



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA PIRÓLISIS RÁPIDA DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

CARLOS DANIEL AHUMADA REAL

DIRECTOR: DR. JESÚS FERNANDO HINOJOSA PALAFOX

Hermosillo, Sonora

mayo, 2021

OFICIO DE APROBACIÓN DEL JURADO

OFICIO DE AUTORIZACIÓN DE EXAMEN DE GRADO

RESUMEN

Actualmente se realizan numerosas investigaciones para desarrollar tecnologías que supongan una alternativa a las fuentes no renovables de energía, un claro ejemplo es la obtención de biocombustibles mediante la pirólisis de biomasa lignocelulósica, es decir, la descomposición térmica en ausencia de oxígeno de todo aquel material orgánico de origen vegetal compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Tradicionalmente esta tecnología utiliza hornos eléctricos para proporcionar el calor necesario en la conversión termoquímica, sin embargo se ha propuesto por parte del Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar (LACYQS, en el cual colabora la UNISON), utilizar energía solar concentrada en un reactor para llevar a cabo operaciones de pirolisis de biomasa, en la cual se obtienen tres productos: biochar, un sólido poroso con aplicaciones de remediación de agua o suelos; bio-oil o tar, un aceite de pirolisis utilizado para producir calor o potencia; y gas de síntesis, el cual es rico en hidrógeno y se puede utilizar como combustible. El objetivo de este trabajo ha sido estudiar mediante Dinámica de Fluidos Computacional la relación entre el tipo de biomasa alimentada, la temperatura de operación y el flujo másico de alimentación. Se ha realizado un acople entre las ecuaciones gobernantes para un sistema multifásico euleriano y un modelo cinético detallado que describieron la pirólisis rápida en un reactor de lecho fluidizado, obteniendo una concordancia razonable con datos experimentales de acuerdo a la proporción de productos finales y encontrando una relación directa entre la producción de char y tar con el contenido de ligninas y celulosa respectivamente.

ABSTRACT

DEDICATORIA

Opcional

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|------------|
| RESUMEN | V |
| ABSTRACT | V |
| LISTA DE FIGURAS..... | X |
| LISTA DE TABLAS | XII |
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS..... | 14 |
| 1.1. Introducción | 14 |
| 1.2. Justificación | 15 |
| 1.3. Objetivo General | 16 |
| 1.4. Objetivos Específicos..... | 16 |
| 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS | 17 |
| 2.1. Biomasa Lignocelulósica..... | 17 |
| 2.1.1. Celulosa | 17 |
| 2.1.2. Hemicelulosa..... | 17 |
| 2.1.3. Lignina | 17 |
| 2.2. Pirólisis de biomasa | 18 |
| 2.2.1. Pirólisis lenta | 18 |
| 2.2.2. Pirólisis Intermedia | 19 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 2.2.3. | Pirólisis rápida | 19 |
| 2.3. | Tecnologías para la conversión termoquímica de biomasa | 19 |
| 2.4. | Reactores de lecho fluidizado | 22 |
| 2.5. | Hidrodinámica de los reactores de lecho fluidizado..... | 23 |
| 2.5.1. | Clasificación de partículas de Geraldts | 24 |
| 2.5.2. | Regímenes de fluidización | 24 |
| 2.6. | Modelación computacional de pirólisis de biomasa | 26 |
| 2.7. | Modelos cinéticos para pirólisis de biomasa | 28 |
| 3. | METODOLOGÍA | 30 |
| 3.1. | Sistemas multifásicos..... | 30 |
| 3.2. | Ecuaciones gobernantes..... | 31 |
| 3.2.1. | Fase gaseosa | 31 |
| 3.2.2. | Fases sólidas..... | 36 |
| 3.3. | Modelo Cinético | 39 |
| 3.4. | Simulación Numérica | 41 |
| 3.4.1. | Método de volumen finito | 42 |
| 3.5. | Solución en software de dinámica de fluidos computacional | 44 |
| 3.5.1. | Definición del esquema físico | 44 |
| 3.5.2. | Discretización espacial (malla computacional) | 47 |
| 3.5.3. | Análisis de comportamiento hidrodinámico en el reactor. | 48 |
| 3.5.4. | Estudio de pirólisis de biomasa..... | 51 |
| 3.5.5. | Procesamiento de resultados | 58 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.5.6. | Casos de estudio de pirólisis de biomasa..... | 61 |
| 4. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 63 |
| 4.1. | Verificación del modelo hidrodinámico | 63 |
| 4.2. | Validación del modelo cinético..... | 66 |
| 4.3. | Efecto de la temperatura de pared del reactor..... | 71 |
| 4.4. | Efecto del flujo másico de biomasa..... | 75 |
| 4.5. | Efecto de la composición de biomasa | 78 |
| 5. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 85 |
| 6. | BIBLIOGRAFÍA..... | 87 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema de reactor de lecho fluidizado. Adaptado de Dhyani y Bhaskar, 2018. | 20 |
| Figura 2. Esquema de reactor ablativo. Adaptado de <i>Dhyani y Bhaskar</i> , 2018..... | 21 |
| Figura 3. Esquema de reactor de cono rotatorio. Adaptado de <i>Dhyani y Bhaskar</i> , 2018. | 21 |
| Figura 4. Esquema de reactor de tornillo o <i>auger</i> . Adaptado de <i>Dhyani y Bhaskar</i> , 2018. | 22 |
| Figura 5. Comportamiento de los distintos tipos de partículas presentes en los lechos fluidizados (Conesa, 2010)..... | 25 |
| Figura 6. Comportamiento típico de lechos de partículas en reactores y regímenes de fluidización (Conesa, 2010). | 25 |
| Figura 7. Clasificación de los tipos de lignina de acuerdo al modelo cinético de Ranzi et al. (2008)..... | 41 |
| Figura 8. Volumen de control genérico en malla castesiana bidimensional. | 43 |
| Figura 9. Delimitación del dominio computacional a estudiar en un esquema típico de pirólisis de biomasa (Mellin et al., 2014)..... | 45 |
| Figura 10. Esquema del problema físico a estudiar en este trabajo..... | 46 |
| Figura 11. Representación de la malla computacional y las fronteras del dominio a estudiar. | 47 |
| Figura 12. Contornos de fracción volumétrica de arena en el presente estudio (A) y en el estudio hidrodinámico de Ranganathan (B)..... | 64 |
| Figura 13. Perfiles de velocidad promedio axial de la arena a distintas alturas dentro del reactor..... | 65 |
| Figura 14. Flujo de salida de la fase gaseosa a lo largo del tiempo estudiado..... | 66 |
| Figura 15. Masa de arena en el reactor a lo largo del tiempo estudiado. | 67 |
| Figura 16. Contornos de temperatura de la fase sólida al segundo 6. | 68 |
| Figura 17. Contornos de fracción masa de productos representativos (A) CO ₂ , (B) char y (C) Levoglucosano. | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Fracciones típicas de gas, tar y char en pirólisis rápida. Adaptado de Calonaci et al. (2010)..... | 70 |
| Figura 19. Contorno de temperatura en la fase sólida de: (a) Caso 1, | 71 |
| Figura 20. Contorno de temperatura en la fase gaseosa | 72 |
| Figura 21. Comparación de los resultados de los casos 1,2 y 3 con las fracciones típicas de productos de pirólisis rápida en función de la temperatura encontradas en la literatura. Adaptado de Calonaci et al. (2010). | 74 |
| Figura 22. Contornos de fracción volumétrica de la fase sólida en (A) el caso 4 y (B) caso 1. | 75 |
| Figura 23. Contornos de temperatura de la fase sólida en (A) el Caso 4 y (B) Caso 1. | 76 |
| Figura 24. Contornos de temperatura de la fase sólida en el caso 1 (A), caso 5 (B) y caso 6 (C). | 78 |
| Figura 25. Contornos de fracción masa de celulosa para el caso 1 (A), caso 5 (B) y caso 6 (C). | 80 |
| Figura 26. Composición de los productos en fase gaseosa a la salida del reactor..... | 84 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Modelo cinético detallado de pirólisis de biomasa lignocelulósica (Ranzi et al.,2008). | 40 |
| Tabla 2. Propiedades fase gaseosa en estudio preliminar. | 48 |
| Tabla 3. Propiedades de la fase sólida (arena) en estudio preliminar. | 49 |
| Tabla 4. Métodos de solución y esquemas de discretización en el estudio preliminar. | 50 |
| Tabla 5. Fases y especies involucradas en el estudio paramétrico de pirólisis. | 52 |
| Tabla 6. Propiedades fase gaseosa en estudio paramétrico de pirólisis. | 53 |
| Tabla 7. Propiedades requeridas para las especies individuales en la fase gaseosa para el estudio paramétrico de pirólisis. | 53 |
| Tabla 8. Propiedades de la arena en el estudio paramétrico de pirólisis. | 54 |
| Tabla 9. Propiedades de la fase sólida en el estudio paramétrica de pirólisis. | 55 |
| Tabla 10. Propiedades requeridas por las especies individuales en la fase sólida para el estudio paramétrico de pirólisis (Gorensek et al., 2019). | 56 |
| Tabla 11. Métodos de solución y esquemas de discretización para el estudio paramétrico de pirolisis. | 58 |
| Tabla 12. Clasificación de las especies de acuerdo a los tres productos principales de la pirólisis de biomasa. | 60 |
| Tabla 13. Descripción de los casos a estudiar en el presente trabajo. | 61 |
| Tabla 14. Composición de los tres tipos de biomasa a estudiar. | 62 |
| Tabla 15. Comparación de productos obtenidos en el presente trabajo para validación del modelo. | 70 |
| Tabla 16. Comparación de los flujos de calor instantáneos en las paredes del reactor en los Casos 1, 2 y 3. | 73 |
| Tabla 17. Comparación de los porcentajes de productos finales. | 73 |
| Tabla 18. Comparación de porcentajes de productos y temperatura promedio de la fase sólida en los Casos 1 y 4. | 77 |
| Tabla 19. Comparación de los flujos de calor instantáneos en las paredes del reactor en los casos 1, 5 y 6. | 79 |

| | |
|---|----|
| Tabla 20. Comparación de los porcentajes de productos finales en los casos 1, 5 y 6. | 81 |
| Tabla 21. Resultados de experimentos de pirólisis rápida de celulosa..... | 82 |
| Tabla 22. Composición de los productos en la fase gaseosa a la salida del reactor para los casos 1,5 y 6. | 83 |

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

En las últimas décadas se ha observado que el crecimiento económico de los países en desarrollo provoca también un rápido incremento en el consumo global de energía y se espera que esta tendencia continúe aumentando en el futuro (Kaygusuz & Bilgen, 2008). Actualmente en el mundo se tiene un consumo energético poco sustentable, esta es una de las mayores causas del deterioro ambiental global, junto con la sobreexplotación de recursos y la contaminación provocada por el uso de combustibles fósiles.

Los combustibles fósiles presentan diversas desventajas además de la contaminación, como el hecho de que sus reservas principales estén situadas en sólo algunas pocas regiones en el mundo y que el suministro continuo de ellos depende de factores políticos, económicos o ecológicos (Bilgen, 2014). Por este motivo es importante la diversificación de los combustibles y fuentes de energía recurriendo a fuentes renovables abundantes tales como biocombustibles, energía solar, eólica o geotérmica (Bhutto et al., 2011).

Los biocombustibles son considerados como una fuente prometedora de energía renovable. Una de las formas de obtenerlos es mediante procesos de conversión termoquímica de biomasa, los cuales pueden ser pirólisis, gasificación, torrefacción, combustión y destilación (Weldekidan et al., 2018). La pirólisis utiliza calor en una atmósfera inerte para descomponer la biomasa y producir biocombustibles como bio-oil o alquitrán (aceite de pirolisis) y gas de síntesis rico en hidrógeno. Dependiendo del tiempo de residencia y flujo de calor, la pirólisis de biomasa se puede dividir en tres categorías: lenta (convencional), rápida y flash. Generalmente sigue un mecanismo de tres pasos, el cual se compone de una deshidratación, reacciones primarias, y reacciones secundarias (Kan et al., 2016).

La flexibilidad de este proceso permite favorecer la producción de bio-oil como combustible para generación de calor y potencia, o bien privilegiar la obtención de gas de síntesis el cual puede ser convertido en hidrógeno (Hertwich & Zhang, 2009) así como biochar, un sólido poroso que se puede utilizar para la remediación de suelos por su capacidad de adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos (Hertwich & Zhang, 2009; Xie et al., 2015), metales pesados (Uchimiya et al., 2011) y pesticidas (Cabrera et al., 2014).

El proceso de pirólisis requiere de energía térmica, la cual comúnmente es obtenida de fuentes no renovables; esto reduce la eficiencia de conversión y causa problemas ambientales. La utilización de energía solar en los procesos termoquímicos para conversión de biomasa ayuda a mejorar de forma significativa la eficiencia de esta conversión y reducir el impacto ambiental de la producción de biocombustibles (Weldekidan et al., 2018).

1.2. Justificación

En México, la alta disponibilidad de recursos naturales convierte en prioridad el desarrollo científico y tecnológico en materia de energías renovables. Uno de los proyectos más importantes lo conforman la UNAM, CONACYT y la Universidad de Sonora, con la creación del Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar, el cual ha estado enfocado estos últimos diez años a realizar aportaciones en el estudio de la Energía Solar, abundante en gran parte del territorio nacional. Entre estos proyectos se encuentra el desarrollo de un reactor que utiliza energía solar concentrada para realizar la pirólisis de biomasa y producir biochar, bio-oil y gas de síntesis.

El prototipo del reactor antes mencionado se encuentra aún en construcción, sin embargo, es necesario realizar estudios teóricos utilizando herramientas de simulación

para obtener información útil sobre los procesos de transferencia de calor y reacciones químicas que se llevan a cabo en este equipo al ocurrir la pirólisis de biomasa, además de analizar las implicaciones y efectos del tipo de biomasa que se alimente; este último es uno de los parámetros que han resultado tener mayor impacto sobre la proporción de productos finales (Brassard et al., 2017).

El estudio de la relación entre los tipos de biomasa y los productos finales contribuye con el desarrollo de las mencionadas tecnologías, las cuales suponen alternativas y soluciones ante diversas problemáticas económicas y medioambientales que se proyectan para un futuro no muy lejano.

1.3. Objetivo General

Estudiar computacionalmente la pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado.

