación 2.24
z	Altura del reactor	m	

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\delta$	Fracción de burbujas		Ecuación 2.25
$\varepsilon$	Emisividad de la pared del reactor		
$\kappa$	Conductividad térmica	W/m K	
$\mu$	Viscosidad	Pa s	Ecuación 2.39
$\rho$	Densidad	kg/m <sup>3</sup>	Ecuación 2.38
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzman	W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup>	
$\Upsilon$	Fracción másica		

## Subíndices

Subíndice	Término
biom	Biomasa
gas	Gas en la partícula
tar	Tar en la partícula
char	Char en la partícula
b	Burbuja
g	Gas
Ge	Gas en la emulsión
p	Partícula
r	Reactor



# Introducción

La creciente preocupación por el cambio climático y el agotamiento de los combustibles fósiles, ha estimulado el estudio de potenciales fuentes de energía renovable y el desarrollo de tecnologías para un aprovechamiento eficiente y ambientalmente sostenible de estas. Colombia, por sus condiciones climáticas, ofrece condiciones propicias para el desarrollo de actividades agrarias las cuales son una fuente significativa de biomasa residual. Esta, constituye una fuente alternativa de energía renovable para la cual es necesario desarrollar y optimizar procesos que permitan superar las limitaciones técnicas y económicas de su uso en la producción de energía.

La biomasa, resulta ser atractiva y es usada desde la antigüedad como materia prima para la producción de energía ya que al ser sometida a un proceso de combustión no contribuye de forma importante al calentamiento global por tener un balance de CO<sub>2</sub> neutro. Además, respecto a otras fuentes de energía renovable tiene como ventaja su flexibilidad ya que puede ser transformada en combustibles gaseosos, líquidos o sólidos. Esta transformación se puede realizar por medio de procesos bioquímicos como digestión anaerobia y fermentación alcohólica o a través de procesos termoquímicos como combustión directa, pirólisis y gasificación [1].

El proceso de pirólisis rápida de biomasa, es desde el punto de vista tecno-económico el proceso de conversión energética de biomasa más rentable, especialmente comparándolo con los procesos biológicos. Ya que por una parte se puede utilizar el residuo completo sin mayor pre tratamiento (lavados, hidrólisis, esterilización, desmineralización, entre otros), además los procesos toman pocos segundos o minutos en comparación los días o semanas que requiere una transformación enzimática [2].

La pirólisis rápida es un proceso termoquímico a temperatura moderada (~500°C) en el que la biomasa se calienta rápidamente en ausencia de agente oxidante. La biomasa se

descompone generando gases condensables, no condensables, y carbonizado. Una vez enfriados los gases, se obtiene un líquido viscoso color marrón con un poder calorífico de aproximadamente la mitad del aceite combustible convencional. El rendimiento de líquido oscila entre el 60 y el 75% dependiendo de la materia prima utilizada, la temperatura y presión de operación, la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula de biomasa.

Los principales tecnologías usadas para el proceso de pirólisis rápida son lecho fluidizado, lecho fijo, lecho circulante, al vacío, y conos rotatorios. Una de las más usadas es el lecho fluidizado ya que es una tecnología madura y bien estudiada, de simple construcción y mantenimiento, con buen control de temperatura y buen coeficiente de transferencia de calor. El rendimiento de la producción de líquido reportado para esta tecnología es del 70 al 75%, y además, permite controlar el tiempo de residencia con el flujo gas fluidizante, de modo que sea más alto para el char que para el vapor [3].

Las variables de diseño que permiten escalar un reactor en lecho fluidizado se relacionan con el tiempo de residencia, el flujo de gas de arrastre, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, entre otras. El tiempo de residencia puede variar entre 0.5 y 2 segundos y el tamaño de la partícula se recomienda que sea menor a 2.3 mm [4], [5]. Sin embargo, aunque este proceso se ha estudiado desde hace varias décadas, y son muchos los reportes que se han realizado; existen muchos puntos débiles asociados con el modelamiento del proceso, lo que dificulta su diseño, escalado y optimización [6].

La producción de bioaceite a partir de pirólisis rápida de biomasa residual en reactores de lecho fluidizado, está fuertemente influenciada por la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de las partículas y de los gases en el interior del equipo [3]. La medición experimental de estos parámetros es una tarea difícil y genera incertidumbre al momento de evaluar la correspondencia entre estos factores y el rendimiento del proceso [7]. Aunque existen modelos que predicen la evolución de la temperatura y distribución de los productos obtenidos, son pocos los estudios enfocados a la evaluación de la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia de los gases en el reactor y su efecto sobre el rendimiento del proceso.

El objetivo general de esta tesis es desarrollar un modelo de base fenomenológica para un reactor de lecho fluidizado burbujeante que dé cuenta de la velocidad de calentamiento de la partícula y la distribución de tamaño de burbujas durante el proceso de pirólisis rápida de biomasa. Para esto, se plantearon los siguientes objetivos específicos.

- Formular el conjunto de ecuaciones matemáticas que identifican el proceso de pirólisis en lecho fluidizado burbujeante, tanto a nivel de partícula, como a nivel del lecho.
- Evaluar el efecto del tamaño de la biomasa y la distribución de tamaño de burbuja sobre la velocidad de calentamiento de las partículas de biomasa y el tiempo de residencia de los gases al interior del reactor.
- Validar el modelo desarrollado con datos obtenidos experimentalmente.

En el desarrollo de este trabajo, inicialmente se presenta de forma general el proceso de pirólisis rápida, sus principales características y una revisión del estado del arte de los avances en el modelado de lechos fluidizados y del proceso de pirólisis rápida de biomasa. Posteriormente, se realiza el desarrollo de las ecuaciones que conforman el modelo matemático de la partícula y el lecho. En las secciones siguientes se presenta el algoritmo de solución propuesto, el análisis y discusión de los resultados y por último se plantean las conclusiones del trabajo y recomendaciones para trabajos futuro.

# **1. Marco teórico**

En esta sección se presentan las principales características del proceso de pirólisis rápida de biomasa, las variables que afectan el rendimiento del proceso, las tecnologías disponibles para su implementación y el estado del arte de los trabajos realizados en modelado y simulación de lechos fluidizados y específicamente del proceso de pirólisis rápida de biomasa.

## **1.1 Generalidades del proceso de pirolisis rápida de biomasa**

La pirólisis rápida es un proceso de degradación térmica en ausencia de agente oxidante, caracterizado por un calentamiento rápido hasta temperaturas moderadas y cortos tiempos de residencia de gases. Los productos de este proceso son gases no condensables, tar y carbonizado; una vez condensado el tar se obtiene como producto principal un líquido con un poder calorífico cercano a la mitad de un aceite combustible tradicional el cual puede ser usado para la producción energía, combustibles y productos químicos. Dependiendo de las condiciones de operación, de las características de la biomasa y de tecnología empleada, se posible obtener rendimientos entre 60-75% de bioaceite, 15-25% de sólidos y 10-15% de gases [3].

### 1.1.1 Variables que afectan el proceso de pirólisis rápida

La producción de bioaceite a partir de pirólisis rápida se ve afectada por variables como temperatura, velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y tiempo de residencia de partículas y gases en el interior del equipo [3]. A continuación se exponen los efectos de cada una de ellas sobre el rendimiento del proceso.

- La temperatura juega un papel importante tanto en el rendimiento como en la distribución de los productos de pirólisis. Aumentos en la temperatura favorecen la formación de gases no condensables mientras disminuyen la producción de carbonizado; temperaturas bajas no permiten la degradación de la totalidad de los compuestos de la biomasa. De otro lado, estudios realizados con madera mostraron un rendimiento máximo de bioaceite alrededor de 500°C donde se favorece la conversión y se minimiza el craqueo de gases condensables [3].
- Al igual que la temperatura, la velocidad de calentamiento afecta tanto la composición como el rendimiento de productos y es la principal diferencia entre pirólisis lenta y rápida. Una alta tasa de calentamiento aumenta el rendimiento de bioaceite mientras que bajas tasas favorecen la formación de producto sólido. Aunque es difícil medir y controlar esta variable, en la literatura se reportan tasas entre 1-100°C/min para pirólisis lenta y >1000°C/min para pirólisis rápida [8], [9].
- El tamaño de las partículas es limitado por la transferencia de calor ya que la conductividad térmica de la biomasa es baja y su efecto está ligado a la velocidad de calentamiento. Partículas grandes tienen bajas tasas de calentamiento mientras que las de menor tamaño se calientan rápidamente y permiten más fácilmente la salida de los vapores. El tamaño generalmente usado es < 2mm [10], [11].
- El tiempo que los gases permanecen en el reactor depende del flujo de gas de fluidización y del volumen del reactor, estudios experimentales encontraron un aumento en la producción de líquidos a tiempos de residencia cortos debido a la reducción de las reacciones secundarias [12]. Contrario a los gases, altos tiempos de residencia de las partículas garantizan la conversión de la biomasa.

Teniendo en cuenta lo anterior y estudios realizados, en la literatura se reportan como condiciones de operación para pirólisis rápida temperatura en un rango de 425-550°C, partículas pequeñas (< 2mm) y cortos tiempos de residencia de gases (< 2s) [9], [13], [14].

### 1.1.2 Tecnologías disponibles

Con el fin de permitir el desarrollo y aplicación a nivel industrial del proceso de pirólisis rápida se han propuesto y estudiado diferentes reactores y configuraciones de proceso, entre las que se encuentran los reactores de lecho fluidizado, lecho fijo, lecho circulante, al vacío, y conos rotatorios. Estas tecnologías cuentan con diferentes mecanismos de calentamiento como combustión parcial, recirculación de gases, suministro de calor a través de la pared del reactor y partículas inertes calientes.

Los reactores de lecho fijo son los más antiguos, su calentamiento se da por combustión parcial o por una fuente externa de energía. Tienen bajas tasas de calentamiento y altos tiempos de residencia lo que favorece la producción de carbonizado en detrimento de la producción de líquidos que es cercana al 20% [10]. Por otra parte, la tecnología de lecho fluidizado es una de las más usadas en los procesos de pirólisis rápida, ya que su diseño y funcionamiento han sido ampliamente estudiados, es de fácil construcción y mantenimiento y tiene buen control de temperatura, además de altos coeficientes de transferencia de calor y masa. Se ha reportado rendimiento de bioaceite entre 70-75%, el tiempo de residencia de gases oscila entre 0.5 y 2 segundos, el tamaño de la partícula debe ser menor a 2.3 mm y los mecanismos de transferencia de calor son 4% por convección, 94% por conducción y un 1 % de radiación [4], [5].

Otra configuración usada en este proceso es el lecho circulante, cuya principal característica es la recirculación de las partículas no convertidas. Estos reactores tienen altas tasas de transferencia de calor y pueden operar con tamaños de partícula de hasta 6 mm. Sin embargo, la presencia de sólidos a alta temperatura favorece las reacciones

secundarias de craqueo de tales. Se reportan rendimientos de bioaceite cercanos al 60% y sus mecanismos de transferencia de calor son 19% por convección, 80% por conducción y 1% por radiación [4], [5].

También se encuentran en la literatura estudios de reactores de abrasión, al vacío y rotatorios. En la pirólisis por abrasión, se crea una presión entre las partículas y las paredes calientes por medios mecánicos o por acción de la fuerza centrífuga, tienen altas tasas de calentamiento, su rendimiento es de hasta 80% de bioaceite con bajo contenido de humedad pero su desarrollo se encuentra aún a nivel experimental [10]. Mientras que en el reactor de cono rotatorio las partículas de biomasa son alimentadas junto con partículas inertes calientes y la fuerza centrífuga las mantiene contra las paredes calientes del reactor. Con este mecanismo, se obtienen altas tasas de calentamiento, cortos tiempos de residencia y un rendimiento de bioaceite del 60-70%. Aunque esta tecnología no requiere de gas de arrastre, presenta dificultades de escalado y operación [3]. Por otra parte, en el proceso de pirólisis al vacío, el reactor está formado por una serie de placas calientes desde 200°C en la parte superior del reactor hasta 400°C en la parte inferior. Al caer por las placas la biomasa reacciona produciendo entre 35-50% de líquidos, este bajo rendimiento debido a la baja tasa de calentamiento [10].

Teniendo en cuenta las características de cada una de estas tecnologías y su nivel de desarrollo, para este trabajo se estudiara el proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado debido a la madurez de esta tecnología sus ventajas operacionales y los rendimientos reportados.

## **1.2 Modelado de reactores de lecho fluidizado**

Variedad de modelos han sido propuestos en el estudio de reactores de lecho fluidizado; desde modelos sencillos como flujo pistón hasta modelos hidrodinámicos complejos. Como una primera aproximación al comportamiento de los lechos fluidizados se encuentran los modelos pseudo-homogéneos (1 fase) como flujo pistón, modelos de dispersión, modelos de distribución de tiempo de residencia y los modelos de tanques en

serie, los cuales comparados con resultados experimentales, ofrecen una mala representación de los lechos fluidizados [15].