1.4. Objetivos Específicos

- Analizar la hidrodinámica y la transferencia de calor en el interior de la cámara de reacción.
- Estudiar el efecto de la temperatura sobre la proporción de productos obtenidos de la pirólisis rápida (Gas de síntesis, biochar, bio-oil) para tres diferentes tipos de biomasa.
- Investigar el efecto del flujo másico de materia prima sobre la proporción de productos obtenidos de la pirólisis rápida para tres diferentes tipo de biomasa.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica está compuesta típicamente por tres grupos de biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina.

2.1.1.Celulosa

Es el polímero orgánico más abundante, presente en la pared celular de las células vegetales; y prácticamente en forma de fibras de algodón. Es un polímero natural de unidades repetidas de D-glucosa, un anillo de seis carbonos, también conocido como piranosa. Los tres grupos hidroxilos en cada anillo de piranosa pueden interactuar entre sí formando enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares lo cual provee a la celulosa de una estructura cristalina, y de sus propiedades únicas de resistencia mecánica y estabilidad química (Harmsen et al., 2010).

2.1.2.Hemicelulosa

La hemicelulosa rodea las fibras de celulosa y se mantiene como un puente o enlace entre la celulosa y la lignina. Es un conjunto heterogéneo de polisacáridos ramificados. Monómeros como glucosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa y ácido glucurónico son los que conforman la estructura de la hemicelulosa. El grado de polimerización de hemicelulosa es 50-200 monómeros, el cual es considerablemente menor que el de la celulosa (Li, 2014). Mientras que la celulosa tiene una estructura cristalina resistente a la hidrólisis, la hemicelulosa es amorfa, con poca resistencia.

2.1.3.Lignina

La lignina es un polímero aromático, tridimensional que consiste en un arreglo aleatorio de distintas unidades de fenilpropano hidroxil- y metoxi- sustituidas. Estos monómeros

de fenilpropano pueden ser clasificados como guayacilo, siringilo e p-hidroxifenilo (Carrier et al., 2011), (Mohan et al., 2006). La lignina se encuentra presente en la capa exterior de las fibras vegetales y es responsable de otorgar rigidez estructural y de mantener unidas a las fibras de polisacáridos. Físicamente las microfibras de celulosa están recubiertas de hemicelulosa, los espacios vacíos entre ellas están ocupados con lignina (Lee et al., 2014), la cual desempeña un rol como vínculo entre ellas dentro de las paredes celulares.

2.2. Pirólisis de biomasa

Pirólisis es la degradación térmica de la materia en completa ausencia de algún agente oxidante o en todo caso una cantidad mínima la cual permita que no ocurra gasificación. Existen tres principales tipos de pirólisis: lenta, intermedia o rápida (Bridgwater & Bridge, 1991).

2.2.1. Pirólisis lenta

La pirólisis lenta es un proceso que se lleva a cabo a temperaturas bajas y con tasas de calentamiento muy lentas, durante tiempos de residencia prolongados. Este proceso es más tolerante a la cantidad de humedad contenida en la materia prima. Aunque la mayoría de la literatura establece la utilización de la pirólisis lenta para la producción de combustibles sólidos (char) también es viable producir líquidos o vapores condensables (tar) (Stamatov et al., 2006).

La carbonización es una pirólisis lenta sin condensar los productos volátiles, esta es la técnica más antigua para producir carbón partir de biomasa y se lleva a cabo cuando se requiere favorecer la producción de char (Antal & Grønli, 2003).

Otra operación que involucra pirólisis lenta es la torrefacción, comúnmente realizada en rangos de temperatura que van de 225-300°C. Es un proceso que busca incrementar la densidad energética y mejorar las propiedades de la biomasa para poder ser utilizada como combustible (Prins et al., 2006).

2.2.2.Pirólisis Intermedia

La pirólisis intermedia sucede en rangos de temperatura de 300-500°C. Comparada con la pirólisis rápida, los productos obtenidos tienen fracciones más bajas de alquitranes y una menor viscosidad. Se llevan a cabo reacciones químicas más controladas, además estas condiciones ofrecen un rango amplio de variaciones para optimizar el proceso (Hornung & Dasappa, 2014).

2.2.3.Pirólisis rápida

La pirólisis rápida es una tecnología avanzada que ha ido ganando atención por el creciente interés en producir combustibles líquidos a partir de biomasa. Es un proceso continuo que tiene como propósito prevenir que se llegue a la gasificación de la mayor parte de la materia prima. En este tipo de pirólisis, los parámetros se controlan para obtener altas fracciones de condensables (tar). La pirólisis rápida requiere principalmente de tasas de transferencia de calor altas, lo cual se puede lograr al tener tamaños de partícula de biomasa pequeños. Se alcanzan temperaturas entre 450 y 600°C por tiempos de residencia alrededor de 2 segundos (Bridgwater, 1994; Hornung & Dasappa, 2014). Dado que las reacciones se llevan a cabo durante un tiempo muy corto, tanto las cinéticas de reacción como los fenómenos de transporte y la rapidez de transferencia de masa y calor toman un rol crucial a la hora de determinar los productos obtenidos. Es necesario establecer los parámetros de forma óptima si se desea favorecer la formación de cierto producto (Hornung & Dasappa, 2014).

2.3. Tecnologías para la conversión termoquímica de biomasa

Cada tipo de reactor utilizado en la pirolisis es único, por lo tanto es importante establecer la relación entre los parámetros de operación, las fracciones de productos obtenidos y las propiedades de cada tipo de biomasa alimentada (Brassard et al., 2017).

Los reactores de lecho fluidizado (Figura 1) para pirólisis se han estudiado ampliamente y es una de las tecnologías de las que se tiene más información. En estos reactores se da un calentamiento rápido de las partículas de biomasa al mezclarlas con una corriente de arena a altas temperaturas, esto favorece la transferencia de masa y calor en condiciones favorables para una pirólisis rápida.

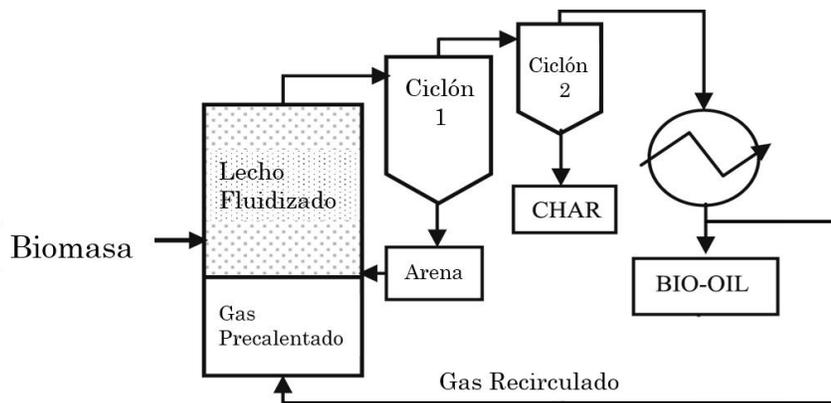


Figura 1. Esquema de reactor de lecho fluidizado. Adaptado de Dhyani y Bhaskar, 2018.

Existen también los llamados reactores ablativos (Figura 2), en los que la descomposición térmica de la biomasa es provocada al ser presionada en contra de la pared del reactor, la cual se encuentra a muy alta temperatura. En esta tecnología la velocidad de reacción es afectada por la presión, la velocidad relativa de la biomasa en la superficie caliente, y la temperatura en la pared del reactor (Dhyani & Bhaskar, 2018).

En los reactores de cono rotatorio (Figura 3), la biomasa es alimentada cerca en el fondo del cono y se transporta hacia arriba a causa de la fuerza centrífuga por un movimiento en espiral de la pared del reactor. En este tipo de reactores se introduce también arena precalentada, y la pirólisis se logra mediante la transferencia de calor por la pared y la arena.

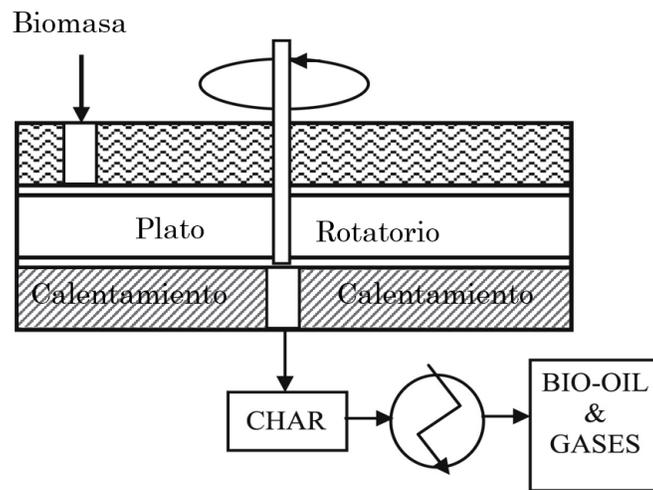


Figura 2. Esquema de reactor ablativo. Adaptado de *Dhyani y Bhaskar*, 2018.

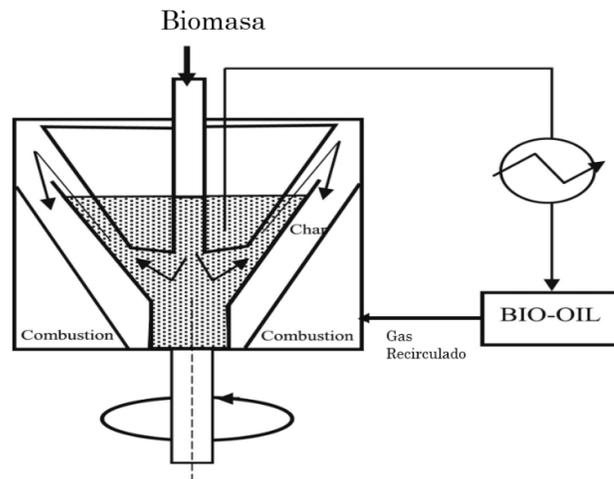


Figura 3. Esquema de reactor de cono rotatorio. Adaptado de *Dhyani y Bhaskar*, 2018.

Finalmente, los reactores tipo tornillo (también llamados reactores tipo auger) tienen forma cilíndrica y son continuos, en ellos la biomasa es transportada mediante un tornillo sinfín de un extremo a otro, tal como se muestra en la Figura 4, mientras el calor se distribuye en toda la pared del reactor. El tornillo sinfín cumple dos funciones: el mezclado de la biomasa alimentada, y el control del tiempo de residencia a lo largo del reactor por medio de la velocidad de rotación (Dhyani y Bhaskar, 2018).

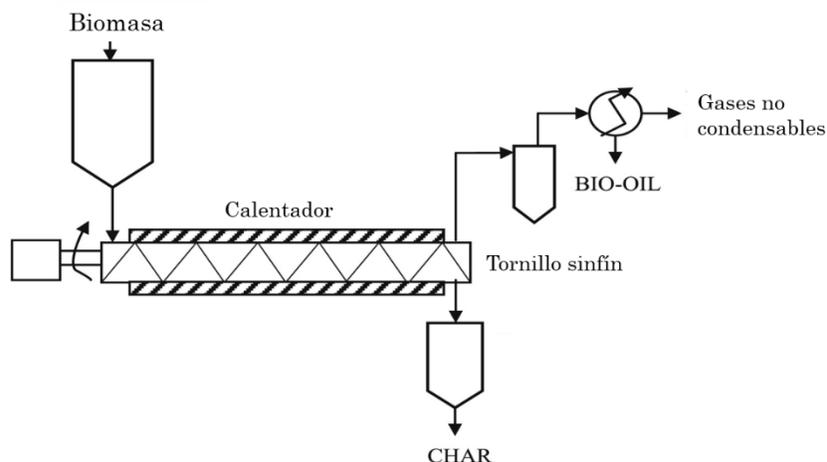


Figura 4. Esquema de reactor de tornillo o *auger*. Adaptado de *Dhyani y Bhaskar, 2018*.

2.4. Reactores de lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado son utilizados para numerosos procesos químicos, en los cuales los parámetros como difusión de masa o transferencia de calor son fundamentales. Al compararse con los reactores de lecho empacados, los lechos fluidizados exhiben notables ventajas como un mejor control de temperatura, mayor uniformidad o vida útil del material sólido. Un lecho fluidizado puede alcanzar excelente mezclado entre las partículas suspendidas y el fluido circundante. Con esta clase de reactor es posible alcanzare altos porcentajes de conversión cuando se requiere un muy buen mezclado y transferencia de calor entre la fase sólida y fluida (Suleiman et al., 2013).

La fluidización ocurre cuando pequeñas partículas sólidas se someten a una corriente de fluido a una velocidad tal que sea suficiente para mantenerlas suspendidas pero no demasiado alta como para expulsarlas del reactor o recipiente en cuestión (Brown y Fogler, 2008). Las partículas sólidas se arremolinan alrededor del lecho rápidamente creando un excelente mezclado. El material fluidizado siempre es un sólido y el medio fluidizante es un líquido o un gas. Las características y el comportamiento de un lecho

fluidizado están directamente relacionados con las propiedades tanto del sólido como del fluido.

2.5. Hidrodinámica de los reactores de lecho fluidizado

Cuando se hace circular un gas a través del lecho en dirección ascendente, se genera una caída de presión y cuando la resistencia por rozamiento sobre las partículas sea igual a su peso aparente, estas sufrirán un reajuste para ofrecer menor resistencia al desplazamiento del gas, en ese momento el lecho comienza a expandirse. Este proceso continúa al ir aumentando la velocidad, hasta que el lecho pierde su forma original. Si se aumenta más la velocidad, las partículas se mantienen suspendidas en la corriente gaseosa, diciendo así que el lecho está fluidizado. A la velocidad requerida para que el lecho alcance el punto de transición entre lecho fijo y lecho fluidizado se le llama velocidad mínima de fluidización U_{mf} . Por el contrario, cuando una partícula puede ser arrastrada por la corriente de fluido y separarse del lecho hasta la salida del reactor significa que se alcanzó la velocidad terminal U_t ; cuando se opera a velocidades mayores a la terminal, el lecho presenta comportamientos erráticos con cambios muy grandes en la presión y porosidad con el tiempo.

Cuando la velocidad es relativamente baja se puede obtener una fluidización uniforme. Al tener velocidades elevadas se forman dos fases: la fase densa y la fase ligera o de burbujas, en este caso se dice que la fluidización es de agregación y se caracteriza porque el lecho toma el aspecto de un líquido en ebullición con burbujas que ascienden rápidamente a través del sólido, a esto se llama lecho burbujeante. Al aumentar aún más el flujo del gas, su velocidad relativa a las partículas en la fase densa puede no variar apreciablemente, es decir, el flujo relativo a las partículas puede continuar siendo laminar incluso a velocidades globales elevadas. Cuando la velocidad de paso del gas es alta y el lecho es profundo, se da el fenómeno de coalescencia de burbujas, causando que en

recipientes estrechos el lecho pueda fraccionarse formándose “tapones” de gas en la sección transversal, a esto se le llama “lecho fragmentado” (Conesa, 2010).