En 1952, Toomey & Jhonstone plantearon el modelo de las dos fases el cual Davidson & Harrison retomaron en 1963. Este modelo considera la existencia de dos fases: emulsión, compuesta por gas y partículas y burbuja formada por gas libre de sólidos. Además, considera la fase emulsión en estado de mínima fluidización y que la burbuja está formada por el exceso de gas respecto al necesario para mínima fluidización. Considera burbujas esféricas, presión constante dentro de la burbuja y la fase emulsión perfectamente mezclada. Aunque este modelo tiene falencias en la predicción de fenómenos asociados con la fase burbuja, es uno de los más usados por los investigadores en el modelado de lechos fluidizados [15], [16].

Posteriormente, el modelo de las tres fases fue propuesto por Kunii & Levenspiel en 1968 los cuales observaron que las burbujas no son esféricas y tienen a su alrededor una zona llamada nube en la que la emulsión penetra la burbuja. Debido al gradiente de presión entre la nube y la emulsión, se genera una mezcla turbulenta atrás de la burbuja que arrastra una estela de sólidos a medida que esta asciende. Sin embargo, aunque este modelo logra explicar el de mezclado de los sólidos en el lecho, es complejo y con un alto costo computacional [16], [17].

A partir de los modelos de dos y tres fases, se han desarrollado modelos hidrodinámicos más complejos que consideran por ejemplo el cambio de tamaño de las burbujas en la dirección axial, burbujas no esféricas, y resistencia despreciable a la transferencia entre las fases burbuja-nube y nube-emulsión. Entre estos se destacan los modelos de ensamble de burbujas y acoplados con balances de población [15]



### 1.3 Estado del arte

El diseño y escalado de reactores de pirólisis rápida de biomasa en lecho fluidizado ha sido basado en parámetros obtenidos experimentalmente en equipos piloto, los cuales son válidos para condiciones y sistemas particulares, perdiendo generalidad. Por esto, se han propuesto modelos que describen el comportamiento del proceso. Gran parte de estos, combinan un modelo cinético con las ecuaciones de conservación de materia, momento y energía, permitiendo evaluar la influencia de parámetros de diseño y operación en el rendimiento del proceso. Sin embargo, estos no son modelos detallados, y no describen los fenómenos en la fase sólida [18].

Di Blasi [18] desarrolló un modelo orientado a la predicción de la formación de productos acoplado un modelo de partícula con un modelo de transferencia de calor en el lecho, teniendo en cuenta correlaciones que describen la hidrodinámica de lechos fluidizados. Este es un modelo se concentra en los fenómenos dentro de la partícula, su velocidad de calentamiento y la difusión de los vapores producidos dentro de ella. Sin embargo, no considera en detalle las interacciones burbujas-emulsión y sólido-sólido en el lecho.

Lathouwers & Bellan [19] presentaron un modelo basado en ecuaciones de transporte, que describe la dinámica de una mezcla reactiva sólido-gas aplicada a la predicción de rendimiento del proceso de pirólisis rápida en lecho fluidizado. En trabajos posteriores [20], con el fin de evaluar condiciones óptimas de operación para maximizar la producción de líquidos, se desarrolló un modelo en donde acopla un modelo de cinéticas superpuestas de celulosa, hemicelulosa y lignina al modelo hidrodinámico propuesto para la mezcla densa sólido-gas. Aunque este es un modelo detallado para el lecho fluidizado que permite estudiar las interacciones sólido-gas, no tiene en cuenta los fenómenos dentro de la partícula como la difusión de los productos. Tampoco, es correcto representar la cinética de la biomasa global, con base en las cinéticas de los componentes de manera individual ya que puede no representar la química real de esta biomasa.

Con el objetivo de estudiar el efecto de las condiciones de operación en la participación porcentual de los productos de pirólisis rápida de madera, Luo et al [21] propusieron un

modelo que integra una cinética global, la cual considera también las reacciones secundarias de craqueo y re-polimerización con las ecuaciones de transporte. Al igual que el modelo desarrollado por Di Blasi [18], este es un modelo centrado en los fenómenos dentro de la partícula, considerando que la reacción comienza en la superficie hasta el núcleo y los vapores producidos se difunden dentro de la partícula. En cuanto al modelo hidrodinámico, el tiempo de residencia de los gases es calculado con un modelo de flujo pistón por lo cual no se tiene en cuenta la formación de burbujas y su velocidad en el lecho.

Papadikis et al.[22] desarrollaron un modelo CFD euleriano- lagrangiano para el transporte de momento entre el gas fluidizante y las partículas de arena del lecho, capaz de predecir el movimiento de las partículas y estudiar la influencia de los parámetros de diseño en el comportamiento del lecho. Este modelo es aplicado a pirólisis rápida integrando un modelo cinético semi-global en dos etapas donde se consideran reacciones secundarias y ecuaciones de transporte, teniendo en cuenta tiempo de residencia de gases y partículas [23] y aplicado a la predicción del rendimiento del proceso. En trabajos posteriores, acoplaron modelos que permiten estudiar el impacto de la reducción de tamaño de partícula a lo largo del lecho [23] y el impacto del tamaño de partícula en el coeficiente de transferencia de calor lecho-partícula [24]. La disminución de tamaño de partícula fue estudiada por medio de dos modelos, el primero asumiendo el cambio de volumen igual al volumen perdido por devolatilización de la biomasa y el segundo toma el volumen final igual a la mitad del volumen inicial. De estos estudios, encontraron que para partículas pequeñas, del orden de 500  $\mu\text{m}$ , puede considerarse que la partícula conserva su tamaño a medida que reacciona y que el mecanismo de transferencia de calor depende del tamaño de la partícula, tamaños pequeños reducen el efecto de las reacciones secundarias ya que el perfil de temperatura es más uniforme dentro del sólido.

Un modelo cinético global que describe reacciones primarias y secundarias acoplado con las ecuaciones de conservación de materia y energía y un modelo hidrodinámico que calcula la velocidad y diámetro de las burbujas en el lecho por medio de correlaciones empíricas fue presentado por Kaushal & Abedi [25]. Los resultados de las simulaciones con este modelo se ajustaron a los datos experimentales reportados en la literatura. Sin

embargo, la conversión en el proceso de pirólisis rápida depende de fuertemente de las propiedades de transporte por lo cual la selección del modelo hidrodinámico tiene gran impacto en la predicción del rendimiento de productos líquidos, por lo cual este es un aspecto clave a la hora de modelar el proceso de pirólisis rápida.

Con el fin de encontrar condiciones de operación que maximicen la producción de bioaceite, Rabinovich et al.[26] presentaron un modelo de partícula con cinéticas superpuestas y un modelo CFD que describe el comportamiento de un ensamble de partículas en un lecho fluidizado por medio de la ecuación de movimiento de Newton para las partículas y Navier-Stokes para el gas. Este modelo desarrollado para pirólisis rápida de partículas de madera no describe en detalle los fenómenos que se dan en el lecho fluidizado y su efecto en el rendimiento del proceso.

Sudhakar & Kolar [27] desarrollaron un modelo de devolatilización de biomasa en atmósfera caliente en un reactor de lecho fluidizado, integrando ecuaciones de conservación de materia y energía a un modelo cinético global. Este es un modelo centrado en la producción de char y en el efecto de la reducción de tamaño de partícula a lo largo del lecho, por lo cual no involucra reacciones secundarias y no hace énfasis en la hidrodinámica del lecho, aspectos claves para la predicción del rendimiento de producto líquido.

Xue et al.[28] presentaron un modelo CFD Euleriano-Euleriano acoplado una cinética multi-etapa y modelando la biomasa como una mezcla de celulosa, hemicelulosa y lignina. A diferencia de otros modelos de este tipo, tiene en cuenta el cambio de volumen de las partículas en el lecho teniendo porosidad variable de las mismas. Además, tiene en cuenta el efecto del tiempo de residencia de los gases calculándolo como el tiempo de residencia del agente fluidizante pero no tiene en cuenta para esto la formación de burbujas y su velocidad.

Para hacer seguimiento de los productos de pirólisis rápida de biomasa, Boateng & Mtui [29] desarrollaron un modelo CFD euleriano-euleriano basado en ecuaciones de transporte y una cinética de devolatilización global, realizando un estudio detallado de la hidrodinámica del lecho. Sin embargo, este modelo no tiene en cuenta las reacciones

secundarias en fase gaseosa, lo cual afecta de forma importante la distribución de productos, en especial el rendimiento de líquido.

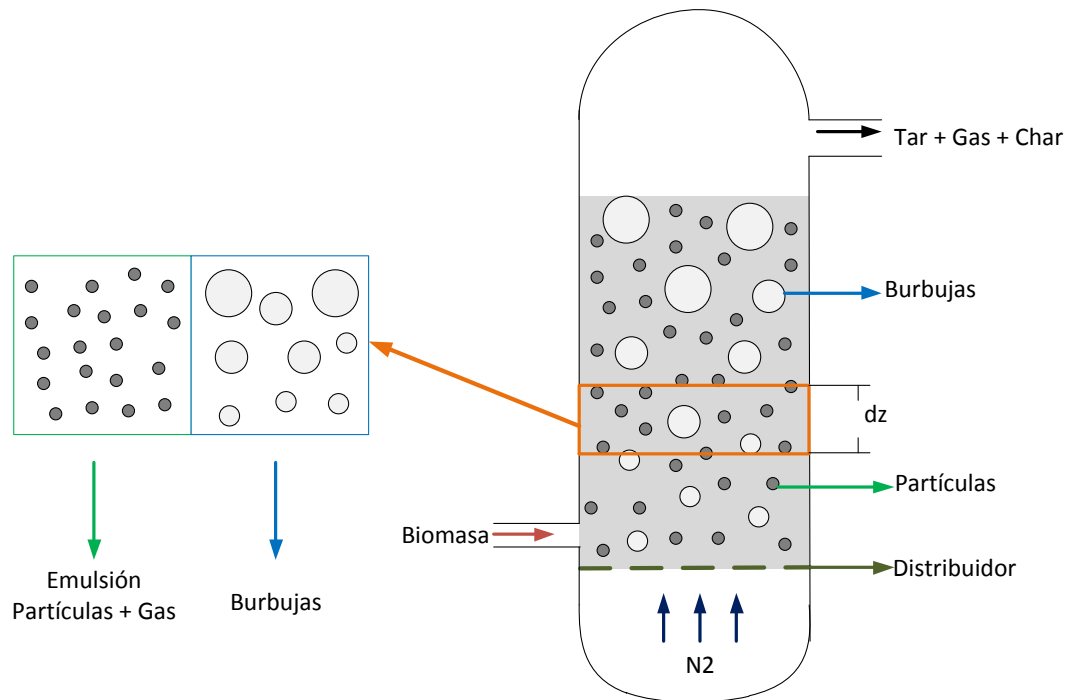
Mellin et al.[30] desarrollaron un modelo CFD euleriano-euleriano en tres dimensiones que combina ecuaciones de conservación de masa, energía y momento con un modelo de cinéticas superpuestas de celulosa, hemicelulosa y lignina. Este modelo se concentra en predecir la dinámica de la fase gaseosa encontrando poca dependencia del rendimiento de líquidos con el flujo de agente fluidizante. Posteriormente, este modelo fue mejorado acoplando al modelo la degradación de cada uno de los subcomponentes de la biomasa y haciendo seguimiento de las principales fracciones del bioaceite y compuestos como el levoglucosan [31]. Aunque este modelo un buen ajuste con los datos experimentales, subestima el contenido de agua del bio-aceite debido las reacciones secundarias.

En general, los estudios realizados se centran en predecir el rendimiento de bio-aceite y el efecto de la temperatura de operación y el tamaño de las partículas de biomasa. Sin embargo, en estos modelos no se ha estudiado explícitamente la velocidad de calentamiento, el cual es un factor determinante en el proceso y una de las principales características del proceso de pirólisis rápida [3]. Además, en pocos trabajos se evalúa el efecto de las burbujas en el cálculo del tiempo de residencia de los gases y por ende en el grado de avance de las reacciones secundarias. Es así, que en este trabajo se propone un modelo de base fenomenológica que da cuenta de la velocidad de calentamiento de la partícula, la distribución de tamaño de burbujas, su efecto en el tiempo de residencia de los gases y en el rendimiento del proceso. Esto, a través de la incorporación de balances de población a un modelo de las dos fases.

## 2. Modelo matemático

En este capítulo se presenta el desarrollo de un modelo capaz de describir el comportamiento de un reactor de lecho fluidizado burbujeante para la producción de bioaceite mediante pirólisis rápida de biomasa. En el modelo propuesto, partículas de biomasa ingresan al reactor y quedan suspendidas por el gas fluidizante (nitrógeno) que ingresa por la parte inferior del reactor a través de una placa distribuidora. El gas en exceso con respecto a la velocidad de mínima fluidización forma burbujas que ascienden a lo largo del reactor. Un esquema general de este sistema se muestra en la Figura 2-1.