2.5.1. Clasificación de partículas de Geraldts

En 1973, Geraldts publicó una clasificación de partículas según su densidad, tamaño y comportamiento típico al conformar un lecho fluidizado.

Grupo A: De diámetro pequeño que oscila de 20 a 100 μm . Son partículas aereables, flotan y fluidizan con facilidad sin formarse muchas burbujas incluso a velocidades altas.

Grupo B: Su tamaño medio se encuentra típicamente de los 400 a 500 μm , y su densidad va de 1.4 a 4 g/cm^3 . Fluidizan fácilmente para formar lechos burbujeantes sin pasar por la fluidización homogénea.

Grupo C: Materiales ligeros con diámetros que van desde 10 a 40 μm . Partículas cohesivas o polvos finos, muy difíciles de fluidizar, por ejemplo, las harinas.

Grupo D: Partículas grandes que normalmente sobrepasan los 600 μm y presentan densidades muy elevadas, se alcanza rápidamente un comportamiento turbulento sin pasar por regímenes homogéneos o de burbujeo.

2.5.2. Regímenes de fluidización

Debido a que los lechos fluidizados se comportan de manera diferente dependiendo de la velocidad, las propiedades de las partículas y el gas, es posible clasificarlos en distintos regímenes de fluidización; los principales parámetros a considerar son la densidad y tamaño de partículas, presión y temperatura del gas, velocidad de fluidización, profundidad del lecho. Los regímenes más comunes (Figura 6) son: fluidización homogénea (C), burbujeante (D), slugging (E,F) y fluidización turbulenta (G).

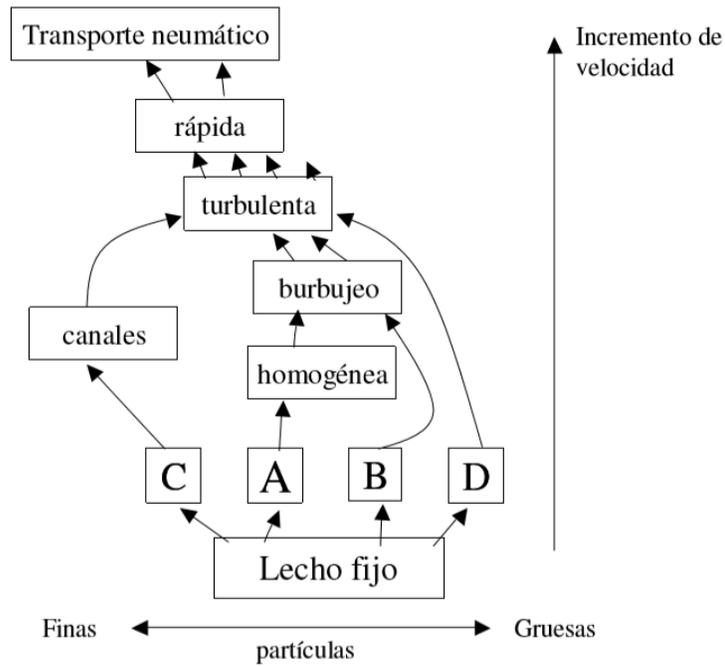


Figura 5. Comportamiento de los distintos tipos de partículas presentes en los lechos fluidizados (Conesa, 2010).

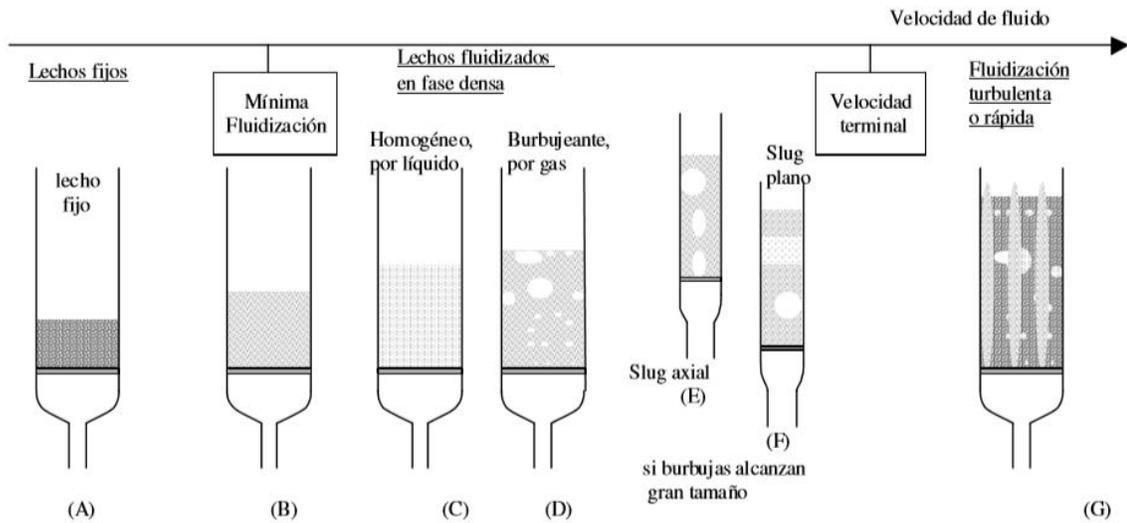


Figura 6. Comportamiento típico de lechos de partículas en reactores y regímenes de fluidización (Conesa, 2010).

2.6. Modelación computacional de pirólisis de biomasa

La modelación numérica de la pirólisis de biomasa puede ser clasificada en dos categorías: escala microscópica y escala nivel reactor. Entender la pirólisis a un nivel microscópico es importante para poder describir el proceso a nivel de un reactor.

Los modelos de una sola partícula son ecuaciones de transporte que se acoplan con cinéticas de reacción con descripciones matemáticas de la transferencia de masa y calor durante la conversión termoquímica (Yang et al., 2008). La mayoría de este tipo de estudios microscópicos se enfocan en caracterizar la transferencia de calor y masa dentro de una sola partícula de biomasa (Janse et al., 2000). Existen numerosos estudios que estudian el efecto de la forma y tamaño de partículas de biomasa, pues se consideran factores determinantes en las reacciones de pirólisis (Yang et al., 2008). (Gera et al., 2002) propusieron un modelo de combustión para una partícula de biomasa con relaciones de aspecto significativamente grandes con el objetivo de investigar la distribución de temperatura dentro de la partícula.

Estos estudios han aportado información relevante acerca de la pirólisis de biomasa y contribuyen a un mejor entendimiento de la conversión termoquímica que ocurre en las partículas individualmente debido a su relativa simplicidad y facilidad de validación mediante comparaciones experimentales. Sin embargo, los modelos de una sola partícula no son suficientes para ser aplicados en la descripción pirólisis en un reactor completo, donde las interacciones entre las fases sólidas y gaseosas son cruciales.

Generalmente, se utiliza la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) y modelos de equilibrio termodinámico para realizar modelación de pirólisis a escala de reactores de laboratorio. El enfoque de equilibrio termodinámico ha sido utilizado en varios estudios, como el de Baggio et al. (2009) el cual minimiza el problema al encontrar una composición final que resulte en el mínimo total de la energía libre de Gibbs. Baratieri et al. (2008) utilizó un modelo de equilibrio termodinámico de dos fases para predecir procesos de conversión termoquímica como pirólisis y gasificación de biomasa. Sin embargo, la principal limitación de este enfoque es la suposición de la condición de equilibrio, la cual se alcanza en tiempos muy prolongados además que los modelos de

equilibrio son incapaces de proporcionar información acerca del flujo y distribuciones de concentración de las especies dentro del reactor (Aramideh et al., 2015).

La Dinámica de Fluidos Computacional ha demostrado ser una herramienta eficiente para simular los complejos fenómenos que ocurren durante la pirólisis de biomasa. Wagenaar et al. (1994) estudiaron la pirólisis rápida de biomasa en un reactor de cono rotatorio al integrar un modelo de flujo con cinéticas de reacción para la pirólisis de madera. Diversos estudios computacionales se han enfocado en describir procesos de pirólisis en reactores de lecho fluidizado utilizando CFD tal es el caso de Di Blasi (2000) y Anca-Couce et al. (2013), entre otros. Los estudios con enfoque de CFD pueden ser de tipo Lagrangiano-Euleriano o Euleriano-Euleriano.

Papadikis et al. (2009) estudió la pirólisis rápida de biomasa en un reactor de flujo por arrastre en el cual se despreció la presencia de arena y las partículas de biomasa son consideradas con un enfoque Lagrangiano, mientras que la fase gaseosa se describe con el enfoque Euleriano. Otros estudios en cambio han utilizado el enfoque Euleriano-Euleriano para simular de forma eficiente una gran cantidad de partículas sólidas en reactores de lecho fluidizado. Xue et al. (2011) propusieron un enfoque Euleriano-Euleriano para simular la pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado burbujeante en conjunto con la teoría cinética de flujo granular (KTGF) para calcular propiedades de la fase sólida acoplándolo con cinéticas de reacción. Recientemente Xiong et al. (2013) y Aramideh et al. (2015) han desarrollado modelaciones con CFD en OpenFOAM para realizar estudios de pirólisis rápida de biomasa en reactores de lecho fluidizado y de tipo tornillo acoplando cinéticas de reacción con modelos multifásicos de transporte. Otros trabajos como el de Ranganathan y Gu (2016) y Mellin et al. (2014) han utilizado códigos comerciales de CFD (ANSYS Fluent) con enfoques Euleriano-Euleriano, en conjunto con modelos cinéticos relativamente complejos para describir exitosamente procesos de pirólisis en reactores de lecho fluidizado.

2.7. Modelos cinéticos para pirólisis de biomasa

En las últimas décadas se han estudiado y propuesto diversos modelos cinéticos para describir y explicar las características de las reacciones de pirólisis de biomasa y con el objeto de desarrollar modelos matemáticos adecuados. La mayoría de estos modelos cinéticos son considerados como generalizados ya que se basan en las cinéticas de productos agrupados (char, tar y gas) en vez de describir especies individuales.

Existen diversos tipos como lo son: modelos cinéticos globales de un solo paso, modelos de reacciones paralelas y competitivas, modelos con reacciones secundarias, modelos cinéticos detallados, modelos de energía de activación distribuida y modelos de nucleación.

Los modelos globales de un solo paso son los más sencillos y describen la conversión de biomasa en sus productos volátiles y char mediante una reacción elemental de primer orden. Muchos investigadores han utilizado modelos cinéticos globales en conjunto con otros de transferencia de calor para describir procesos de pirólisis, sin embargo, estos tienen ciertas limitaciones como el no incluir mecanismos de reacción más detallados considerando solo reacciones primarias.

Han surgido entonces otros modelos formulados para incluir reacciones secundarias que describieran la formación de gases a partir del tar y la conversión de este último a char mediante procesos de polimerización. Un ejemplo es el modelo de Bradbury et al. (1979) el cual considera tanto reacciones primarias como secundarias. Este modelo resultó en buenas predicciones de las fracciones de productos finales, pero presenta desventajas respecto a la determinación de los parámetros como la energía de activación; aun así, se ha utilizado por diversos investigadores en su forma original o con ciertas modificaciones.

Entre los modelos cinéticos detallados, destaca el propuesto por Cuoci et al. (2007) que incluye un mecanismo compuesto de 15 reacciones y 30 especies; este fue posteriormente modificado por Ranzi et al. (2008) al describir la producción de especies volátiles y char, y a su vez las reacciones secundarias que suceden en la fase gaseosa.

Recientemente se ha utilizado también el modelo de energía de activación distribuida (DAEM) para tratar de entender mejor la complejidad de la pirólisis de biomasa, este toma en consideración la descomposición de especies mediante una gran cantidad de reacciones paralelas con distintas energías de activación, representadas por una función de distribución continua, usualmente gaussiana (Hu et al., 2016).

El modelo de nucleación surge ante la necesidad de representar los fenómenos que pueden ocurrir de auto aceleración de las reacciones durante la pirólisis de la celulosa tales como nucleación o crecimiento de núcleos, los cuales no pueden ser descritos por cinéticas de primer orden (Capart et al., 2004).

3. METODOLOGÍA

3.1. Sistemas multifásicos

Este complejo sistema de estudio se caracteriza por involucrar flujos multifásicos, los cuales pueden clasificarse en: sistemas gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido o líquido-líquido. También existe la clasificación de estos sistemas como separados, dispersos o transicionales. Para representar los flujos que corresponden a la pirólisis de biomasa en un reactor de lecho fluidizado este trabajo se enfocará en un sistema sólido-gas disperso. Para la modelación matemática de este tipo de sistemas, existen dos enfoques, los cuales son Euleriano-Lagrangiano y Euleriano-Euleriano. El primero de ellos describe la trayectoria de cada partícula sólida y su interacción con la fase fluida requiere modelación adicional, mientras que la fase fluida es considerada como continua y descrita mediante los modelos eulerianos de conservación. La ventaja que el enfoque Euleriano-Lagrangiano ofrece es que la interacción entre las fases puede ser descrita con exactitud al igual que permite calcular la historia y trayectoria de las partículas. Sin embargo, en sistemas donde existen millones de partículas, las simulaciones requieren un costo computacional demasiado elevado.

El enfoque Euleriano-Euleriano, por el contrario, considera a todas las fases como continuas, incluso a las sólidas (Enwald et al., 1996). Las ecuaciones de conservación para este tipo de modelación son definidas al utilizar la forma general de las ecuaciones de Navier-Stokes para cada fase individualmente y acoplándolas mediante alguna técnica para promediarlas adecuadamente, por lo tanto, cada fase tiene su propia velocidad, presión y temperatura. Las ecuaciones de conservación para este enfoque son similares a las que describen un fluido en una sola fase, pero contienen términos adicionales referentes a la interacción entre las fases. Una de las desventajas principales de los modelos Euleriano-Euleriano es que aparecen problemas de cerradura a causa de estos términos adicionales y es requerida su modelación para que el desempeño de las simulaciones sea aceptable. También son fundamentales el régimen y patrón de flujo

para resolver estos problemas de cerradura. En general el enfoque Euleriano es más eficiente que el Lagrangiano y puede ser aplicable a un mayor rango de regímenes de flujo, es por ello que se adopta en este estudio el enfoque Euleriano-Euleriano.

3.2. Ecuaciones gobernantes

3.2.1. Fase gaseosa

- Continuidad

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g U_g) = \sum_{m=1}^M R_{gsm} \quad (1)$$

Donde el subíndice g denota la fase gaseosa y α, ρ y U significan fracción volumétrica, densidad y velocidad, respectivamente. Además R_{gsm} es el término fuente que toma en cuenta las reacciones heterogéneas entre la fase gaseosa y las fases sólidas.

- Momentum

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\alpha_g \rho_g U_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g U_g U_g) \\ = \nabla \cdot \tau_g - \alpha_g \nabla p_g + \sum_{m=1}^M \beta_{gsm} (U_{sm} - U_g) + \sum_{m=1}^M \psi_{gsm} + \alpha_g \rho_g g \end{aligned} \quad (2)$$

Donde β_{gsm} representa el coeficiente de transferencia de momentum entre la fase gaseosa y la m- fase sólida, similarmente ψ_{gsm} se refiere al intercambio de momentum debido a las reacciones químicas entre las fases.

El tensor de esfuerzos τ_g se define

$$\tau_g = 2\alpha_g\mu_g D_g + \alpha_g\lambda_g tr(D_g)I \quad (3)$$

Donde μ_g, λ_g, I y D_g son la viscosidad dinámica, la viscosidad volumétrica, el tensor unidad(o identidad) y el tensor de esfuerzos de la fase gaseosa, respectivamente.

Las fuerzas de arrastre β_{gsm} pueden ser calculadas por distintos modelos propuestos mediante correlaciones empíricas, las dos principales son Gidaspow (1994) y Syamlal et al. (1993).

Correlaciones de arrastre Sólido-Gas

Gidaspow:

$$\beta_{gsm} = \begin{cases} 150 \frac{\alpha_{sm}(1 - \alpha_g)\mu_g}{\alpha_g d_{sm}^2} + \frac{7 \rho_g \alpha_{sm} |U_g - U_{sm}|}{4 d_{sm}} & \alpha_g < 0.8 \\ \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g \alpha_g \alpha_{sm} |U_g - U_{sm}|}{d_{sm}} \alpha_g^{-2.65} & \alpha_g \geq 0.8 \end{cases} \quad (4)$$

donde

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}) & Re < 1000 \\ 0.44 & Re \geq 1000 \end{cases} \quad (5)$$

$$Re = \frac{\rho_g d_{sm} |U_g - U_{sm}|}{\mu_g} \quad (6)$$

Syamlal-O'Brien:

$$\beta_{gsm} = \frac{3 \alpha_g \alpha_{sm} \rho_g |U_g - U_{sm}|}{4 V_m^2 d_{sm}} \left(0.63 + 4.8 \sqrt{\frac{V_{rm}}{Re_m}} \right)^2 \quad (7)$$

$$V_{rm} = \frac{1}{2} \left(a - 0.06 Re_m + \sqrt{(0.06 Re_m)^2 + 0.12 Re_m (2b - a) + a^2} \right) \quad (8)$$

$$a = \alpha_g^{4.14} \quad (9)$$

$$b = \begin{cases} 0.8 \alpha_g^{1.28} & \alpha_g \leq 0.85 \\ \alpha_g^{2.65} & \alpha_g > 0.85 \end{cases} \quad (10)$$

Transporte de momentum por reacciones químicas:

$$\psi_{gsm} = R_{gsm} [\xi U_{sm} + (1 - \xi) U_g] \quad (11)$$

$$\xi = \begin{cases} 0 & R_{gsm} < 0 \\ 1 & R_{gsm} \geq 0 \end{cases} \quad (12)$$

- Energía

$$\frac{\partial(\alpha_g \rho_g C_{pg} T_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g C_{pg} T_g U_g) = \nabla \cdot q_g + \sum_{m=1}^M h_{gsm} (T_{sm} - T_g) + \sum_{m=1}^M X_{gsm} \quad (13)$$

Flux de calor por conducción

$$q_g = \alpha_g \kappa_g \nabla T_g \quad (14)$$

La transferencia de calor entre las fases debido a reacciones químicas se evalúa:

$$X_{gsm} = R_{gsm} [\xi C_{psm} T_{sm} + (1 - \xi) C_{pg} T_g] \quad (15)$$

$$\xi = \begin{cases} 0 & R_{gsm} < 0 \\ 1 & R_{gsm} \geq 0 \end{cases} \quad (16)$$

Además, el coeficiente de transferencia de calor entre la fase gaseosa y las fases sólidas, h_{gsm} , puede ser calculado mediante correlaciones empíricas como las de Ranz y Marshall (1952) o Gunn (1978).

Correlaciones de transferencia de calor sólido-gas

Ranz-Marshall:

$$Nu_m = 2 + 0.6 Re_m^{0.5} Pr^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

Gunn:

$$Nu_m = (7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2)(1 + 0.7 Re_m^{0.2} Pr^{\frac{1}{3}}) + (1.33 - 2.4\alpha_g + 1.2\alpha_g^2) Re_m^{0.7} Pr^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

Donde

$$h_{gsm} = \frac{6\alpha_{sm}\kappa_g Nu_{sm}}{d_{sm}^2} \quad (19)$$

$$Pr = \frac{C_{pg}\mu_g}{\kappa_g} \quad (20)$$

- Masa (Especies)

$$\frac{\partial(\alpha_g \rho_g Y_{gk})}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g Y_{gk} U_g) = \nabla \cdot j_{gk} + R_{gk} \quad (21)$$

Donde Y_{gk} es la fracción másica de la especie K . R_{gk} corresponde a la generación de materia de la especie K considerando todas las reacciones heterogéneas entre las fases. El flux difusivo es calculado mediante la ley de Fick.

$$j_{gk} = \alpha_g \rho_g D_{gk} \nabla Y_{gk} \quad (22)$$

En donde la difusividad de cada especie en la mezcla gaseosa D_{gk} se calcula mediante la aproximación de la unidad en el número de Lewis:

$$D_{gk} = \frac{K}{\rho C_p} \quad (23)$$

K es la conductividad térmica, ρ es la densidad de la mezcla y C_p es la capacidad calorífica de la mezcla.

3.2.2.Fases sólidas

- Continuidad

$$\frac{\partial \alpha_{sm} \rho_{sm}}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_{sm} \rho_{sm} U_{sm}) = \sum_{m=1}^M R_{sm} \quad (24)$$

donde R_{sm} representa la generación de materia debido a todas las reacciones químicas entre la fase sólida m y el resto de las fases.

- Momentum

$$\begin{aligned} & \frac{\partial (\alpha_{sm} \rho_{sm} U_{sm})}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_{sm} \rho_{sm} U_{sm} U_{sm}) \\ &= \nabla \cdot \tau_{sm} - \alpha_{sm} \nabla p_{sm} + \beta_{gsm} (U_g - U_{sm}) + \sum_{l=1, l \neq m}^M \beta_{slm} (U_{sl} - U_{sm}) \\ &+ \psi_{sm} + \alpha_{sm} \rho_{sm} g \end{aligned} \quad (25)$$

Donde β_{gsm} es el coeficiente de transferencia de momentum entre la fase gaseosa y la fase sólida m y β_{slm} es el coeficiente de transferencia de momentum entre la fase sólida m y otra fase sólida l . El tensor de esfuerzos, τ_{sm} , se define:

$$\tau_{sm} = -p_{sm} I + 2\alpha_{sm} \mu_{sm} D_{sm} + \alpha_{sm} \lambda_{sm} \text{tr}(D_{sm}) I \quad (26)$$

En este enfoque es utilizada la teoría cinética de flujo granular (KTGF) para describir el tensor τ_{sm} . La temperatura termodinámica en este caso es reemplazada por la temperatura granular. Las propiedades del sólido como la presión granular (p_{sm}), viscosidad dinámica (μ_{sm}) y viscosidad volumétrica (λ_{sm}) se expresan como función de

la temperatura granular, θ . Las relaciones constitutivas son derivadas por Lun et al. (1984) y Gidaspow (1994).

$$\theta_{sm} = \left[\frac{-K_1 \alpha_{sm} tr(D_{sm}) + \sqrt{(K_1 \alpha_{sm})^2 tr^2(D_{sm}) + 4K_4 \alpha_{sm} [2K_3 tr(D_{sm}^2) + K_2 tr^2(D_{sm})]}}{2\alpha_{sm} K_4} \right]^2 \quad (27)$$

$$K_1 = 2(1 + e)\rho_{sm}g_{0sm} \quad (28)$$

$$K_2 = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} d_{sm} \rho_{sm} (1 + e) \alpha_{sm} g_{0sm} - \frac{2}{3} K_3 \quad (29)$$

$$K_3 = \frac{d_{sm} \rho_{sm}}{2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{3(3 - e)} \left[1 + \frac{2}{5} (1 + e)(3e - 1) \alpha_{sm} g_{0sm} \right] + \frac{8\alpha_{sm}}{5\sqrt{\pi}} g_{0sm} (1 + e) \right) \quad (30)$$

$$K_4 = \frac{12(1 - e^2)\rho_{sm}g_{0sm}}{d_{sm}\sqrt{\pi}} \quad (31)$$

Donde e y d_{sm} son el coeficiente de restitución y el diámetro de partícula respectivamente. g_{0sm} es la función de distribución radial de la fase sólida m y se define:

$$g_{0sm} = \frac{1}{\alpha_g} + 1.5 \frac{d_{sm}}{\alpha_g^2} \sum_{l=1}^M \frac{\alpha_{sl}}{d_{sl}} \quad (32)$$

La presión de los sólidos, según Gidaspow (1994):

$$p_{sm} = 2\alpha_{sm}^2 \rho_{sm} \theta_{sm} g_{0sm} (1 + e) \quad (33)$$

La viscosidad volumétrica de la fase sólida m es:

$$\lambda_{sm} = \frac{4}{3} \alpha_{sm}^2 \rho_{sm} g_{0sm} d_{sm} (1 + e) \sqrt{\frac{\theta_{sm}}{\pi}} \quad (34)$$

La viscosidad dinámica de la fase sólida m es:

$$\mu_{sm} = \frac{4}{5} \alpha_{sm}^2 \rho_{sm} g_{0sm} d_{sm} (1 + e) \sqrt{\frac{\theta_{sm}}{\pi} + \frac{10 \rho_{sm} d_{sm} \sqrt{\theta_{sm} \pi}}{96(1 + e) g_{0sm}}} \left[1 + \frac{4}{5} \alpha_{sm} (1 + e) \right]^2 \quad (35)$$

El término β_{slm} describe el transporte de momentum entre las fases sólidas m y l :

$$\beta_{slm} = \frac{3(1 + e_{lm}) \left(\frac{\pi}{2} + \frac{c_{flm} \pi^2}{8} \right) \alpha_{sm} \alpha_{sl} \rho_{sm} \rho_{sl} (d_{sl} + d_{sm})^2 g_{0slm} |U_{sl} - U_{sm}|}{2\pi(\rho_{sl} d_{sl}^3 + \rho_{sm} d_{sm}^3)} \quad (36)$$

Donde

$$g_{0slm} = \frac{1}{\alpha_g} + 3 \left[\sum_{l=1}^M \frac{\alpha_{sl}}{d_{sl}} \right] \frac{d_{sl} d_{sm}}{\alpha_g^2 (d_{sl} + d_{sm})} \quad (37)$$

- Energía

$$\begin{aligned} & \frac{\partial (\alpha_{sm} \rho_{sm} C_{psm} T_{sm})}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_{sm} \rho_{sm} C_{psm} T_{sm} U_{sm}) \\ & = \nabla \cdot q_{sm} + \sum_{m=1}^M h_{gsm} (T_g - T_{sm}) + \sum_{m=1}^M X_{sm} \end{aligned} \quad (38)$$

Flux de calor por conducción

$$q_{sm} = \alpha_{sm} \kappa_{sm} \nabla T_{sm} \quad (39)$$

- Masa (Especies)

$$\frac{\partial(\alpha_{sm}\rho_m Y_{smk})}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_{sm}\rho_{sm} Y_{smk} U_{sm}) = R_{smk} \quad (40)$$

3.3. Modelo Cinético

Se ha elegido utilizar en este trabajo el modelo cinético adaptado de Ranzi et al. (2008) ya que ofrece una descripción más rigurosa y detallada que los modelos generalizados globales y simples. Se consideran en este estudio solamente las reacciones primarias de naturaleza heterogénea de este modelo, pues aunque las reacciones secundarias describen la descomposición del tar en gases no condensables, se ha reportado que el aporte de ellas en pirólisis rápida a temperaturas moderadas no es indispensable para una razonable descripción cinética (Trendewicz et al. 2014). En la Tabla 1 se describe el mecanismo de reacción además de los parámetros cinéticos.