**Figura 2-1:** Esquema del general del reactor de lecho fluidizado a modelar



Las principales características y suposiciones realizadas en el desarrollo de este modelo son:

- El modelo se desarrolló en estado transitorio y es unidimensional, los cambios en el lecho ocurren solamente en la dirección axial.
- Se consideró la existencia de dos fases, emulsión y burbuja. La emulsión está formada por gas y partículas, mientras que la burbuja está constituida por gas libre de sólidos.
- La transferencia de calor y masa se da entre las partículas y el gas de la emulsión y entre las burbujas y el gas de la emulsión. No hay transferencia entre las burbujas y las partículas.
- Se empleó un mecanismo de reacción semi-global en dos etapas en el que se considera la formación primaria de productos y las reacciones secundarias del tar formado.
- Se plantearon balances de población para la distribución de densidad/temperatura de las partículas y para la distribución de tamaño de las burbujas.

En los subcapítulos siguientes se describirán las ecuaciones básicas que conforman modelo desarrollado.

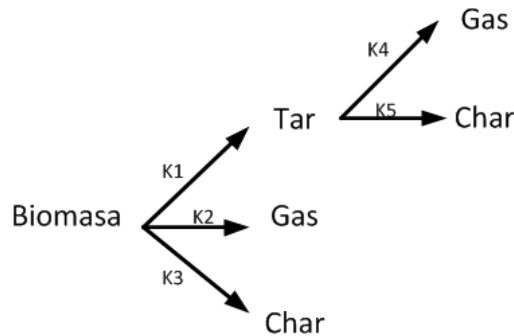
## **2.1 Modelo de partícula**

Con el fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula y su velocidad de calentamiento, se desarrolló un modelo para una partícula de biomasa en un lecho fluidizado que posteriormente se acopló al modelo de lecho. En el modelo se planteó el balance de energía de la partícula, además de los balances por especies para hacer seguimiento a la biomasa, los gases no condensables, los volátiles y el char.

### 2.1.1 Modelo cinético de partícula

La cinética de pirólisis rápida de biomasa fue modelada usando el mecanismo semi-global en dos etapas que se muestra en la Figura 2-2. Este modelo tiene en cuenta la formación primaria de gases no condensables (gases), volátiles condensables (tar) y carbonizado (char), además incluye reacciones secundarias de craqueo y re-polimerización del tar para producir gas y char secundario.

**Figura 2-2:** Esquema de reacción semi-global en 2 etapas (Papadikis et al. 2009)



El cambio de masa de cada especie es igual a la generación o consumo debido a las reacciones de pirólisis. Las ecuaciones de balance de masa por especies se presentan a continuación.

$$\frac{\partial m_{biom_i,dz}}{\partial t} = -(r1 + r2 + r3)m_{biom_i,dz} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial m_{gas_i,dz}}{\partial t} = r1 m_{biom_i,dz} + r5 m_{tar_i,dz} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial m_{tar_i,dz}}{\partial t} = r2 m_{biom_i,dz} - (r4 + r5) m_{tar_i,dz} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial m_{char_i,dz}}{\partial t} = r3 m_{biom_i,dz} + r5 m_{tar_i,dz} \quad (2.4)$$

$$r_i = k_{oi} * e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (2.5)$$

El modelo cinético usa la ecuación de Arrhenius (2.5) cuyos parámetros fueron obtenidos por Chan [33] para las reacciones primarias y para las reacciones secundarias fueron tomados de [25]. Los coeficientes cinéticos para este modelo son resumidos en la Tabla 2-1.

**Tabla 2-1:** Parámetros cinéticos para el esquema de reacción presentado en la Figura 2-2 [25], [33]

$K_{oi}$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_a$ [kJ/mol]
1,3 e08	140
2,0 e08	133
1,08 e07	121
3,66 e04	32
3,615	75

Como condiciones iniciales, en el tiempo  $t=0$  existe una masa inicial de biomasa y la masa de los productos es igual a cero.

### 2.1.2 Balance de energía de la partícula

El calentamiento de las partículas se da desde la superficie hasta el núcleo. Al interior de la partícula el mecanismo de transferencia de calor es por conducción como se muestra en la ecuación de balance obteniendo así un perfil radial de temperatura.

$$\frac{\partial T_{p_i,dz}}{\partial t} = \frac{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 k_p \frac{\partial T_{p_i,dz}}{\partial r} \right) + \frac{\partial \rho_{p_i,dz}}{\partial t} \Delta H_{rxn}}{\rho_{p_i,dz} c_p} \quad (2.6)$$

En la superficie de la partícula la transferencia de calor se da por convección con el agente fluidizante caliente y por radiación de la pared del reactor.



$$k_p \frac{\partial T_{p_i}}{\partial r} = \epsilon_p \sigma_p (T_w^4 - T_{p_i}^4) + h_{gp} (T_g - T_{p_i}) \quad (2.7)$$

Y la condición de frontera en el centro de la partícula está dada por

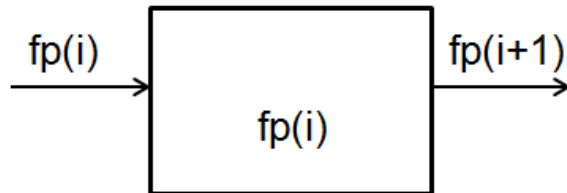
$$\frac{\partial T_{p_i}}{\partial r} = 0 \quad (2.8)$$

## 2.2 Partículas en la fase emulsión

Al interior del lecho, se encuentra un conjunto de partículas cuya evolución temporal y espacial depende del comportamiento de cada una de ellas. En esta sección se presentan las ecuaciones de balance de población que describen la distribución del número de partículas respecto a la densidad y la temperatura, para posteriormente describir el comportamiento del lecho a través de la integración sobre la totalidad de las partículas.

### 2.2.1 Distribución de densidad de partículas

**Figura 2-3:** Balance de partículas en un diferencial de densidad



Asumiendo que las partículas están perfectamente mezcladas, el balance de partículas contenidas en un diferencial de densidad en un instante  $t$  se puede expresar como:

$$f_p(\rho_p, t) = f_p(\rho_p, t - \Delta t) + F_{p,en} - F_{p,s} \quad (2.9)$$

$$F_{p,en} = f_p(\rho_p - \Delta\rho, t - \Delta t) \quad (2.10)$$

$$F_{p,s} = f_p(\rho_p, t - \Delta t) \quad (2.11)$$

Condiciones de frontera

Para  $\rho_p = \rho_{p_o}$

$$F_{p,en} = f_{p,en} \quad (2.12)$$

Para  $\rho_p = \rho_{p_{min}}$

$$F_{p,s} = f_{p,en} \quad (2.13)$$

## 2.2.2 Distribución de temperatura de partículas

Análogo a la derivación de la distribución de densidad de partículas

$$f_p(T_p, t) = f_p(T_p, t - \Delta t) + F_{p,en} - F_{p,s} \quad (2.14)$$

$$F_{p,en} = f_p(T_p - \Delta T, t - \Delta t) \quad (2.15)$$

$$F_{p,s} = f_p(T_p, t - \Delta t) \quad (2.16)$$

Condiciones de frontera

Para  $T_p = T_{p_o}$

$$F_{p,en} = f_{p,en} \quad (2.17)$$

Para  $T_p = T_{p_{max}}$

$$F_{p,en} = f_{p,en}$$

### 2.2.3 Balance de masa para las partículas en la emulsión

La masa total de cada especie en un tiempo  $t$  y en un diferencial de volumen está dada por la integral de la masa total de cada partícula por el número de partículas de esta densidad.

$$m_p(t, \Delta z) = \int f_p (-r_1 + r_2) m_{biom_i} + r_5 m_{tar_i} dr_p d\rho_p \quad (2.18)$$

$$m_{gas_p}(t, \Delta z) = \int f_p r_1 m_{biom_i} dr_p d\rho_p \quad (2.19)$$

$$m_{tar_p}(t, \Delta z) = \int f_p (r_2 m_{biom_i} - r_5 m_{tar_i}) dr_p d\rho_p \quad (2.20)$$

De igual forma, la temperatura promedio de las partículas en un tiempo  $t$  y un diferencial de volumen está dada por la integral de temperatura de cada partícula por el número de partículas de esta temperatura dividida el número total de partículas.

$$T_p(t, \Delta z) = \frac{1}{N_p} \int f_p T_{p,i} dr_p d\rho_p \quad (2.21)$$

## 2.3 Hidrodinámica del lecho fluidizado

En esta sección se presentan las expresiones para el cálculo de las principales variables hidrodinámicas necesarias para el desarrollo del modelo como la velocidad mínima de fluidización, la velocidad terminal, la velocidad de las fases y la dinámica de las burbujas. Se tiene en cuenta la formación de las burbujas en la placa distribuidora y se acopla un balance de población para la distribución de tamaño de burbuja.

### 2.3.1 Velocidad mínima de fluidización

La velocidad mínima de fluidización es uno de los parámetros más importantes en el diseño y operación de reactores de lecho fluidizado y se define como la velocidad a la cual la fuerza de arrastre supera el peso de las partículas. En la literatura existen gran variedad de correlaciones para el cálculo de la velocidad mínima de fluidización, en este modelo se empleó la correlación de Wen & Yu [17] por ser una de las más simples y precisas.

$$Re_{mf} = \left( a_1^2 + \frac{a_2 (D_p^3 \rho_g g (\rho_p - \rho_g))}{\mu_g^2} \right)^{0.5} - a_1 \quad (2.22)$$

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_g}{D_p \rho_g} \quad (2.23)$$

Los coeficientes de la ecuación fueron establecidos por Wen & Yu como  $a_1=33.7$  y  $a_2=0.0408$ .

### 2.3.2 Velocidad terminal

La velocidad terminal es una característica propia de cada partícula y existen variedad de correlaciones para su estimación de acuerdo las propiedades de esta: esferas porosas, partículas no esféricas, entre otras. Para el caso de una partícula esférica cayendo en un fluido se iguala la fuerza de arrastre y la fuerza de gravedad (Ley de Stokes) obteniendo la siguiente expresión.

$$U_t = \frac{g D_p^2 (\rho_p - \rho_g)}{18 \mu_g} \quad (2.24)$$

En un reactor de lecho fluidizado este es un parámetro importante ya que a medida que la partícula pierde masa, su velocidad terminal disminuye hasta el punto donde la velocidad del gas la supera y la partícula abandona el lecho estableciendo en este punto su tiempo de residencia.

### 2.3.3 Velocidad del gas en la emulsión y las burbujas

La velocidad del gas debe ser varias veces la velocidad de mínima fluidización pero inferior a la velocidad terminal, esto con el fin de garantizar un tiempo de residencia suficiente para alcanzar un alto grado de conversión de las partículas. Para el cálculo de la velocidad de las burbujas y la fracción de esta fase, se usaron las expresiones propuestas por Kunni & Levenspiel [34] y Cui et al [35] respectivamente.

$$\delta = 0.534 \left( 1 - e^{-\frac{U_o - U_{mf}}{0.413}} \right) \quad (2.25)$$

$$U_b = U_o - U_{mf} + 0.711(gD_b)^{0.5} \quad (2.26)$$

$$U_e = \frac{U_o - \delta U_b}{1 - \delta} \quad (2.27)$$

El gas en exceso respecto al necesario para mínima fluidización forma las burbujas y determinan junto con el diámetro la velocidad y la fracción de la fase burbuja. El gas en la emulsión mantiene esta fase en condiciones de fluidización y su velocidad se calcula de acuerdo a la fracción de la emulsión en el reactor.

### 2.3.4 Formación de burbujas

El diámetro inicial de las burbujas es un parámetro esencial para determinar la forma como crecen las burbujas a medida que ascienden por el lecho desde la placa

distribuidora. Existen múltiples expresiones que describen la formación de burbujas dependiendo de la configuración de la placa distribuidora, entre las cuales se destacan las ecuaciones de Miwa et. al. (1971) para la formación de burbujas en un plato perforado (Ecuación 2.28) y en un plato poroso (Ecuación 2.29) a partir de las cuales se desarrollaron otras expresiones con resultados similares [36].

$$D_{bo} = 0.347(A_r(U_o - U_{mf})/n)^{0.4} \quad (2.28)$$

$$D_{bo} = 0.00376(U_o - U_{mf})^2 \quad (2.29)$$

La presencia de gas en exceso en relación al requerido para mantener las condiciones de mínima fluidización hace posible la formación de burbujas. En el caso de un plato perforado también es función del área del reactor y del número de perforaciones (n) de la placa.

### 2.3.5 Distribución de tamaño de burbujas

Con el fin de incorporar al modelo el efecto de la distribución de tamaño de burbujas en la distribución de productos debido a las reacciones secundarias en fase homogénea, se acoplo al modelo la ecuación de balance de población que considera coalescencia de burbujas según el modelo desarrollado por [37].

$$\frac{\partial f_b}{\partial t} = \frac{\partial f_b v_{bz}}{\partial z} + r_g \quad (2.30)$$

Como estrategia de solución de este balance de población, Argyriou et. al proponen una función de distribución de la forma de polinomios de Laguerre como se muestra a continuación.

$$f_b = \frac{\lambda k_o}{a} \frac{1}{(1-\lambda)!} \left(\frac{\lambda m}{a}\right)^{\lambda-1} e^{-\frac{\lambda m}{a}} \quad (2.31)$$

## 2.4 Gas en las fases emulsión y burbuja

El gas se encuentra distribuido entre las fases emulsión y burbuja las cuales intercambian masa y calor. Además, el gas en la fase emulsión intercambia con las partículas en esta misma fase y se dan reacciones secundarias en fase homogénea. A continuación se presentan los balances de materia y energía para el gas.