Tabla 1. Modelo cinético detallado de pirólisis de biomasa lignocelulósica (Ranzi et al.,2008).

| Reacción | A(s⁻¹) | E (kJ/mol) |
|-----------------|---|---------------------------|
| 1 | <i>Celulosa</i> → <i>Celulosa Act.</i> | 8x10 ¹³ 192.5 |
| 2 | <i>Celulosa</i> → 5H ₂ O + 6Char | 8x10 ⁷ 125.5 |
| 3 | <i>Celulosa Act.</i> → LVG | 4T 41.8 |
| 4 | <i>Celulosa Act.</i> → 0.95HAA + 0.25Glioxal + 0.2Acetaldehído + 0.25HMFU + 0.2Acetona + 0.16CO ₂ + 0.23CO + 0.9H ₂ O + 0.1CH ₄ + 0.61Char | 1x10 ⁹ 133.9 |
| 5 | <i>Hemicelulosa</i> → 0.4 <i>Hemicelulosa Act. 1</i> + 0.6 <i>Hemicelulosa Act. 2</i> | 1x10 ¹⁰ 129.7 |
| 6 | <i>Hemicelulosa Act. 1</i> → 0.75H ₂ + 0.8CO ₂ + 1.4CO + 0.5Formaldehído | 3x10 ⁹ 113 |
| 7 | <i>Hemicelulosa Act. 1</i> → Xilano | 3T 46 |
| 8 | <i>Hemicelulosa Act. 2</i> → CO ₂ + 0.5CH ₄ + 0.25C ₂ H ₄ + 0.8CO + 0.8H ₂ + 0.7Formaldehído + 0.25Metanol + 0.125Etanol + 0.125H ₂ O + Char | 1x10 ¹⁰ 138.1 |
| 9 | <i>LignC</i> → 0.35 <i>LignCC</i> + 0.1Alcohol p – cumarílico + 0.08Fenol + 0.41C ₂ H ₄ + H ₂ O + 0.495CH ₄ + 0.32CO + CO + H ₂ + 5.735Char | 4x10 ¹⁵ 202.9 |
| 10 | <i>LignH</i> → <i>LignOH</i> + Acetona | 2x10 ¹³ 156.9 |
| 11 | <i>LignO</i> → <i>LignOH</i> + CO ₂ | 1x10 ⁹ 106.7 |
| 12 | <i>LignCC</i> → 0.3Alcohol p – Cumarílico + 0.2Fenol + 0.35Ácido Acrílico + 0.7H ₂ O + 0.65CH ₄ + 0.6C ₂ H ₄ + 1.8CO + H ₂ + 6.4Char | 5x10 ⁶ 131.8 |
| 13 | <i>LignOH</i> → <i>Lign</i> + H ₂ O + Metanol + 0.45CH ₄ + 0.2C ₂ H ₄ + 2CO + 0.7H ₂ + 4.15Char | 3x10 ⁸ 125.5 |
| 14 | <i>Lign</i> → Fenol Agrupado | 8T 50.2 |
| 15 | <i>Lign</i> → H ₂ O + 2CO + 0.2Formaldehído + 0.4Metanol + 0.2Acetaldehído + 0.2Acetona + 0.6CH ₄ + 0.65C ₂ H ₄ + 0.5H ₂ + 5.5Char | 1.2x10 ⁹ 125.5 |
| 16 | H ₂ O(l) → H ₂ O(g) | 5.3x10 ¹⁰ 88 |

Este modelo toma en cuenta algunas consideraciones relevantes, una de las principales es que, debido a la complejidad y la diversidad de la lignina, se realiza una clasificación de esta en tres tipos (LigC, LigO y LigH) según su composición en términos de Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, tal como se muestra en la Figura 7. Además, se considera que todas las reacciones son irreversibles, de primer orden y la velocidad de reacción corresponde a una descripción mediante la ecuación de Arrhenius.

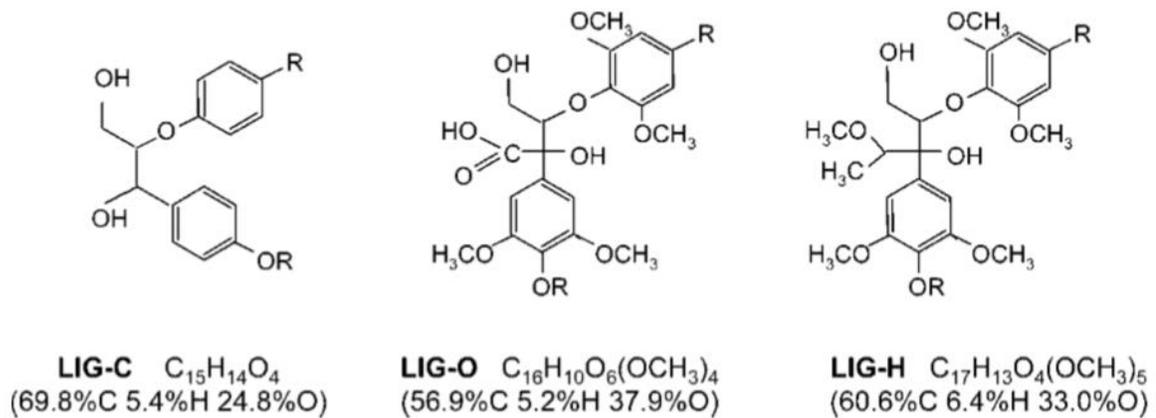


Figura 7. Clasificación de los tipos de lignina de acuerdo al modelo cinético de Ranzi et al. (2008).

3.4. Simulación Numérica

Tomando en cuenta que la descripción del problema físico involucra un sistema complejo de ecuaciones diferenciales parciales, las cuales no tienen solución analítica, es necesario recurrir a métodos numéricos que involucren la resolución de ecuaciones mediante computadoras. Esta área de la ciencia es llamada Dinámica de Fluidos Computacional y utiliza esquemas de discretización espacial y temporal para realizar simulaciones numéricas de procesos de interés. Los esquemas de discretización más populares son Elemento Finito, Diferencias Finitas y Volumen Finito. Este último es uno de los más utilizados en softwares comerciales de Dinámica de Fluidos Computacional, tal es el caso de ANSYS Fluent, que será la herramienta principal en este trabajo.

3.4.1. Método de volumen finito

Este método resuelve el problema a estudiar al convertir las ecuaciones gobernantes (ecuaciones diferenciales parciales) en un sistema de ecuaciones algebraicas. Primeramente, se divide el dominio en pequeños volúmenes de control, es decir discretización espacial. Para problemas que involucran regímenes transitorios, se realiza una discretización temporal, la cual consiste en dividir el dominio temporal en pequeños pasos de tiempo. Finalmente, las ecuaciones se discretizan y linealizan para convertirlas en el sistema de ecuaciones algebraicas que resolverá la computadora.

Tomando en cuenta la ecuación generalizada de convección-difusión dada por Patankar (1980) para la variable de interés φ :

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_f}(\rho u_f \varphi) = \frac{\partial}{\partial x_f} \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_f} \right) + S \quad (41)$$

En la cual se incluyen los términos de acumulación de φ dentro del volumen de control, el flujo neto de φ por convección, el flujo neto de φ por difusión y la generación de φ (término fuente).

Considerando un volumen de control genérico sobre una malla cartesiana bidimensional (Figura 8), se procede a adecuar la ecuación 41, para describir este caso específico como se muestra en la ecuación 42.

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u \varphi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \varphi) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + S \quad (42)$$

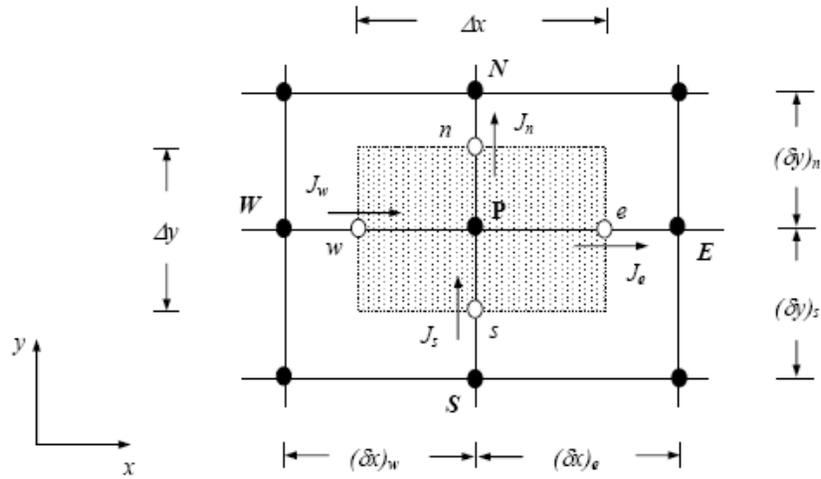


Figura 8. Volumen de control genérico en malla castesiana bidimensional.

Si se integra la ecuación general de convección-difusión sobre los límites del volumen de control mostrado en la Figura 8, el resultado es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} \Delta x \Delta y + [(\rho u \varphi)_e - (\rho u \varphi)_w] \Delta y + [(\rho v \varphi)_n - (\rho v \varphi)_s] \Delta x \\ = \left[\left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_e - \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_w \right] \Delta y + \left[\left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_n - \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_s \right] \Delta x + S \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (43)$$

Esta ecuación debe ser integrada en el tiempo para considerar la variación de φ desde $t(n)$ hasta $t+\Delta t(n+1)$:

$$\int_t^{t+\Delta t} \varphi dt = [f \varphi^{n+1} + (1-f) \varphi^n] \Delta t \quad (44)$$

Donde:

f=0, se tiene esquema explícito.

f=0.5, se tiene esquema Crank-Nicholson.

f=1, se tiene esquema implícito.

En el caso de Fluent, se utiliza el esquema implícito, lo cual resulta en la ecuación 45:

$$\begin{aligned} & \frac{[(\rho\varphi)_P^{n+1} - (\rho\varphi)_P^n]}{\Delta t} \Delta x \Delta y + [(\rho u\varphi)_e^{n+1} - (\rho u\varphi)_w^{n+1}] \Delta y + [(\rho v\varphi)_n^{n+1} - (\rho v\varphi)_s^{n+1}] \Delta x \\ & = \left[\left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_e^{n+1} - \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_w^{n+1} \right] \Delta y + \left[\left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_n^{n+1} - \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_s^{n+1} \right] \Delta x \\ & + S^{n+1} \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (45)$$

3.5. Solución en software de dinámica de fluidos computacional

3.5.1. Definición del esquema físico

Generalmente un sistema real para realizar operaciones de pirólisis en reactor de lecho fluidizado consta de varios equipos como precalentadores, condensadores o separadores ciclónicos, en este caso el sistema a estudiar se limita solamente a la sección donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis dentro del reactor, como se muestra en la Figura 9. Por lo tanto, se establece un modelo geométrico en 2D para representar un reactor de lecho fluidizado (Figura 10).

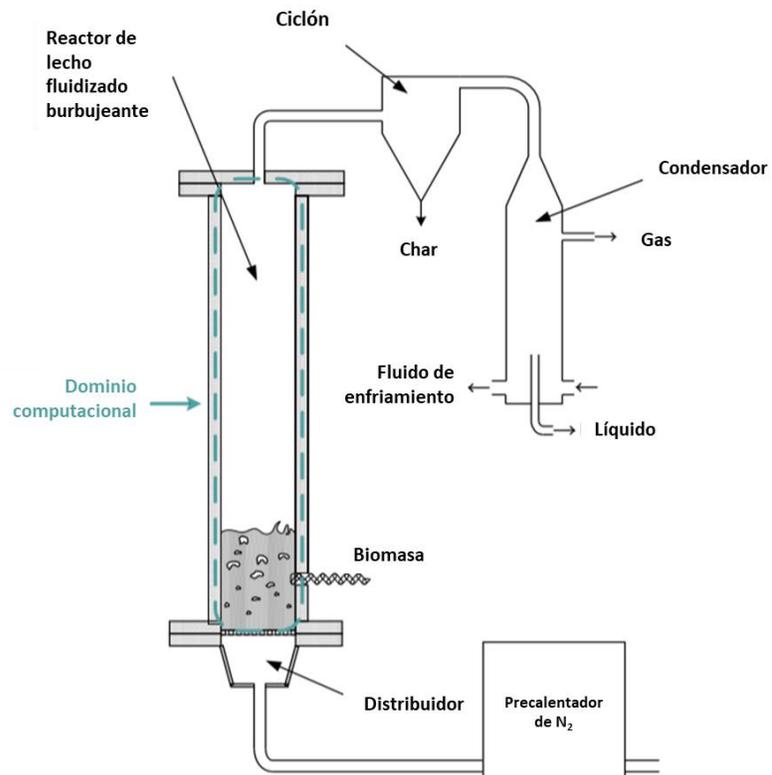


Figura 9. Delimitación del dominio computacional a estudiar en un esquema típico de pirólisis de biomasa (Mellin et al., 2014).

La configuración y dimensiones corresponden al sistema estudiado por Ranganathan y Gu (2016) cuya validación fue realizada conforme a datos experimentales de Kalgo, (2011). Esta configuración fue reproducida en *DesignModeler* de ANSYS.

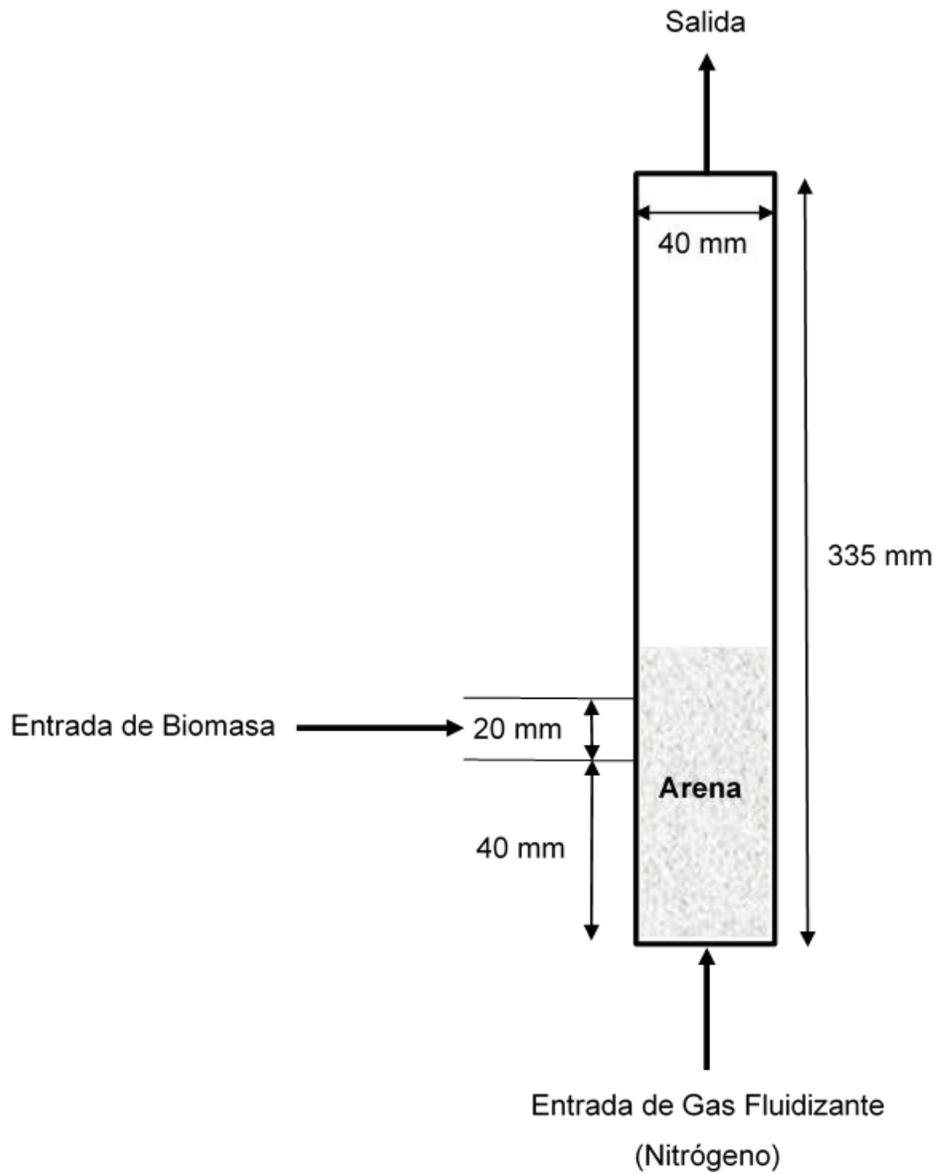


Figura 10. Esquema del problema físico a estudiar en este trabajo.