### 2.4.1 Balance de masa para el gas en la fase emulsión

El cambio de masa de cada especie se debe al intercambio con las partículas y la fase burbuja. Además hay generación o consumo debido a las reacciones secundarias en fase homogénea.

$$\frac{\partial(\rho_g U_e \gamma_{tar,e})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g U_e \gamma_{tar,e})}{\partial z} = m_{tar,p}(t) - r_4 \frac{\partial U_e}{\partial z} + h m_{gas} (\gamma_{tar,e} - \gamma_{tar,b}) \rho_g \frac{\partial A_b}{\partial z} \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial(\rho_g U_e \gamma_{gas,e})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g U_e \gamma_{gas,e})}{\partial z} = m_{gas,p}(t) + r_4 \frac{\partial U_e}{\partial z} + h m_{gas} (\gamma_{gas,e} - \gamma_{gas,b}) \rho_g \frac{\partial A_b}{\partial z} \quad (2.33)$$

### 2.4.2 Balance de masa para la fase burbuja

En la fase burbuja el cambio de masa de las especies se da por intercambio con el gas de la emulsión y por generación o consumo asociados a las reacciones secundarias de los volátiles:

$$\frac{\partial(\rho_b U_b \gamma_{tar,b})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b U_b \gamma_{tar,b})}{\partial z} = -r_4 \frac{\partial U_b}{\partial z} - h m_{gas} (\gamma_{tar,e} - \gamma_{tar,b}) \rho_b \frac{\partial A_b}{\partial z} \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial(\rho_b U_b \gamma_{gas,b})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b U_b \gamma_{gas,b})}{\partial z} = r_4 \frac{\partial U_b}{\partial z} - h m_{gas} (\gamma_{gas,e} - \gamma_{gas,b}) \rho_b \frac{\partial A_b}{\partial z} \quad (2.35)$$

### 2.4.3 Balance de energía para el gas en la fase emulsión

El gas de la fase emulsión intercambia calor por convección con las partículas, con las burbujas de gas y con la pared del reactor:

$$\frac{\partial(\rho_g U_e H_{Ge})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g U_g H_{Ge})}{\partial z} = h_{Ge-b}(T_b - T_{Ge}) \frac{\partial A_b}{\partial z} + h_{Ge-p}(T_p - T_{Ge}) \frac{\partial A_b}{\partial z} + Q \quad (2.36)$$

### 2.4.4 Balance de energía para la fase burbuja

Las burbujas de gas intercambian calor con el gas de la fase emulsión a medida que ascienden en la dirección axial:

$$\frac{\partial(\rho_b U_b H_b)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b U_b H_b)}{\partial z} = - h_{Ge-b}(T_b - T_{Ge}) \frac{\partial A_b}{\partial z} \quad (2.37)$$

## 2.5 Ecuaciones auxiliares

En el desarrollo del modelo, además de las ecuaciones hidrodinámicas, cinéticas y de balance es necesario definir ecuaciones complementarias que permitan estimar parámetros como las propiedades de los gases, de la biomasa y los coeficientes de transferencia de masa y calor. En las sub-secciones siguientes se presentan las expresiones para el cálculo de dichas propiedades.



### 2.5.1 Propiedades de los gases

Las propiedades de los gases fueron estimadas de acuerdo a correlaciones dependientes de la temperatura. La densidad se calculó con la ecuación de gases ideales.

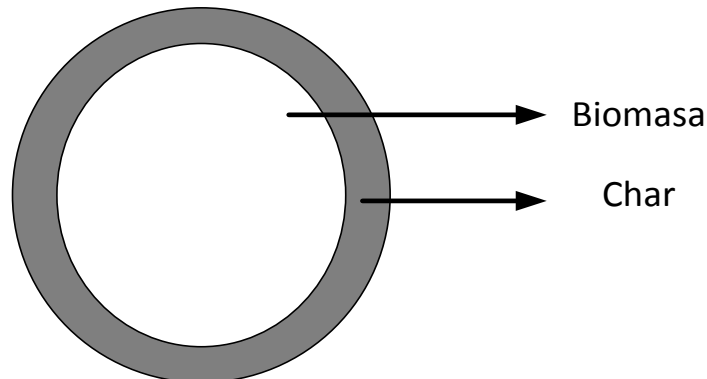
$$P * W = \rho_g RT_g \quad (2.38)$$

$$\mu = \mu_o \left( \frac{T_g}{T_o} \right)^{1.5} \left( \frac{T_o + 111}{T_g + 111} \right) \quad (2.39)$$

### 2.5.2 Propiedades de la biomasa

Las propiedades de la biomasa se calcularon de acuerdo con la fracción másica de biomasa y char en cada partícula en un instante t. A medida que avanzan las reacciones de pirólisis, se va formando en la superficie una capa de carbonizado hasta llegar al centro de la partícula como se presenta en la Figura 2-4.

**Figura 2-4:** Consumo de una partícula de biomasa



De esta forma se ponderan la conductividad térmica y la capacidad calorífica de la partícula teniendo las propiedades de cada especie y su fracción másica:

$$k_p = k_c + |k_{biom} - k_c| \alpha_{biom} \quad (2.40)$$

$$C_p = C_{p_c} + |C_{p_{biom}} - C_{p_c}| \alpha_{biom} \quad (2.41)$$

### 2.5.3 Coeficientes de transferencia

Los modelos de reactores en lecho fluidizado son muy sensibles a los procesos de transferencia de calor y masa, es por esto que numerosos investigadores se han dedicado a su estudio. Desde el enfoque de las dos fases adoptado en este trabajo, hay transferencia entre las partículas y el gas en la emulsión y entre el gas en la emulsión y las burbujas. Como este modelo no considera contacto entre partículas y burbujas, esta transferencia se da a través del gas en la emulsión.

- Transferencia de masa entre el gas de la fase emulsión y la fase burbuja.

Entre las ecuaciones propuestas para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa se encuentra la correlación (ecuación 2.42) propuesta por Sit & Grace como mejora a las ecuaciones existentes que subestimaban la transferencia de masa en las zonas con alta interacción de burbujas [17], [38].

$$hm_{gas} = 2 \frac{U_{mf}}{D_b} + \frac{12}{D_b^{3/2}} \left( \frac{D_G \varepsilon_{mf} U_b}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

- Transferencia de calor entre el gas de la fase emulsión y la fase burbuja.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor entre las burbujas y el gas en la emulsión se hace una analogía con la transferencia de masa como lo recomienda Kunii & Levenspiel [17].

$$h_{Ge\_b} = \frac{U_{mf}\rho_g C_{pg}}{3} + 2\left(\frac{K_g \varepsilon_{mf} U_b \rho_g C_{pg}}{D_b}\right)^{1/2} \quad (2.43)$$

- Transferencia de calor entre las partículas y el gas de la fase emulsión.

El coeficiente de transferencia de calor por convección entre las partículas y el gas es calculado mediante correlaciones para partículas esféricas (ecuación 2.44).

$$h_{Ge-p} = \frac{N_{u\_p} * K_p}{D_p} \quad (2.44)$$

Los números de Nusselt, Prandtl y Reynolds se expresan como:

$$N_{u\_p} = 2 + Re_p^{1/2} * Pr^{1/3} \quad (2.45)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{K_p} \quad (2.46)$$

$$Re_p = \frac{\rho_p U_g D_p}{\mu} \quad (2.47)$$

## 2.6 Solución numérica del modelo matemático

En este capítulo se presenta el algoritmo propuesto para la solución del modelo matemático desarrollado para describir el comportamiento del proceso de pirólisis rápida en lecho fluidizado el cual fue programado en MATLAB 7.0.

Los datos de entrada de este modelo son:

- Geometría del reactor: altura y diámetro interno.
- Placa distribuidora: Tipo de placa, diámetro y número de orificios de la placa.
- Condiciones de entrada de la biomasa: Flujo másico, temperatura, tamaño de partícula y densidad.
- Constantes cinéticas: factores pre-exponenciales y energías de activación.
- Datos numéricos: Numero de nodos en el lecho y en la partícula.
- Condiciones iniciales

El modelo es un sistema de 11 ecuaciones diferenciales parciales correspondientes a 8 balances de materia y 3 balances de energía. Además dos balances de población y ecuaciones auxiliares que dependen de la temperatura y composición de las fases. Resultado de la simulación, el modelo entrega tasa de calentamiento de las partículas, tiempo de residencia de gases y partículas, composición y temperatura de las fases.

En el modelo de partícula el radio es discretizado en  $N$  puntos numerados desde el centro hasta la superficie de la partícula generando  $N$  volúmenes discretos. La densidad de cada volumen discreto es calculada de acuerdo a la masa de dicho volumen. De igual forma, el lecho es discretizado en  $M$  puntos numerados desde la placa distribuidora hasta la altura del reactor. De esta forma, se obtiene un sistema de  $5N + 6M$  ecuaciones diferenciales ordinarias correspondientes a los balances de materia y energía, un balance de población discretizado para las partículas con  $L$  nodos, una ecuación diferencial ordinaria correspondiente al balance de población de las burbujas y las ecuaciones auxiliares.

La discretización de las ecuaciones se realizó usando el método de diferencias finitas centradas para finalmente resolver el modelo de forma simultánea empleando la subrutina de MATLAB 7.0. Ode15s para sistemas altamente stiff, esto debido a la rápida dinámica de las velocidades de reacción.

## **3. Análisis y discusión de resultados**

En esta sección se presentan los resultados entregados por el modelo propuesto, y las simulaciones realizadas con el fin de analizar los efectos de las variables de proceso en el rendimiento de los productos de pirólisis rápida de biomasa en reactores de lecho fluidizado.

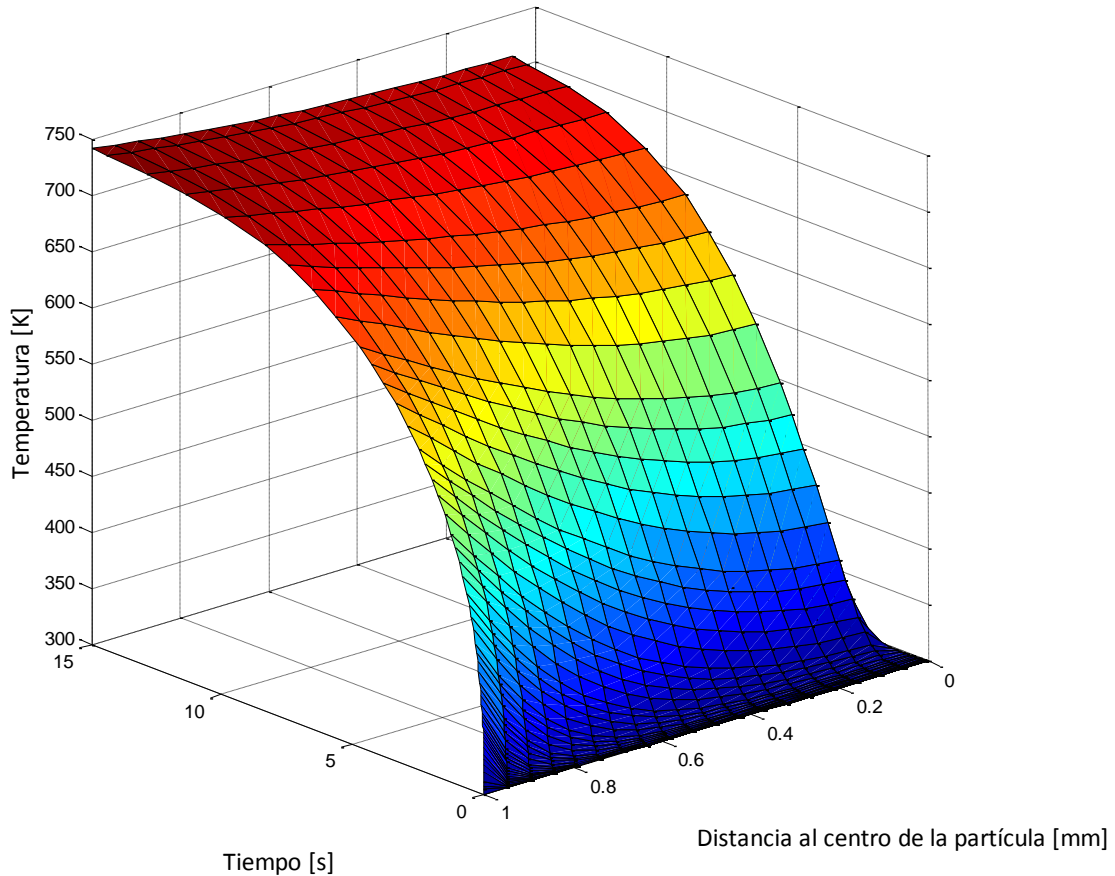
### **3.1 Pirólisis rápida de una partícula de biomasa**

Una de las principales variables en el estudio del proceso de pirólisis es la tasa de calentamiento. Para analizar su efecto, se propuso un modelo de partícula el cual considera el calentamiento y la reactividad de la partícula. En esta sección se presentan los principales resultados de este sub-modelo.

#### **3.1.1 Tasa de calentamiento**

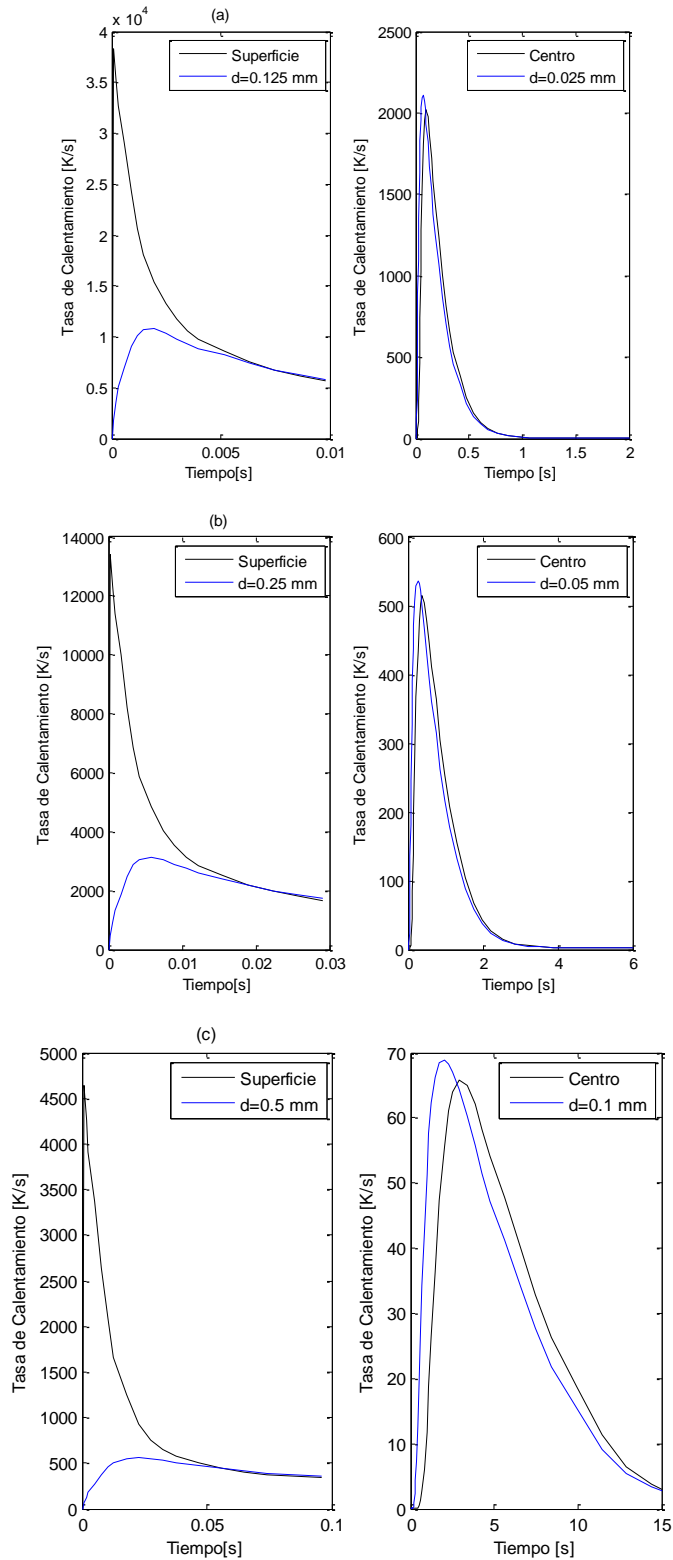
Se ha observado experimentalmente una fuerte dependencia entre la rendimiento y composición de productos de pirólisis rápida y la tasa de calentamiento de las partículas [39]–[41]. De allí la importancia de analizar estos efectos relacionados con los fenómenos de transferencia de calor para entender que sucede durante la pirólisis de recursos agroindustriales.

Debido a la transferencia de calor por convección con el nitrógeno de fluidización y la radiación de la pared del reactor, la superficie de la partícula se calienta y transfiere calor por conducción al interior de esta. Esto genera un perfil radial de temperatura haciéndose mayor al aumentar el tamaño de la partícula como se puede observar en la Figura 3-1.

**Figura 3-1:** Perfil de temperatura de la partícula

Aunque la biomasa tiene baja conductividad térmica, por las dimensiones de las partículas trabajadas en este proceso estas alcanzan finalmente una temperatura uniforme. Sin embargo, aunque la temperatura final de la partícula es uniforme, la tasa de calentamiento varía radialmente. Como se puede ver en la Figura 3-2, la tasa de calentamiento es mayor cerca de la superficie y al entrar en contacto con el agente fluidizante. A medida que se acerca al centro de la partícula, la tasa de calentamiento disminuye drásticamente.

**Figura 3-2:** Tasa de calentamiento de una partícula de biomasa de diferentes tamaños  
 a)  $r_p=250\mu\text{m}$ , b)  $r_p=500\mu\text{m}$ , c)  $r_p=1000\mu\text{m}$

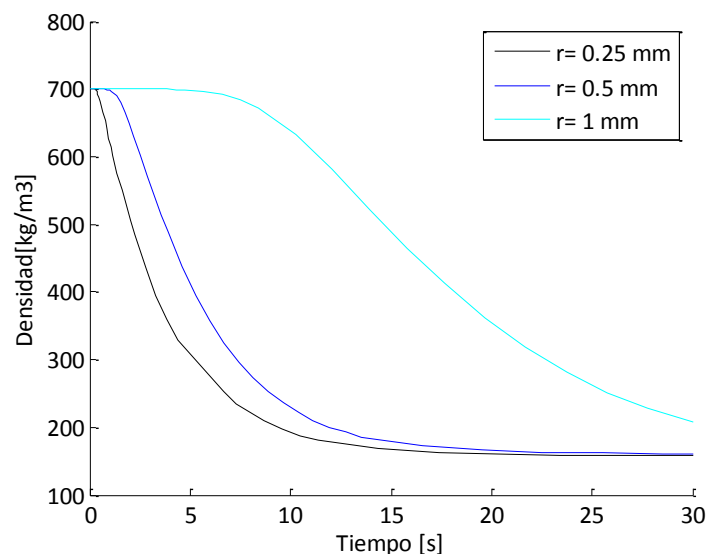


La velocidad de calentamiento está ligada al tamaño de las partículas, a mayor tamaño menor velocidad de calentamiento como se observa en la Figura 3-2. Esto se debe al mecanismo de transferencia de calor por conducción al interior de la partícula y la baja conductividad térmica de la biomasa. Partículas de tamaño inferior a  $500\mu\text{m}$  tienen tasas de calentamiento superiores a  $500\text{ K/s}$  características del proceso de pirólisis rápida, al aumentar el tamaño de las partículas la disminución de la tasa de calentamiento (incluso por debajo de  $100\text{ K/s}$ ) genera el favorecimiento del proceso de pirólisis lenta y por lo tanto la producción de carbonizado.

### 3.1.2 Conversión

Como se afirmó en la sección anterior, la tasa de calentamiento y por lo tanto el tamaño de partícula tiene efecto en el consumo de la partícula y en la distribución de los productos de pirólisis rápida. Al aumentar el tamaño de partícula, esta pierde masa con menor rapidez hasta alcanzar su densidad final.

**Figura 3-3:** Consumo de una partícula de biomasa

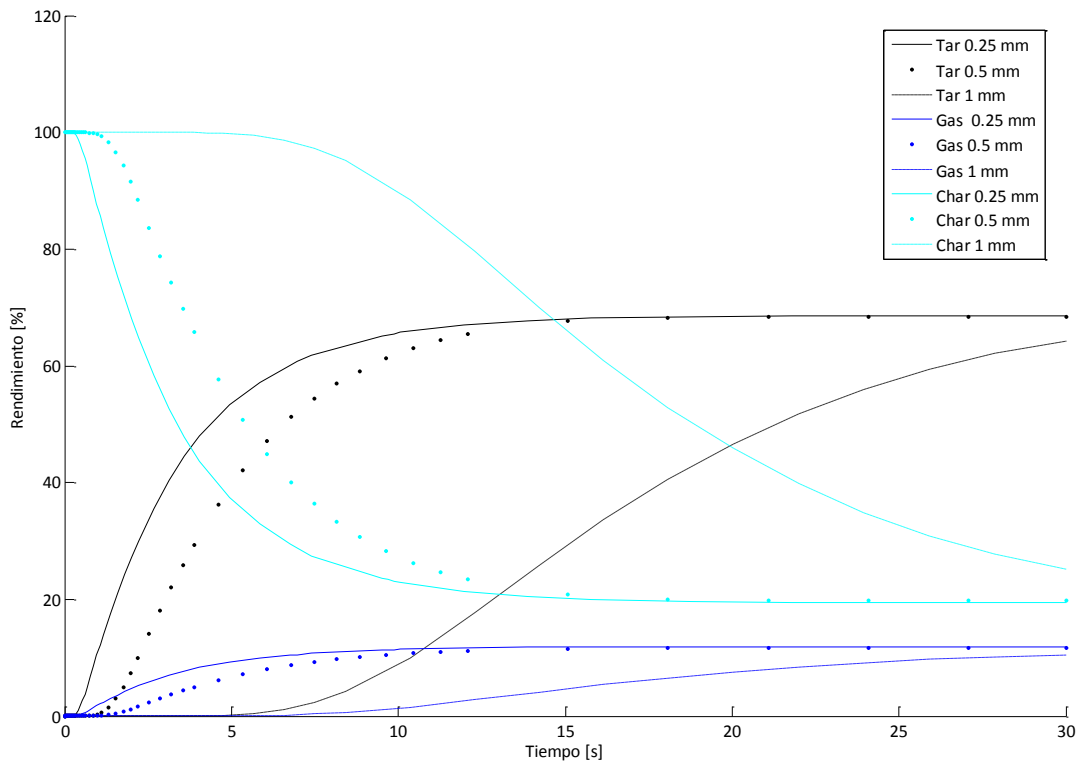


Similar a la velocidad de conversión, el rendimiento de productos es menor para partículas de mayor tamaño. Sin embargo, como se observa en la Figura 3-3 y Figura



3-4, partículas de tamaño inferior a  $500\mu\text{m}$  alcanzan finalmente el mismo valor. Con rendimiento de volátiles cercano al 65% que al aumentar el tamaño de partícula a 1mm disminuye un 5%.

**Figura 3-4:** Distribución de productos en una partícula de biomasa

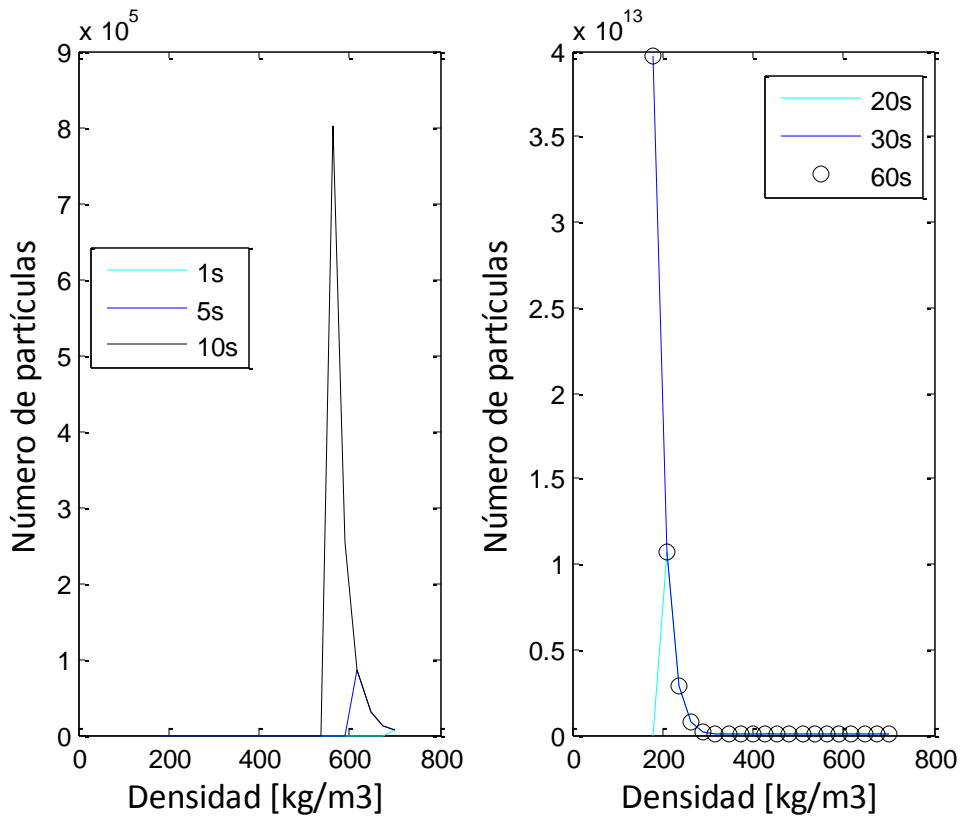


Teniendo en cuenta que el producto sólido está formado por el char producido y la biomasa sin reaccionar, en la Figura 3-4 se puede observar más claramente el efecto de la tasa de calentamiento en el rendimiento de productos. Al aumentar el tamaño de partícula, disminuye la tasa de calentamiento y a su vez la tasa de consumo lo cual se ve reflejado en el aumento de producto sólido y en la disminución de gases y volátiles.