3.5.2. Discretización espacial (malla computacional)

El dominio computacional fue discretizado utilizando ANSYS Meshing, con un número de divisiones de 380 en la altura y 50 divisiones en lo ancho, empleando el método MultiZone Quad/Tri resultando un total de 19000 elementos rectangulares de 0.88 mm x 0.88157 mm, con calidad ortogonal promedio de 1. Se definieron cuatro tipos de fronteras llamadas “pared”, “entrada”, “salida” y “entrada biomasa”.

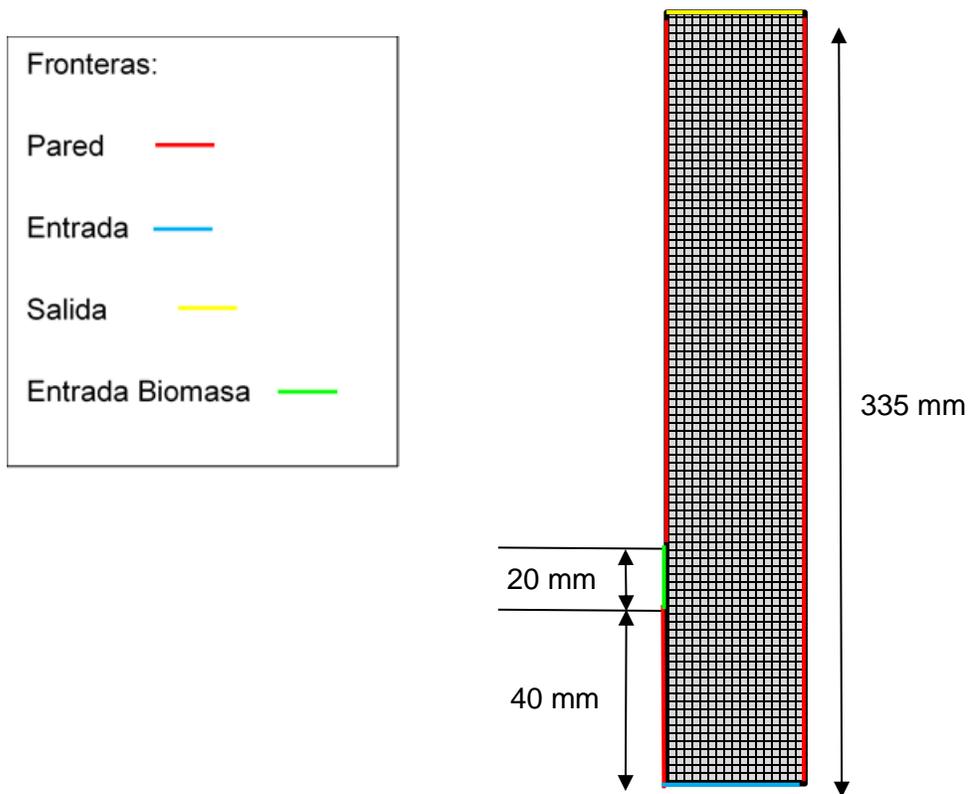


Figura 11. Representación de la malla computacional y las fronteras del dominio a estudiar.

3.5.3. Análisis de comportamiento hidrodinámico en el reactor.

Se llevó a cabo un estudio hidrodinámico para analizar el comportamiento del lecho dentro del reactor, sin agregar aún la biomasa ni implementar el modelo cinético. Esto con el fin de comprobar que sea posible reproducir en un esquema bidimensional un lecho fluidizado en régimen burbujeante y comparar resultados con el estudio hidrodinámico realizado por Ranganathan y Gu (2016).

Para el mencionado estudio se establecen los siguientes parámetros y condiciones de frontera. Además, en las Tablas 2 y 3 se muestran las propiedades de ambas fases.

Modelos. Se activa el modelo multifásico Euleriano con dos fases, nitrógeno como fase primaria y arena como fase secundaria granular, se asume que el flujo es laminar y se activa la ecuación de energía.

Interacción entre las fases. Las fuerzas de arrastre se describen mediante la correlación de Syamlal o'Brian y la transferencia de calor entre ellas con la correlación Gunn; el coeficiente restitución para las colisiones entre las partículas de arena es de 0.9.

Tabla 2. Propiedades fase gaseosa en estudio preliminar.

| | |
|-------------------------------------|---|
| Densidad (kg/m³) | Gas Ideal |
| Capacidad calorífica (J/kgK) | $C_p = 979.043 + 0.4179639T - 0.001176279T^2 + 1.674394 \times 10^{-6}T^3 - 7.256297 \times 10^{-10}T^{-4}$ |
| Viscosidad (kg/ms) | $\mu = \mu_0(T/T_0)^{3/2}(T_0 + C)/(T + C)$ $\mu_0 = 1.7984 \times 10^{-5}, T_0 = 273.11, C = 110.56$ |
| Conductividad Térmica (W/mK) | 0.0454 |

Tabla 3. Propiedades de la fase sólida (arena) en estudio preliminar.

| | |
|---|-----------------|
| Densidad (kg/m³) | 1638.38 |
| Capacidad calorífica (J/kgK) | 830 |
| Conductividad Térmica (W/mK) | 0.25 |
| Tamaño de partícula (m) | 0.006 |
| Viscosidad granular (kg/ms) | Syamlal o'Brien |
| Viscosidad granular volumétrica (Kg/ms) | Lun et al |
| Viscosidad friccional (kg/ms) | Schaeffer |
| Presión friccional (Pa) | Syamlal et al |
| Temperatura granular (m²/s²) | Algebraica |
| Presión de sólidos (Pa) | Syamlal o'Brien |
| Distribución radial | Syamlal o'Brien |
| Módulo de elasticidad (Pa) | Derivada |
| Límite de empaque | 0.6 |

Condiciones de frontera.

Pared: Condición de pared, no deslizamiento para la fase gaseosa y coeficiente de especularidad de 0.5 para la arena, temperatura en 773 K, el material de construcción

de las paredes se estableció como níquel que corresponde al material del reactor estudiado por Kalgo (2011).

Entrada: Condición de velocidad de entrada de nitrógeno a 0.507 m/s, temperatura de 773 K.

Salida: Condición de salida de presión a presión atmosférica.

Entrada Biomasa: Para el estudio hidrodinámico esta frontera se mantendrá como condición de pared ya que no será alimentada biomasa inicialmente.

Métodos de solución y esquemas de discretización.

Tabla 4. Métodos de solución y esquemas de discretización en el estudio preliminar.

| | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Acoplamiento Presión-Velocidad | SIMPLE |
| Gradientes | Mínimos cuadrados |
| Densidad | Upwind de segundo orden |
| Momentum | Upwind de segundo orden |
| Fracción volumétrica | QUICK |
| Energía | Upwind de segundo orden |
| Formulación transitoria | Implícita de primer orden |
| Paso de tiempo | 0.001 s |
| Tiempo simulado | 20 s |

3.5.4. Estudio de pirólisis de biomasa

Para llevar a cabo el estudio completo que involucra las reacciones de pirólisis, es necesario establecer la existencia de 3 fases eulerianas: dos sólidas y una gaseosa entre las que se encuentran la totalidad de especies involucradas (de acuerdo con el modelo cinético de Ranzi y con los modelos de transporte disponibles en ANSYS Fluent) ya sean reactivos, productos, especies intermedias o inertes. En la Tabla 5 se muestra a detalle esta clasificación.

Para el mencionado estudio se establecen los siguientes parámetros y condiciones de frontera. **Modelos:** Se activa el modelo Euleriano de tres fases, flujo laminar para el transporte de momentum, la ecuación de energía y el transporte de especies.

Interacción entre las fases: Las fuerzas de arrastre se describen mediante la correlación de Syamlal o'Brian. La transferencia de calor entre la fase gaseosa y la arena es explicada mediante la correlación de Gunn, mientras que la transferencia de calor entre la fase gaseosa y la fase sólida (biomasa) se describe con la correlación de Ranz-Marshall. El coeficiente de restitución para describir las colisiones entre todas las fases sólidas es de 0.9.

Como las propiedades de transporte se aplican a toda la fase gaseosa, para las especies individuales es necesario solo especificar los pesos moleculares y entalpías de formación estándar. Estas son mostradas en la Tabla 7.

Tabla 5. Fases y especies involucradas en el estudio paramétrico de pirólisis.

| Fase | Especie | Clasificación |
|-----------------|-------------------------------|----------------------|
| Sólida 1 | Arena | Inerte |
| Sólida 2 | Celulosa | Materia prima |
| | Hemicelulosa | Materia prima |
| | LigC | Materia prima |
| | LigH | Materia prima |
| | LigO | Materia prima |
| | Celulosa Act. | Producto intermedio |
| | Hemicelulosa Act. 1 | Producto intermedio |
| | Hemicelulosa Act. 2 | Producto intermedio |
| | Lign | Producto intermedio |
| | LigCC | Producto intermedio |
| | LigOH | Producto intermedio |
| | Char | Producto |
| | Ash | Inerte |
| Gaseosa | Nitrógeno | Inerte |
| | H ₂ O | Producto |
| | Levoglucosano (LVG) | Producto |
| | HAA | Producto |
| | Glioxal | Producto |
| | Acetaldehído | Producto |
| | HMFU | Producto |
| | Acetona | Producto |
| | Formaldehído | Producto |
| | Xilano | Producto |
| | Metanol | Producto |
| | Etanol | Producto |
| | Alcohol p-cumarílico | Producto |
| | Fenol | Producto |
| | Ácido Acrílico | Producto |
| | Fenol Agrupado | Producto |
| | C ₂ H ₄ | Producto |
| | CO | Producto |
| | CO ₂ | Producto |
| | CH ₄ | Producto |
| | H ₂ | Producto |

Tabla 6. Propiedades fase gaseosa en estudio paramétrico de pirólisis.

| | |
|-------------------------------------|---|
| Densidad (kg/m³) | Gas Ideal |
| Capacidad calorífica (J/kgK) | $C_p = 979.043 + 0.4179639T - 0.001176279T^2 + 1.674394 \times 10^{-6}T^3 - 7.256297 \times 10^{-10}T^{-4}$ |
| Viscosidad (kg/ms) | $\mu = \mu_0(T/T_0)^{3/2}(T_0 + C)/(T + C)$ $\mu_0 = 1.7984 \times 10^{-5}, T_0 = 273.11, C = 110.56$ |
| Conductividad Térmica (W/mK) | 0.0454 |

Tabla 7. Propiedades requeridas para las especies individuales en la fase gaseosa para el estudio paramétrico de pirólisis.

| Especie | Peso molecular (g/gmol) | Entalpía de formación estándar (J/kgmol) |
|-------------------------------|--------------------------------|---|
| Nitrógeno | 28.034 | 0 |
| H ₂ O | 18.015 | -2.418379x10 ⁸ |
| Levoglucosan (LVG) | 162.140 | -8.156x10 ⁸ |
| HAA | 60.052 | -3.2242x10 ⁸ |
| Glioxal | 58.040 | -2.12x10 ⁸ |
| Acetaldehído | 44.053 | -1.653202x10 ⁸ |
| HMFU | 126.110 | -1.86x10 ⁸ |
| Acetona | 58.049 | -2.185x10 ⁸ |
| Formaldehído | 30.026 | -1.1591418x10 ⁸ |
| Xilano | 150.13 | -8.5687x10 ⁸ |
| Metanol | 32.049 | -2.01097x10 ⁸ |
| Etanol | 46.070 | -2.19x10 ⁸ |
| Alcohol p-cumarílico | 150.17 | -3.7991x10 ⁸ |
| Fenol | 94.114 | -1.046451x10 ⁸ |
| Ácido Acrílico | 72.07 | -3.307x10 ⁸ |
| Fenol Agrupado | 94.11 | -9.636x10 ⁷ |
| C ₂ H ₄ | 28.054 | 5.24554x10 ⁷ |
| CO | 28.010 | -1.105396x10 ⁸ |
| CO ₂ | 44.009 | -3.935324x10 ⁸ |
| CH ₄ | 16.043 | -7.489518x10 ⁷ |
| H ₂ | 2.016 | 0 |

Fuentes: Engineering ToolBox(2018), Libro Web de Química del NIST(National Institute of Standards and Technology), Base de datos Web Chemeo, Base de datos de ANSYS Fluent.

Tabla 8. Propiedades de la arena en el estudio paramétrico de pirólisis.

| | |
|---|-----------------|
| Densidad (kg/m³) | 2670 |
| Capacidad calorífica (J/kgK) | 830 |
| Conductividad Térmica (W/mK) | 0.25 |
| Tamaño de partícula (m) | 0.000725 |
| Viscosidad granular (kg/ms) | Syamlal o'Brien |
| Viscosidad granular volumétrica (Kg/ms) | Lun et al |
| Viscosidad friccional (kg/ms) | Schaeffer |
| Presión friccional (Pa) | Syamlal et al |
| Temperatura granular (m²/s²) | Algebraica |
| Presión de sólidos (Pa) | Syamlal o'Brien |
| Distribución radial | Syamlal o'Brien |
| Módulo de elasticidad (Pa) | Derivada |
| Límite de empaque | 0.6 |

Tabla 9. Propiedades de la fase sólida en el estudio paramétrica de pirólisis.

| | |
|---|-----------------|
| Densidad (kg/m³) | 680 |
| Densidad Char (kg/m³) | 300 |
| Capacidad calorífica (J/kgK) | 1500 |
| Conductividad Térmica (W/mK) | 0.105 |
| Tamaño de partícula (m) | 0.000625 |
| Viscosidad granular (kg/ms) | Syamlal o'Brien |
| Viscosidad granular volumétrica (Kg/ms) | Lun et al |
| Viscosidad friccional (kg/ms) | Schaeffer |
| Presión friccional (Pa) | Syamlal et al |
| Temperatura granular (m²/s²) | Algebraica |
| Presión de sólidos (Pa) | Syamlal o'Brien |
| Distribución radial | Syamlal o'Brien |
| Módulo de elasticidad (Pa) | Derivada |
| Límite de empaque | 0.4 |

De forma similar a la fase gaseosa, en la fase sólida existen varias especies, de las cuales se requiere especificar el peso molecular y la entalpía de formación estándar. Debido a la complejidad del modelo cinético detallado, el cual se caracteriza por la adición de tres tipos de lignina además de las especies activas de celulosa y hemicelulosa, y tomando en cuenta la poca disponibilidad de estos datos específicos, se

eligen las propiedades predichas por Gorenssek et al. (2019) para la fase sólida, resumidas en la Tabla 10.