## 3.2 Distribución de partículas en el lecho

Las partículas que conforman el lecho en la fase emulsión, a medida que se calientan sufren un proceso de degradación térmica para producir tar, gas y char. En un instante dado el lecho está conformado por partículas con diferentes temperaturas y grados de conversión como se puede observar en la Figura 3-5.

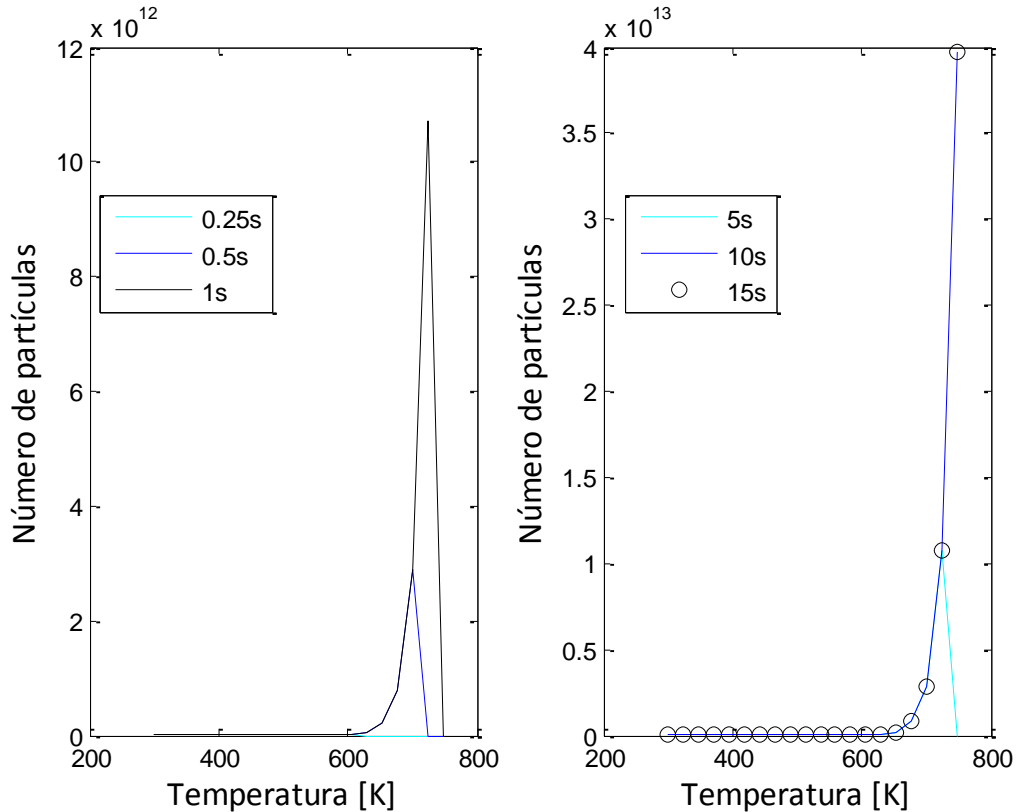
**Figura 3-5:** Distribución de número de partículas de acuerdo con su densidad ( $r_p=250\mu\text{m}$ )



A medida que ingresan partículas al reactor su número aumenta y conforme se calientan, pierden masa y disminuye su densidad. Como se observó en la Figura 3-3, la densidad de las partículas disminuye rápidamente en los primeros segundos y posteriormente su descenso es más lento, esto se refleja en la distribución de densidad: el mayor número de partículas se concentra en la zona de menor densidad. Por otra

parte, la distribución de partículas llega a un estado estable pasados 30 segundos teniendo igual número de partículas entrando y saliendo de cada diferencial de densidad.

**Figura 3-6:** Distribución de número de partículas de acuerdo con su temperatura ( $r_p=250\mu\text{m}$ ).



Contrario a la distribución de partículas por densidad, la temperatura promedio de la partícula aumenta rápidamente durante los primeros segundos hasta alcanzar su temperatura final. Es por eso que la mayor concentración de partículas se encuentra a 773 K, temperatura de operación del sistema (Figura 3-6). Aunque al transcurrir 1 segundo gran parte de las partículas se encuentran a una temperatura cercana al punto máximo; en consecuencia la estabilidad en el número de partículas entrando y saliendo del reactor se da pasados 10 segundos. Observando las dos distribuciones, se puede concluir que la dinámica controlante del proceso es la cinética ya que el calentamiento de las partículas es casi instantáneo en partículas pequeñas.

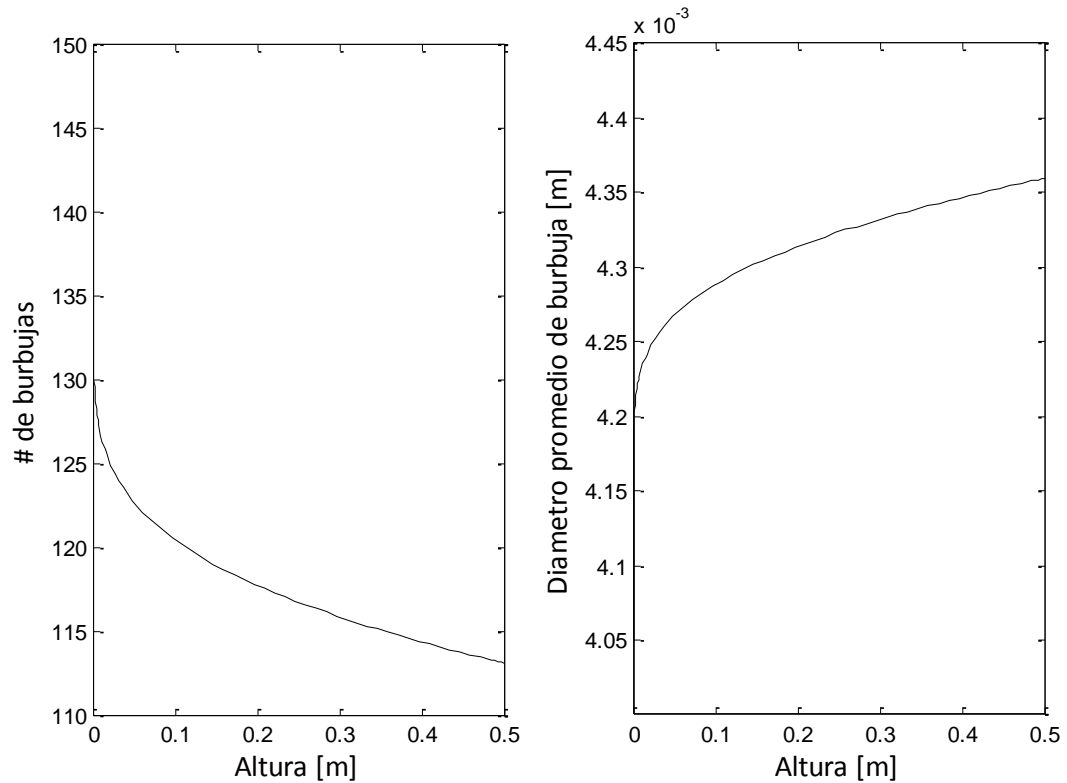
### **3.3 Tiempo de residencia de gases y partículas**

Una de las principales ventajas de los reactores de lecho fluidizado para la producción de bioaceite, es la posibilidad de controlar el tiempo de residencia de tal forma que el tiempo de residencia de las partículas sea suficiente para alcanzar un alto grado de conversión y el tiempo de residencia de los gases sea corto con el fin de minimizar reacciones secundarias en fase homogénea. En las subsecciones siguientes, se presentan los resultados obtenidos y los principales factores que afectan estas variables de proceso.

#### **3.3.1 Tiempo de residencia de gases**

Una de las principales características del proceso de pirólisis rápida es el tiempo de residencia de los gases. El control de esta variable permite disminuir el avance de las reacciones secundarias de craqueo las cuales disminuyen el rendimiento de vapores condensables. Los gases producidos (condensables y no condensables) son transportados las burbujas desde la fase emulsión hasta la salida del reactor, por esto se define el tiempo de residencia de gases con base en la altura del lecho, la velocidad promedio de las burbujas, la velocidad del gas en la emulsión y la fracción de las fases, y no solo con la velocidad del gas como se reporta su cálculo.

Las burbujas son formadas en la placa distribuidora (o plato poroso) y a medida que ascienden por el lecho aumentan su tamaño por coalescencia y disminuye su número (Figura 3-7). La velocidad de la burbuja es directamente proporcional a su diámetro (Ecuación 2.26) por lo que se acelera al avanzar en el lecho, es así que la formación y distribución de burbujas juegan un papel importante en la distribución de productos y en el avance de las reacciones secundarias.

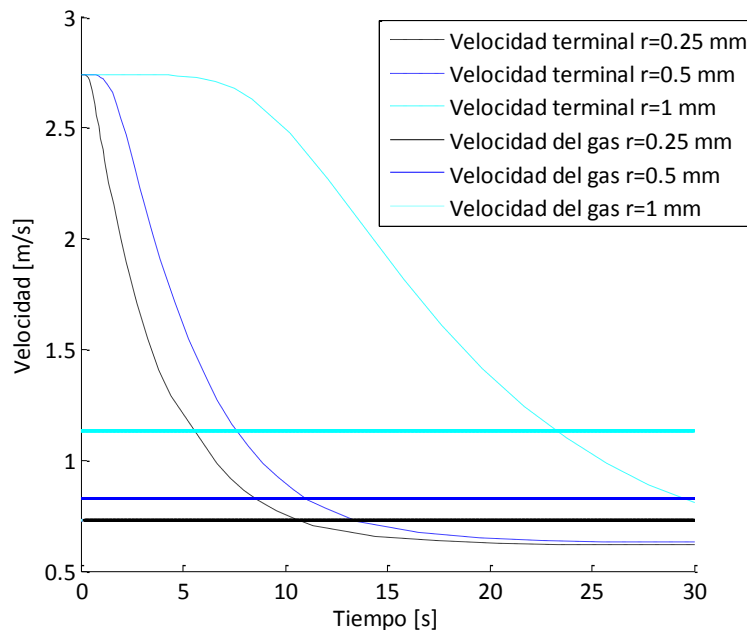
**Figura 3-7:** Distribución de tamaño de burbujas

Para una placa perforada, el tiempo de residencia calculado para los gases se encuentra entre 0.3 y 0.5 segundos. El número de perforaciones de la placa es inversamente proporcional a su tamaño y por lo tanto a la velocidad, es así que el rendimiento de volátiles condensables se ve favorecido por la presencia de burbujas de mayor tamaño que disminuyen su tiempo de residencia y a su vez el grado de avance de las reacciones secundarias. En el caso de un plato poroso, el tiempo de residencia de los gases es de 0.45 segundos teniendo un lecho de 50 cm y dependiendo únicamente de la velocidad del gas.

### 3.3.2 Tiempo de residencia de partículas

El tiempo de residencia de las partículas es determinado por la tasa de conversión y la velocidad del gas en la fase emulsión. A medida que se consume la partícula, su densidad disminuye y a su vez la velocidad terminal. Cuando la velocidad del gas supera la velocidad terminal la partícula sale del lecho.

**Figura 3-8:** Velocidad terminal de las partículas y velocidad del gas en la emulsión

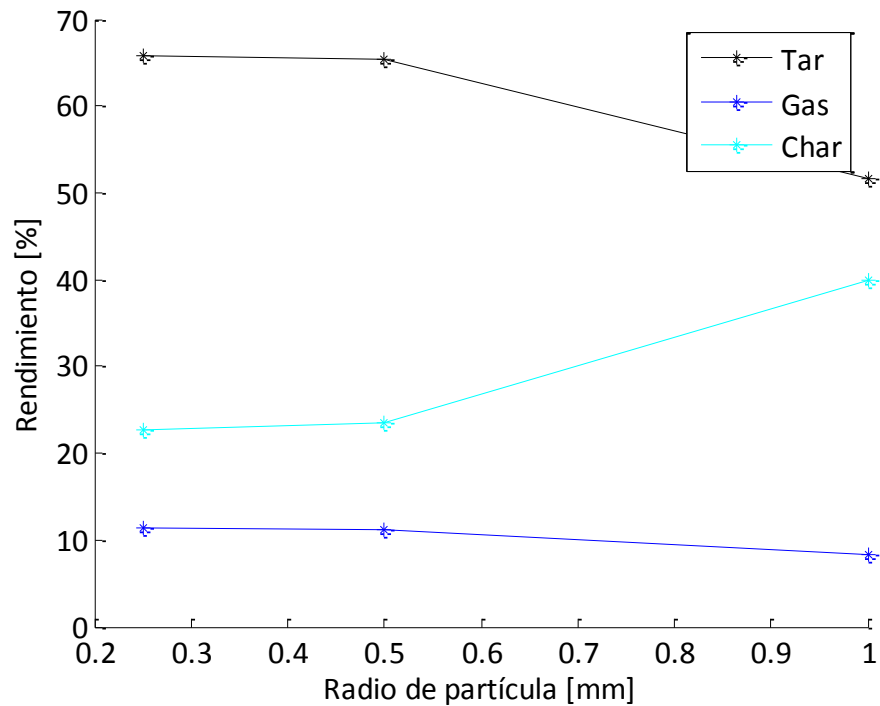


Como se puede observar en la Figura 3-8, la velocidad promedio del gas de la emulsión supera la velocidad terminal promedio de partículas de 250  $\mu\text{m}$  de radio transcurridos 11 segundos, siendo este el tiempo de residencia de las partículas en el lecho. Al aumentar el tamaño de la partícula, disminuye su tasa de calentamiento y por ende la tasa de conversión haciendo finalmente que el tiempo de residencia de las partículas aumente proporcionalmente a su tamaño.