Tabla 10. Propiedades requeridas por las especies individuales en la fase sólida para el estudio paramétrico de pirólisis (Gorenssek et al., 2019).

| Especie | Peso molecular (g/gmol) | Entalpía de formación estándar (J/kgmol) |
|---------------------|--------------------------------|---|
| Celulosa | 162.14 | -1.019×10^9 |
| Hemicelulosa | 132.116 | -7.592×10^8 |
| LigC | 258.273 | -7.5939×10^8 |
| LigH | 436.458 | -1.7227×10^9 |
| LigO | 422.38 | -1.8475×10^9 |
| Celulosa Act. | 162.14 | -1.019×10^9 |
| Hemicelulosa Act.1 | 132.11 | -7.592×10^8 |
| Hemicelulosa Act. 2 | 132.11 | -7.592×10^8 |
| Lign | 208.21 | -7.2931×10^8 |
| LignCC | 258.273 | -7.5939×10^8 |
| LignOH | 378.378 | -1.4292×10^9 |
| Char | 207.25 | -5.18125×10^8 |
| Ash (CaO) | 56.07 | -6.35×10^8 |

Las condiciones de frontera dependerán del caso que se esté analizando según los objetivos específicos planteados, sin embargo, para un primer caso en el que se pretende realizar una comparación de resultados con datos experimentales y otros estudios numéricos de la bibliografía, se definen las siguientes condiciones.

Pared: Condición de pared, no deslizamiento para la fase gaseosa y coeficiente de especularidad de 0.5 para la arena y biomasa, temperatura en 773 K.

Entrada: Condición de velocidad de entrada de nitrógeno a 0.507 m/s, temperatura de 773 K.

Salida: Condición de salida de presión a presión atmosférica

Entrada Biomasa: La entrada de biomasa es de 8.33×10^{-5} kg/s, temperatura de 300 K.

El modelo cinético fue implementado en la sección de “Interacción entre las fases”, utilizando el solucionador de ecuaciones heterogéneas en donde es necesario especificar el número de productos y reactivos por cada reacción, la fase y especies involucradas, además de los coeficientes estequiométricos y los parámetros correspondientes a la ecuación de Arrhenius para describir la constante de velocidad en cada reacción.

Los métodos de solución y esquemas de discretización seleccionados para resolver las ecuaciones gobernantes en el software de CFD son mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11. Métodos de solución y esquemas de discretización para el estudio paramétrico de pirólisis.

| | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Acoplamiento Presión-Velocidad | SIMPLE |
| Gradientes | Mínimos cuadrados |
| Densidad | Upwind de segundo orden |
| Momentum | Upwind de segundo orden |
| Fracción volumétrica | QUICK |
| Energía | Upwind de segundo orden |
| Especies fase gaseosa | Upwind de primer orden |
| Especies arena | Upwind de primer orden |
| Especies fase sólida (biomasa) | Upwind de primer orden |
| Formulación transitoria | Implícita de primer orden |

3.5.5. Procesamiento de resultados

Para la obtención de los resultados principales, que son las fracciones de productos obtenidos (char, tar y gas) se propone el siguiente procedimiento:

Obtener la masa total de las fases sólida y gaseosa de acuerdo con el reporte de posprocesamiento de Fluent, en el apartado de “Integrales de volumen” (ec. 46).

$$\int \alpha_p \rho_p dV = \sum_{i=1}^n \alpha_{p_i} \rho_{p_i} |V_i| \quad (46)$$

Donde p es la fase en cuestión, i es la celda donde se realiza el cálculo y V el volumen de cada celda del dominio.

Posteriormente se obtiene la fracción masa de cada especie que esté clasificada como producto mediante el reporte de variables promediadas en el volumen, de acuerdo con la ecuación 47.

$$\frac{1}{V} \int \varphi dV = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \varphi_i |V_i| \quad (47)$$

Donde φ es la variable de interés, en este caso la fracción masa de cada especie.

Después se multiplica la fracción masa de las especies por la masa total de la fase en la que se encuentran para así calcular la masa de cada especie individualmente. Una vez obtenidas las masas de todas las especies, estas se suman para obtener la masa total de productos, además son agrupadas en char, tar o gas de acuerdo con la clasificación de la Tabla 12. De esta forma se pueden obtener las fracciones totales de productos como lo sugieren las siguientes ecuaciones:

$$X_{Char} = \frac{m_{Char}}{m_{Char} + m_{Gas} + m_{Tar}} \quad (48)$$

$$X_{Gas} = \frac{m_{Gas}}{m_{Char} + m_{Gas} + m_{Tar}} \quad (49)$$

$$X_{Tar} = \frac{m_{Tar}}{m_{Char} + m_{Gas} + m_{Tar}} \quad (50)$$

Donde la X representa la fracción de cada producto y m la masa de los productos.

Tabla 12. Clasificación de las especies de acuerdo a los tres productos principales de la pirólisis de biomasa.

| Producto | Especie |
|-----------------|---|
| Char | Char |
| Gas | Metano (CH ₄) |
| | Hidrógeno (H ₂) |
| | Monóxido de Carbono (CO) |
| | Etileno (C ₂ H ₄) |
| | Dióxido de Carbono (CO ₂) |
| | |
| Tar | Fenol (C ₆ H ₅ OH) |
| | Formaldehído (CH ₂ O) |
| | Metanol (CH ₃ OH) |
| | Etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| | Acetona (C ₃ H ₆ O) |
| | Acetaldehído (CH ₃ HCO) |
| | Fenol Agrupado |
| | Ácido Acrílico |
| | Alcohol p-Cumarílico |
| | Xilano |
| | Hidroximetil furfural (HMFU) |
| | Glioxal |
| | Levoglucosano |
| | HAA |
| | Agua (H ₂ O) |

3.5.6.Casos de estudio de pirólisis de biomasa

De acuerdo con los objetivos planteados en la sección 1.4 se establecen 6 casos de estudio distintos cuya diferencia radica en las condiciones de frontera y las cuales son descritas en la Tabla 13.

Tabla 13. Descripción de los casos a estudiar en el presente trabajo.

| | |
|--------|---|
| Caso 1 | El caso base en el cual la temperatura de pared del reactor es de 773 K, el flujo másico de entrada de biomasa es 8.33×10^{-5} kg/s al igual que el estudio experimental de Kalgo (2011) y el tipo de materia prima es madera de haya (beechwood). |
| Caso 2 | La temperatura de pared del reactor es de 873 K, manteniendo el resto de los parámetros idénticos al Caso 1. |
| Caso 3 | La temperatura de pared del reactor es de 973 K, manteniendo el resto de los parámetros idénticos al Caso 1. |
| Caso 4 | El flujo másico de entrada de biomasa es 1.666×10^{-4} kg/s, el resto de los parámetros se mantienen idénticos al Caso 1. |
| Caso 5 | El tipo de biomasa es residuo de algodón, el resto de los parámetros se mantienen idénticos al Caso 1. |
| Caso 6 | El tipo de biomasa es bagazo de caña de azúcar, el resto de los parámetros se mantienen idénticos al Caso 1. |

En cuanto a los tipos de biomasa, fue seleccionada la madera de haya como el Caso 1 (o caso base) debido a la disponibilidad de datos para su comparación con otros trabajos de la literatura. El segundo tipo de biomasa consiste en los residuos típicos de una desmotadora de algodón, cuya característica principal es que se compone casi en su totalidad por celulosa y no contiene lignina (véase Tabla 14). Como tercer tipo se eligió el bagazo de caña de azúcar, aunque mantiene porcentajes similares al Caso 1, se caracteriza por contar con menor cantidad de lignina y por el aumento en los inertes comparado con las otras dos clases de biomasa.

Tabla 14. Composición de los tres tipos de biomasa a estudiar.

| Biomasa | Celulosa (%) | Hemicelulosa (%) | Lignina (%) | LigC (%) | LigO (%) | LigH (%) | Humedad (%) | Inertes (%) | Fuente |
|--------------------|--------------|------------------|-------------|----------|----------|----------|-------------|-------------|---------------------------|
| Madera de haya | 40.1 | 26.8 | 23 | 11 | 0 | 12 | 9.4 | 0.7 | (Rossi, 1984) |
| Residuo de algodón | 73.60 | 15.14 | 0 | - | - | - | 5.86 | 5.4 | (Raveendran et al., 1995) |
| Bagazo de caña | 41.5 | 24.5 | 17.5 | 8.11 | 0 | 9.39 | 9.95 | 6.55 | (Kalgo, 2011) |

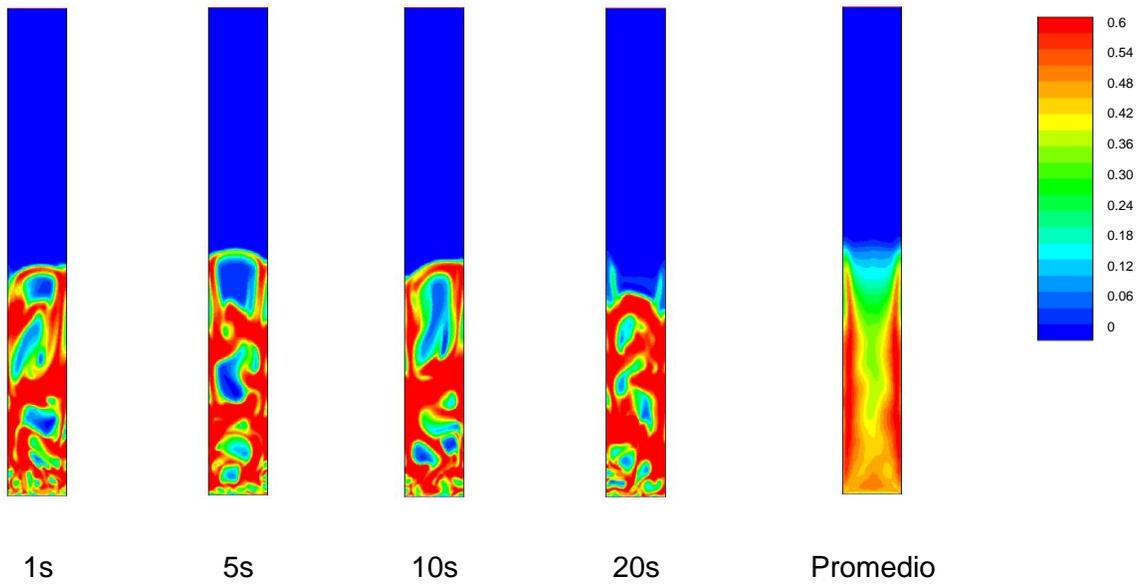
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Verificación del modelo hidrodinámico

Se llevó a cabo un primer análisis para comprobar que los modelos seleccionados en la solución numérica fueran capaces de describir de forma acertada el comportamiento de un reactor de lecho fluidizado en régimen burbujeante sin agregar hasta ese momento partículas de biomasa ni implementar el modelo cinético de pirólisis. Además se muestra una comparación realizada con el estudio equivalente en la investigación de Ranganathan y Gu (2016), la cual se ilustra en la Figura 12.

Se aprecia claramente que en ambos casos se presenta una fluidización en régimen burbujeante, sin embargo, los resultados de Ranganathan y Gu (2016) exhiben en ciertos momentos que el flujo se convierte en régimen “slugging”, además la relación de expansión del lecho es de 1.44 mientras que en el presente trabajo alcanza un valor de 1.58 ($H_0=11$ cm, $H_{m\acute{a}x}=17.4$ cm). Por lo anterior se considera que describir el transporte de momentum en este caso con el modelo laminar resulta en comportamiento hidrodinámico deseable para un reactor de lecho fluidizado burbujeante en el cual se pretende realizar operaciones de pirólisis sin necesidad de recurrir a modelos de turbulencia que implicarían un mayor número de ecuaciones a resolver.

(A)



(B)

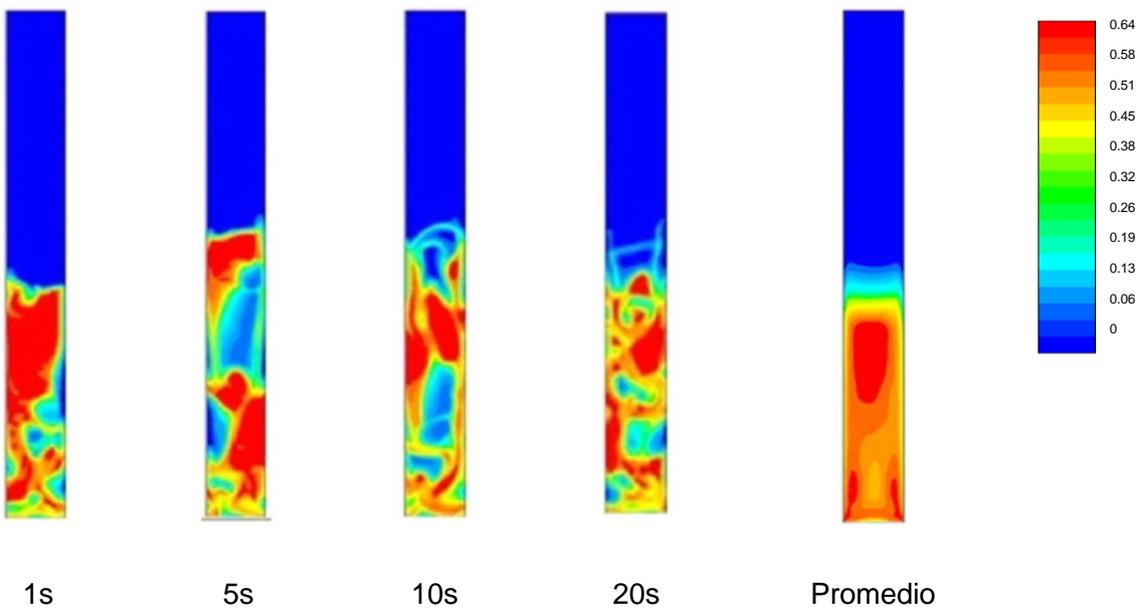


Figura 12. Contornos de fracción volumétrica de arena en el presente estudio (A) y en el estudio hidrodinámico de Ranganathan (B).

En la Figura 13 es posible apreciar que la arena sigue la tendencia de ascender por la parte central del reactor y descender cerca de las paredes, además la velocidad máxima en todos los casos también se alcanza en el centro. Esto significa que el modelo predice una buena circulación dentro del reactor y por lo tanto, se favorece la transferencia de calor y masa.