A los 11 segundos de transcurrido el proceso, las partículas de 250  $\mu\text{m}$  han perdido densidad y por lo tanto son arrastradas por el gas y salen del reactor, con la consecuencia de lograr los rendimientos máximos esperados (Ver Figura 3-3) de igual

forma que las partículas de 500  $\mu\text{m}$  transcurridos 13 segundos y las de 1000  $\mu\text{m}$  transcurridos 22 segundos.

**Figura 3-9:** Rendimiento máximo vs tamaño de partícula



Sin embargo, aunque las partículas de mayor tamaño alcanzan la temperatura final en mayor tiempo, su tiempo de residencia también es mayor ya que para abandonar el reactor estas deben perder masa suficiente para que su velocidad terminal sea superada por la velocidad del gas. Para el caso de las partículas de tamaño inferior a 500  $\mu\text{m}$  el efecto de la disminución en la tasa de calentamiento se ve compensado por el mayor tiempo de residencia, pero en el caso de partículas de mayor tamaño, como se observa en la Figura 3-9 el aumento en el tiempo de residencia no compensa el tiempo necesario para calentar la partícula lo cual se traduce en una disminución superior al 10% en los volátiles condensables (producto de interés del proceso), disminución de los gases no condensables y un aumento considerable en el producto sólido (>15%).

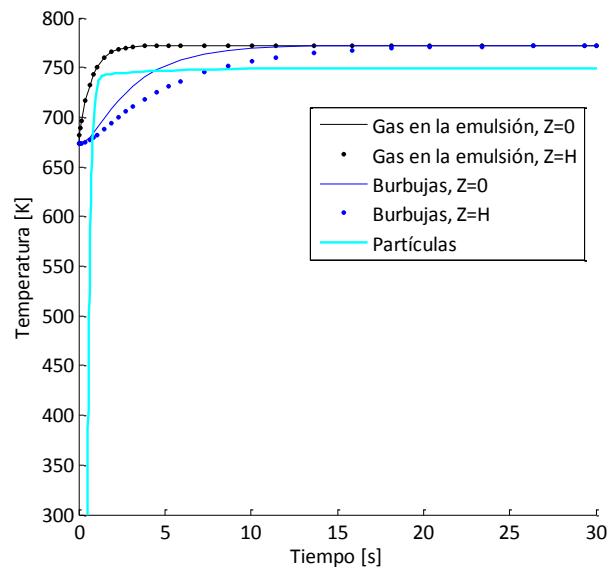
### 3.4 Pirólisis rápida de biomasa en lecho fluidizado

Una de las principales características de los lechos fluidizados burbujeantes es la uniformidad del lecho debida a las altas tasas de transferencia de calor y masa entre las fases. Las burbujas y los sólidos suspendidos a lo largo del lecho proporcionan agitación alcanzando un estado estable y uniforme en el reactor.

#### 3.4.1 Perfil de temperatura

El calentamiento del gas en la emulsión se da por transferencia de calor con las paredes calientes del reactor, mientras que las burbujas se calientan por transferencia con el gas de la emulsión.

**Figura 3-10:** Temperatura de las fases en el reactor



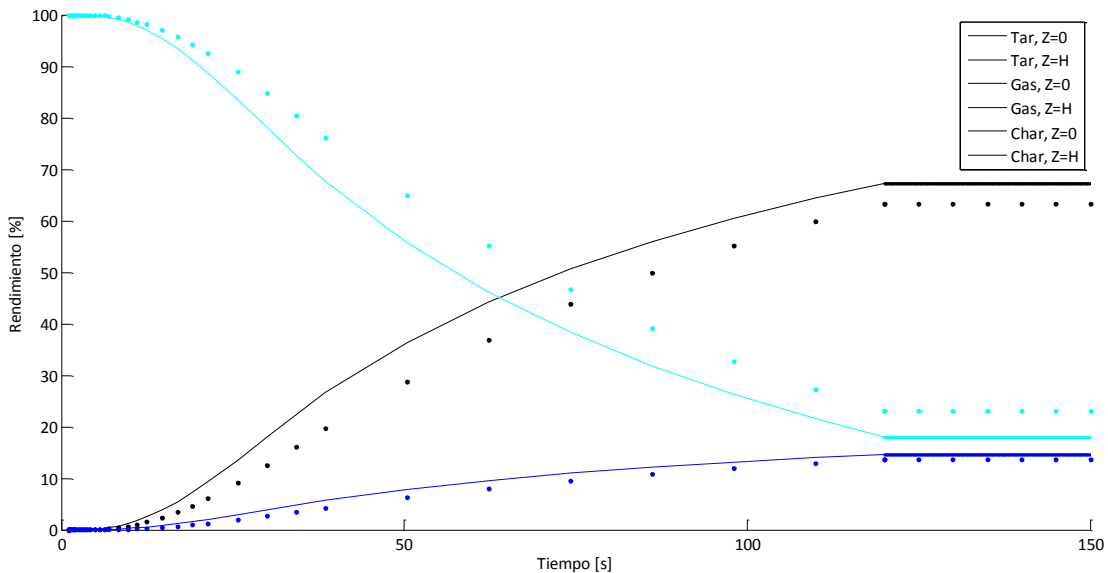
La temperatura del gas en la fase emulsión, de las burbujas y las partículas se presenta en la Figura 3-10. Se observa que el estado estacionario se alcanza rápidamente manteniéndose en la temperatura de operación en el caso del gas en las dos fases. En el caso de las partículas, como se había mostrado anteriormente (Figura 3-1 y Figura 3-6) el calentamiento es rápido llegando a una temperatura final cercana a los 750 K.



### 3.4.2 Rendimientos y distribución de productos

A medida que la partícula se calienta, esta empieza el proceso de descomposición térmica para producir tar, gas y char de acuerdo al modelo cinético semi-global escogido como se presentó en la sección 3.1.2. Una vez los gases condensables y no condensables pasan a fase gaseosa, se pueden dar reacciones secundarias en fase homogénea. En la Figura 3-11 se presenta la evolución de los productos en fase gaseosa.

**Figura 3-11:** Distribución de productos de pirólisis rápida ( $r_p=250\mu\text{m}$ ).

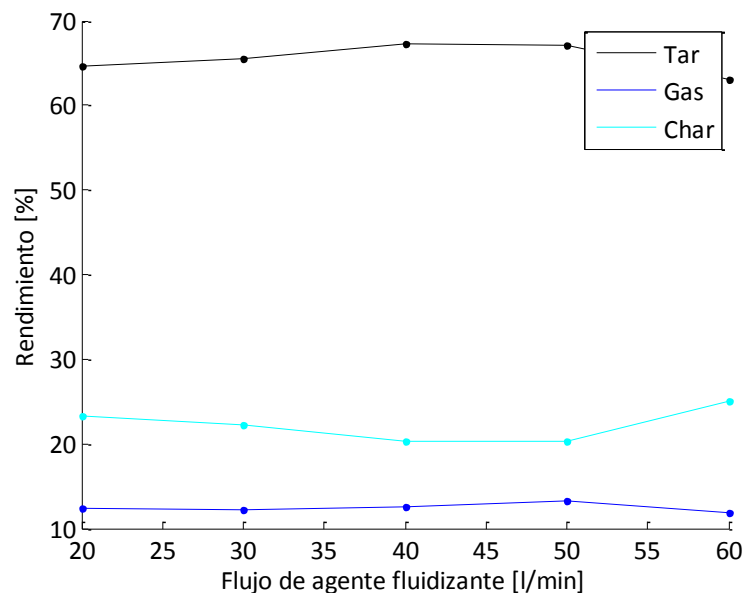


El producto principal del proceso son los volátiles condensables o tar, que después de un proceso de condensación pasan a bioaceite con un rendimiento cercano al 65% y el gas, al igual que el char, es un producto secundario cuyo rendimiento no supera el 15% y está formado principalmente por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogeno, entre otros gases ligeros. También se observa, que respecto al rendimiento inicial de la transformación de la biomasa (Figura 3-4) hay una disminución de aproximadamente un 4% por reacciones secundarias de craqueo en fase homogénea. De igual forma, debido al tiempo de residencia de los volátiles se observa una diferencia del 5% en el rendimiento de volátiles en el fondo y la parte superior del lecho.

### 3.5 Flujo de agente fluidizante

Con el fin de estudiar el efecto del flujo de agente fluidizante en el rendimiento y distribución de los productos, se realizaron simulaciones a diferentes condiciones de flujo obteniendo los siguientes resultados.

**Figura 3-12:** Efecto del flujo de agente fluidizante ( $r_p=250\mu\text{m}$ ).



Al aumentar el flujo de gas de arrastre, aumenta tanto el flujo de gas en la emulsión como en la burbuja disminuyendo el tiempo de residencia de gases y partículas. Es así, que existe un efecto competitivo entre tiempo de residencia de volátiles y sólidos. A medida que aumenta el tiempo de residencia de sólidos, aumenta la conversión de biomasa pero a su vez tiempos de residencia altos de los volátiles, se favorecen reacciones de craqueo que disminuyen el rendimiento de tar. En flujos bajos, el alto tiempo de residencia de los gases es compensado por el aumento en la conversión de biomasa generando un aumento en el rendimiento de tar hasta un punto máximo (40 l/min, 67% tar) y el del carbonizado a un punto mínimo (20%), después del cual el efecto predominante pasa a ser el aumento de las reacciones secundarias ocasionando una disminución en la producción de tar y un aumento en el carbonizado debido al corto tiempo de residencia de las partículas.

### 3.6 Validación

Para la validación del modelo desarrollado, en el marco del proyecto “pirólisis rápida de biomasa” se realizaron pruebas experimentales de pirólisis rápida en un reactor de lecho fluidizado escala de laboratorio, cuantificando la producción de líquido y haciendo seguimiento a la temperatura dentro del reactor. El reactor está fabricado en acero inoxidable 316, con un diámetro interno de 10 cm y una altura de 50 cm en el lecho y 14 cm de diámetro y una altura de 100 cm en el freeboard, el reactor se encuentra aislado por una chaqueta de material cerámico. La energía es suministrada mediante un juego de 3 resistencias eléctricas de 1500W que permiten ajustar la temperatura del proceso.

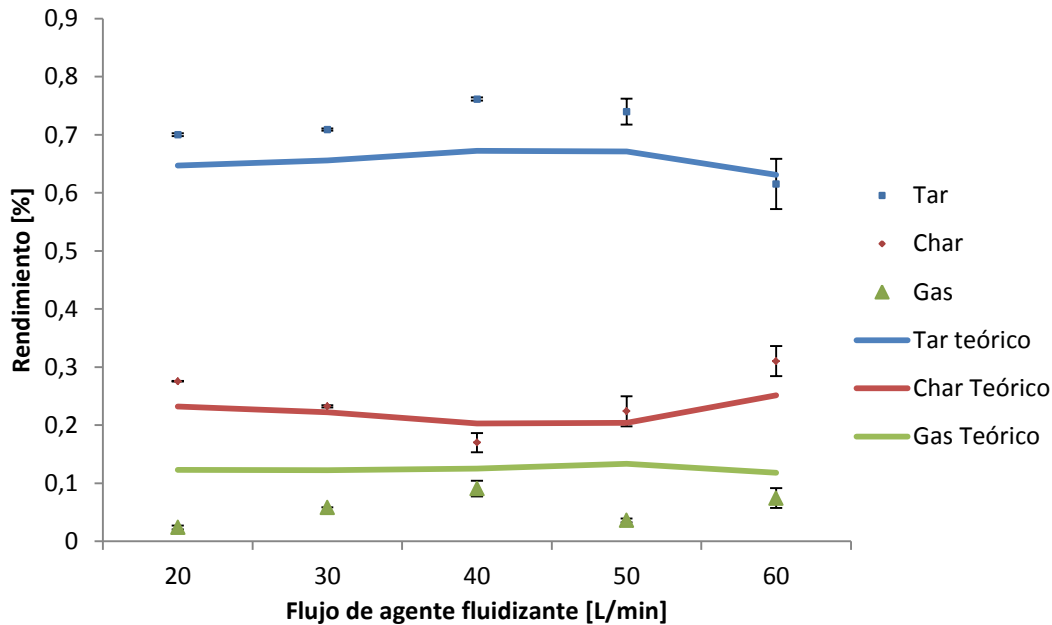
**Tabla 3-1:** Composición fisicoquímica de la biomasa empleada en las pruebas experimentales.

Composición lignocelulósica [% w/w]		Norma
Celulosa	43.55	NREL/TP-510-42618
Hemicelulosa	32.99	NREL/TP-510-42618
Lignina	21.76	NREL/TP-510-42618
Análisis elemental [% w/w]		Norma
C	46.6	ASTM D 4239
H	5.92	ASTM D 4239
N	0.14	ASTM D 4239
S	0.09	ASTM D 4239
O	43.35	Por diferencia
Análisis próximo [% w/w]		Norma
Cenizas	3.90	ASTM D 3172
Humedad	5.25	ASTM D 3173
Carbono fijo	8.30	ASTM D 3175
Volátiles	82.55	ASTM D 3174
Poder calorífico [cal/g]	4040	ASTM D 5865
Densidad de bulto [kg/m <sup>3</sup> ]	54.9	

Para la cuantificación de los productos, las partículas de char arrastradas por la corriente de gas, fueron retiradas en un ciclón; mientras que el tar se recuperó mediante condensación. El muestreo de gases se realizó usando un tren de limpieza formado por un filtro de partículas, un sistema de burbujeo y sílica gel. Se usó un cromatógrafo de gases Varian, Modelo 3800 con dos columnas en serie mediante una configuración BackFlush-Bypass. El análisis se realizó en estado isotérmico a 40°C durante un tiempo de 20 minutos con un detector TCD configurado a una temperatura de 170°C.

La biomasa empleada fue bagazo de caña de azúcar subproducto agroindustrial de la industria azucarera en Colombia, con un contenido de humedad de 35 %, y tamaño de fibra de hasta 15 cm de longitud. Para cumplir con los requerimientos del proceso, se realizó secado solar, molienda y tamizado, obteniendo una biomasa con 10% de humedad y tamaño de partícula entre 0,25 y 1 mm. La caracterización fisicoquímica (análisis elemental, próximo y contenido de material lignocelulósico) se presenta en la Tabla 3-1.

**Figura 3-13:** Distribución de productos de pirólisis rápida: experimentales y simulados ( $T=773\text{ K}$ ,  $r_p=250\mu\text{m}$ ).



Como se puede apreciar en la Figura 3-13, el modelo matemático sobre predice el rendimiento de los gases no condensables, y subestima el rendimiento del bioaceite y el char (Rendimientos una vez alcanzado el estado estable). Esto, debido a la sensibilidad del modelo cinético empleado; además el modelo no tiene en cuenta la humedad de la biomasa. Las diferencias en los rendimientos teóricos y experimentales para el bioaceite son del orden de magnitud de la humedad de la biomasa (5-10%) la cual experimentalmente se cuantifica con el bioaceite producido. Sin embargo, los resultados de las simulaciones realizadas predicen el comportamiento del proceso y muestran un buen ajuste a los rendimientos encontrados en las pruebas experimentales de pirólisis rápida de bagazo de caña en el reactor de lecho fluidizado escala de laboratorio descrito anteriormente.

## **4. Conclusiones y recomendaciones**

En este trabajo, se presentó el desarrollo de un modelo matemático de base fenomenológica con el fin de representar el comportamiento del proceso de pirólisis rápida de biomasa. El modelo está basado en la teoría de las dos fases, está conformado por balances de materia y energía, un modelo cinético semi-global de dos etapas y balances de población para la distribución de partículas y burbujas en el lecho. Los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas en MATLAB 7.0 fueron validados con resultados obtenidos experimentalmente encontrando buen ajuste a estos.

### **4.1 Conclusiones**

Aunque existe un gradiente de temperatura al interior de la partícula y la tasa de calentamiento en la superficie es mucho mayor que en la centro, en un tiempo inferior a 10 segundos la totalidad de las partículas en el lecho han alcanzado la temperatura de operación. Con base en estos resultados se pudo concluir que las reacciones de descomposición térmica de la biomasa son la dinámica dominante en el proceso, haciendo que el calentamiento de las partículas, el cual es casi instantáneo, no tenga un efecto significativo sobre el rendimiento y distribución de los productos para partículas de tamaño inferior a 1mm. En partículas de mayor tamaño, la disminución en la tasa de calentamiento tiene un efecto negativo sobre el rendimiento de volátiles.

Las burbujas formadas en la placa distribuidora, producto del gas en exceso respecto al necesario para mínima fluidización, aumentan su tamaño al ascender por el lecho debido al fenómeno de coalescencia. Estas burbujas actúan como transportadoras de los gases producto determinando así el tiempo de residencia de estos y permitiendo controlar el

grado de avance de las reacciones secundarias. Se encontró que la acción de las burbujas que aumentan su velocidad al aumentar de tamaño permite obtener tiempos de residencia inferiores a 1 segundo.

Los reactores de lecho fluidizado burbujeante permiten operar el tiempo de residencia de gases y partículas, garantizando un alto grado de conversión para las reacciones primarias y bajos para las reacciones secundarias. Al mantener el flujo de agente fluidizante por encima de la velocidad mínima de fluidización e inferior a la velocidad terminal, las partículas alcanzan un tiempo de residencia superior a 10 segundos, mientras que los gases transportados por las burbujas tienen un tiempo de residencia inferior a 1 segundo.

## 4.2 Recomendaciones

Para trabajos futuros en el modelado y simulación de pirólisis rápida de biomasa, es importante tener en cuenta que para mejorar la predictibilidad de estos se debe enfocar el estudio en la química del proceso. Los modelos cinéticos hasta ahora desarrollados aun no logran capturar el efecto de las altas tasas de calentamiento debido a la dificultad que representa su medición y control. Además, como se mostró en el desarrollo de este trabajo el modelo cinético tiene un alto impacto los resultados arrojados por las simulaciones.

Otra variable a tener en cuenta en trabajos futuros es la difusividad de los gases al interior de la partícula. La producción de gases condensables se ve afectada por las reacciones secundarias en fase homogénea y heterogénea, que a su vez dependen del tiempo de residencia de los gases al interior de la partícula el cual no fue considerado en el desarrollo de este trabajo.

# Bibliografía

- [1] M. Duarte Ortega, M. C. Cardona Ruiz, H. J. Zapata Lesmes, J. Orduz Prada, and H. Escalante Hernández, *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia*, 1st ed. 2011, p. 180.
- [2] R. P. Anex, A. Aden, F. K. Kazi, J. Fortman, R. M. Swanson, M. M. Wright, J. A. Satrio, R. C. Brown, D. E. Daugaard, A. Platon, G. Kothandaraman, D. D. Hsu, and A. Dutta, "Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways," *Fuel*, vol. 89, no. null, pp. S29–S35, Nov. 2010.
- [3] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012.
- [4] M. Ringer, V. Putsche, and J. Scahill, "Large – scale pyrolysis oil production: A technology Assessment and Economic Analysis," 2006.
- [5] A. Demirbas, P. Taylor, and G. Arin, "An Overview of Biomass Pyrolysis," *Chem. Eng.*, 2010.
- [6] A. R. Teixeira, K. G. Mooney, J. S. Kruger, C. L. Williams, W. J. Suszynski, L. D. Schmidt, D. P. Schmidt, and P. J. Dauenhauer, "Aerosol generation by reactive boiling ejection of molten cellulose," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 4306, 2011.
- [7] M. S. Mettler, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, "Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 7797, 2012.
- [8] P. De Wild, "Biomass pyrolysis for chemicals," 2010.
- [9] A. S. Kalgo, "The development and optimisation of a fast pyrolysis process for bio-oil production," Aston University, 2011.



- [10] P. Basu, "Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design." Elsevier Inc, Burlington, MA, 2010.
- [11] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, Dec. 1999.
- [12] D. S. Scott, P. Majerski, J. Piskorz, and D. Radlein, "A second look at fast pyrolysis of biomass—the RTI process," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 23–37, Jul. 1999.
- [13] C. Di Blasi, "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 47–90, Feb. 2008.
- [14] G. Van der Steenhoven, S. R. . Kersten, W. P. . Van Swaaij, and D. W. F. (Wim) Brillman, *Refining fast pyrolysis of biomass*. 2011.
- [15] W.-C. Yang, *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. 2003.
- [16] E. C. Lopera Posada, "Modelamiento y simulación de un lecho fluidizado a alta presión," Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [17] M. L. Souza-Santos, "Modelling and simulation of fluidized-bed boilers and gasifiers for carbonaceous solids," University of Sheffield, 1987.
- [18] C. Di Blasi, "Modelling the fast pyrolysis of cellulosic particles in fluid-bed reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, pp. 5999–6013, 2000.
- [19] D. Lathouwers and J. Bellan, "Modeling of dense gas–solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 27, pp. 2155–2187, 2001.
- [20] D. Lathouwers and J. Bellan, "Yield Optimization and Scaling of Fluidized Beds for Tar Production from Biomass," *Energy & Fuels*, vol. 15, no. 5, pp. 1247–1262, Sep. 2001.
- [21] Z. Luo, S. Wang, and K. Cen, "A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor," *Renew. Energy*, vol. 30, no. 3, pp. 377–392, Mar. 2005.
- [22] K. Papadikis, A. V. Bridgwater, and S. Gu, "CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors, Part A: Eulerian computation of momentum transport in bubbling fluidised beds," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 16, pp. 4218–4227, Aug. 2008.
- [23] K. Papadikis, S. Gu, and A. V. Bridgwater, "CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors: Modelling the impact of biomass shrinkage," *Chem. Eng. J.*, vol. 149, pp. 417–427, 2009.

- 
- [24] K. Papadikis, S. Gu, and A. V. Bridgwater, "Computational modelling of the impact of particle size to the heat transfer coefficient between biomass and a fluidised bed," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, pp. 68–79, 2010.
- [25] P. Kaushal and J. Abedi, "A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 5, pp. 748–755, Sep. 2010.
- [26] O. S. Rabinovich, V. a. Borodulya, L. M. Vinogradov, and V. V. Korban, "Fast pyrolysis of an ensemble of biomass particles in a fluidized bed," *J. Eng. Phys. Thermophys.*, vol. 83, no. 4, pp. 742–752, Oct. 2010.
- [27] D. R. Sudhakar and A. K. Kolar, "Transient Three-Dimensional Mathematical Model and Experimental Investigation of a Wet Devolatilizing Wood in a Hot Fluidized Bed," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 9, pp. 4820–4832, Sep. 2010.
- [28] Q. Xue, T. J. Heindel, and R. O. Fox, "A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 11, pp. 2440–2452, Jun. 2011.
- [29] A. A. Boateng and P. L. Mtui, "CFD modeling of space-time evolution of fast pyrolysis products in a bench-scale fluidized-bed reactor," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 33–34, pp. 190–198, Feb. 2012.
- [30] P. Mellin, Q. Zhang, E. Kantarelis, and W. Yang, "An Euler–Euler approach to modeling biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors – Focusing on the gas phase," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 344–353, Sep. 2013.
- [31] P. Mellin, E. Kantarelis, and W. Yang, "Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor, using a comprehensive chemistry scheme," *Fuel*, vol. 117, pp. 704–715, Jan. 2014.
- [32] K. Papadikis, S. Gu, a. V. Bridgwater, and H. Gerhauser, "Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 4, pp. 504–512, Apr. 2009.
- [33] W.-C. R. Chan, M. Kelbon, and B. B. Krieger, "Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle," *Fuel*, vol. 64, no. 11, pp. 1505–1513, Nov. 1985.
- [34] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991, p. 491.
- [35] H. Cui, N. Mostoufi, and J. Chaouki, "Characterization of dynamic gas–solid distribution in fluidized beds," *Chem. Eng. J.*, vol. 79, no. 2, pp. 133–143, Sep. 2000.

- [36] S. Mori and C. Y. Wen, "Estimation of Bubble Diameter in Gaseous Fluidized Beds," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 109–115, 1975.
- [37] D. T. Argyriou, H. L. List, and R. Shinnar, "Bubble growth by coalescence in gas fluidized beds," *AIChE J.*, vol. 17, no. 1, pp. 122–130, Jan. 1971.
- [38] F. Chejne and J. P. Hernandez, "Modelling and simulation of coal gasification process in fluidised bed," *Fuel*, vol. 81, pp. 1687–1702, 2002.
- [39] O. Onay, "Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 5, pp. 523–531, May 2007.
- [40] A. Debdoubi, A. El amarti, E. Colacio, M. J. Blesa, and L. H. Hajjaj, "The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis," *Int. J. Energy Res.*, vol. 30, no. 15, pp. 1243–1250, Dec. 2006.
- [41] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, R. B. Gupta, and S. D. Fernando, "Influence of Pyrolysis Operating Conditions on Bio-Oil Components: A Microscale Study in a Pyroprobe," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 3, pp. 1191–1199, Jan. 2011.