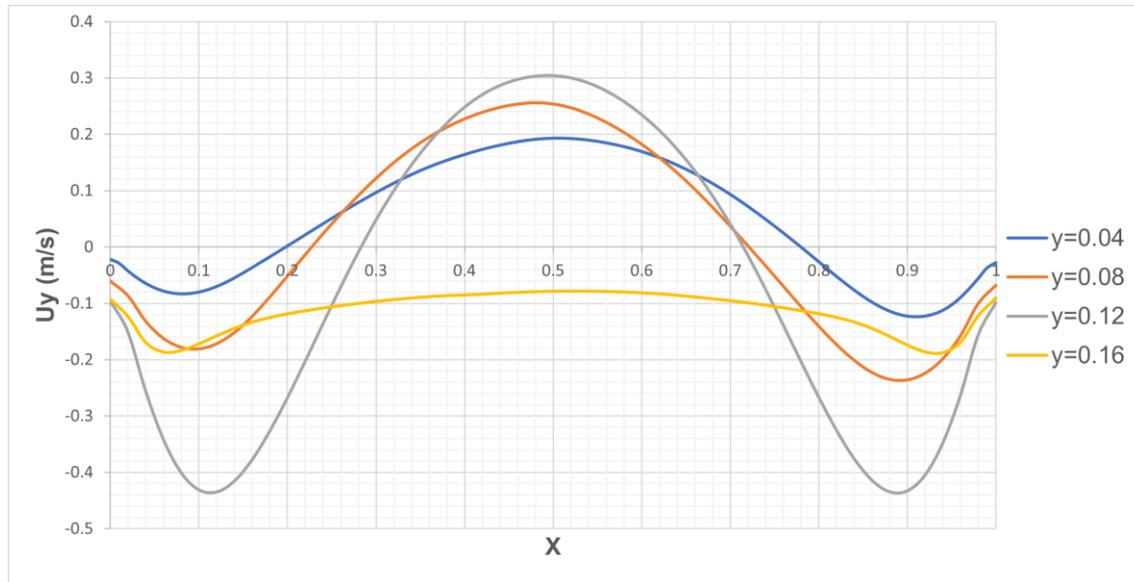


Figura 13.Perfiles de velocidad promedio axial de la arena a distintas alturas dentro del reactor.

4.2. Validación del modelo cinético

El caso 1 se ha analizado desde la perspectiva de validación al comparar los resultados de las fracciones de productos con el estudio de Ranganathan y Gu (2016) y los datos experimentales de Kalgo (2011).

Se monitoreó el flujo de salida de la fase gaseosa para comprobar la estabilidad de la solución en general, se observa en la figura 14 que conforme se llega a los 6s de simulación totales el valor de flujo tiende a ser constante en aproximadamente 0.01125 kg/s.

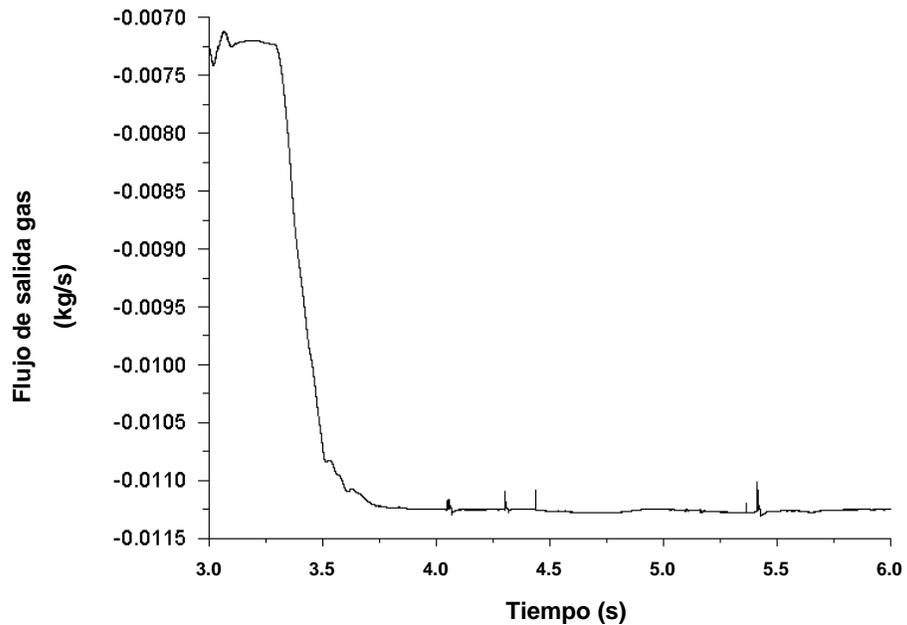


Figura 14. Flujo de salida de la fase gaseosa a lo largo del tiempo estudiado.

La Figura 15 muestra cómo la masa de arena también se mantuvo constante a lo largo del tiempo, esto significa que no hubo pérdida de arena por ninguna de las fronteras del dominio manteniéndose un funcionamiento correcto del lecho fluidizado a lo largo del tiempo estudiado en el sistema reaccionante, aún cuando la complejidad del sistema

aumentó considerablemente al activar la alimentación de biomasa y las reacciones de pirólisis.

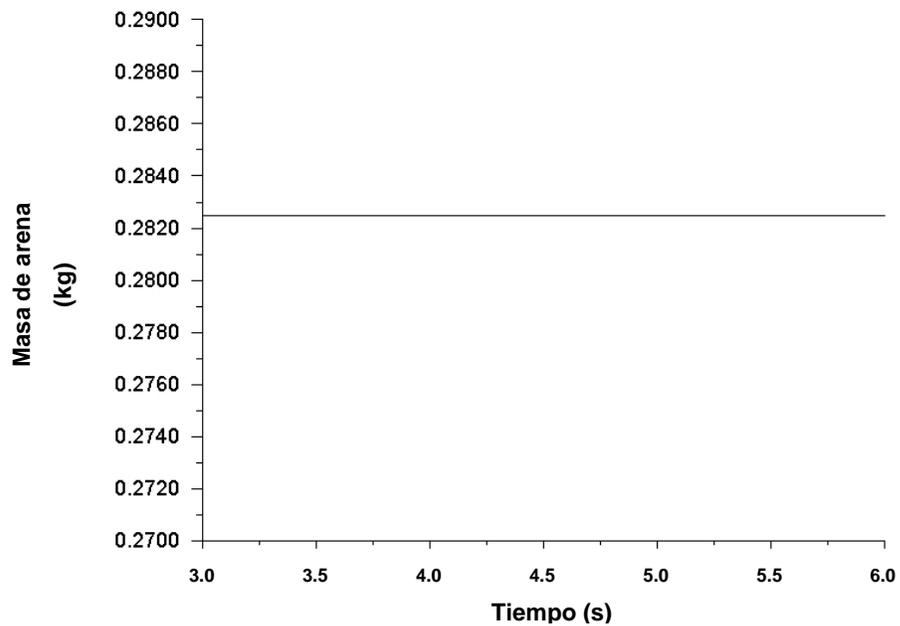


Figura 15. Masa de arena en el reactor a lo largo del tiempo estudiado.

Así mismo, la Figura 16 exhibe una transferencia de calor rápida y eficiente hacia la fase sólida una vez que entra al reactor puesto que las áreas donde se alcanzan temperaturas altas son de la parte media hacia abajo en el reactor.

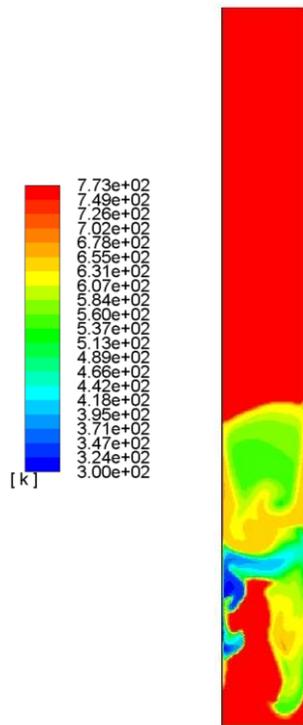


Figura 16. Contornos de temperatura de la fase sólida al segundo 6.

Se observa claramente la producción de todas las especies que son derivadas de las reacciones químicas definidas en el modelo cinético. Tal es el caso del CO₂, Char o Levoglucosano, como se ejemplifican en la figura 17. Las especies gaseosas se concentran hacia la parte alta del reactor y el char se encuentra fluidizando entre la arena hasta ese instante.

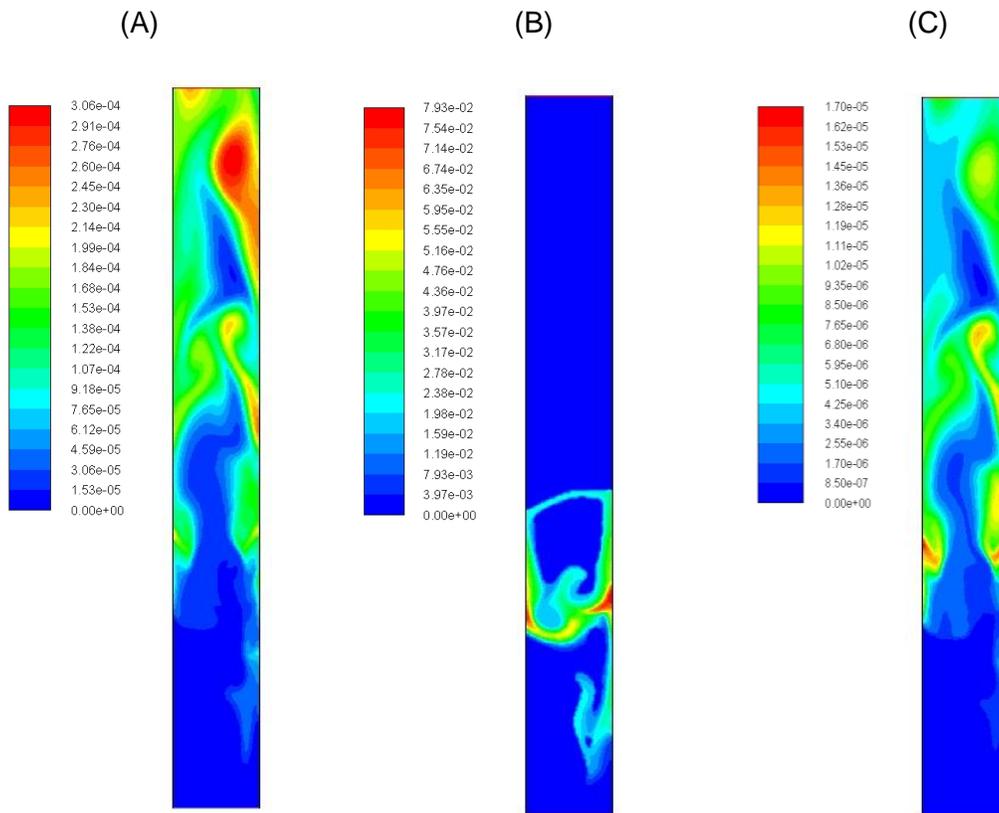


Figura 17. Contornos de fracción masa de productos representativos (A) CO₂, (B) char y (C) Levoglucosano.

Siguiendo con el procedimiento mencionado en la sección 3.5.5, se calcularon las fracciones de producto, las cuales se muestran en la Tabla 15. Es notorio que los tres trabajos presentan coincidencias aceptables entre sí, destacando que la mayor diferencia entre el estudio actual y los datos experimentales se da en el char con un valor de 4.64% lo cual hace evidente que la implementación del modelo cinético de Ranzi junto a las herramientas de CFD resulta en una aproximación válida para describir la pirólisis de biomasa lignocelulósica en un reactor de lecho fluidizado a escala laboratorio.

Tabla 15. Comparación de productos obtenidos en el presente trabajo para validación del modelo.

| Producto | Estudio actual (%) | Ranganathan y Gu (2016) (%) | Kalgo (2011) (%) |
|----------|--------------------|-----------------------------|------------------|
| Tar | 65.62 | 58.98 | 63.15 |
| Gas | 15.71 | 15.36 | 13.56 |
| Char | 18.65 | 25.67 | 23.29 |

Finalmente se compararon los porcentajes obtenidos de los productos en el presente estudio con las tendencias típicas de estos que se dan en las operaciones de pirólisis rápida de acuerdo con la información proporcionada por Calonaci et al. (2010). En este análisis es posible comprobar que las fracciones de producto se encuentran perfectamente dentro del rango observado en la figura 18, por lo tanto, es razonable asumir que las predicciones del modelo son consistentes con los datos presentados en la literatura.

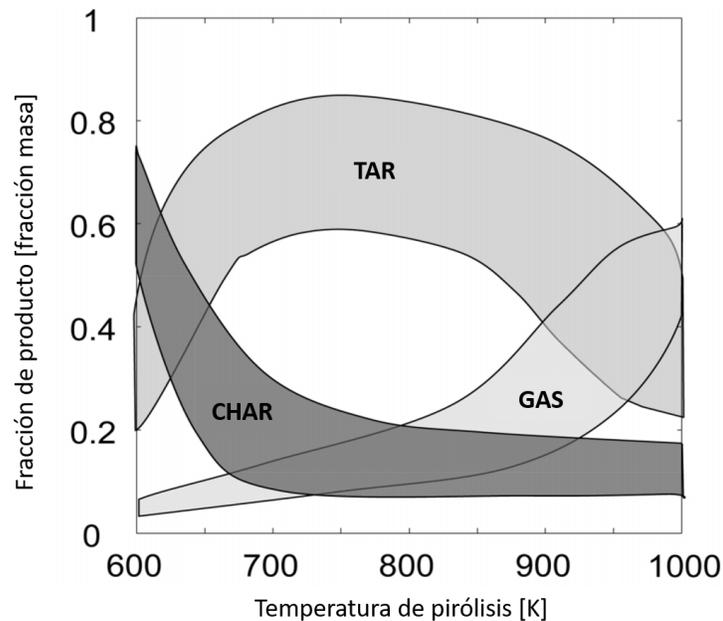


Figura 18. Fracciones típicas de gas, tar y char en pirólisis rápida. Adaptado de Calonaci et al. (2010).

4.3. Efecto de la temperatura de pared del reactor

En esta sección se realiza una comparación entre los casos 1,2 y 3 para observar el efecto que tiene la variación en la temperatura de pared con respecto al comportamiento general del sistema haciendo énfasis en la proporción de productos finales.

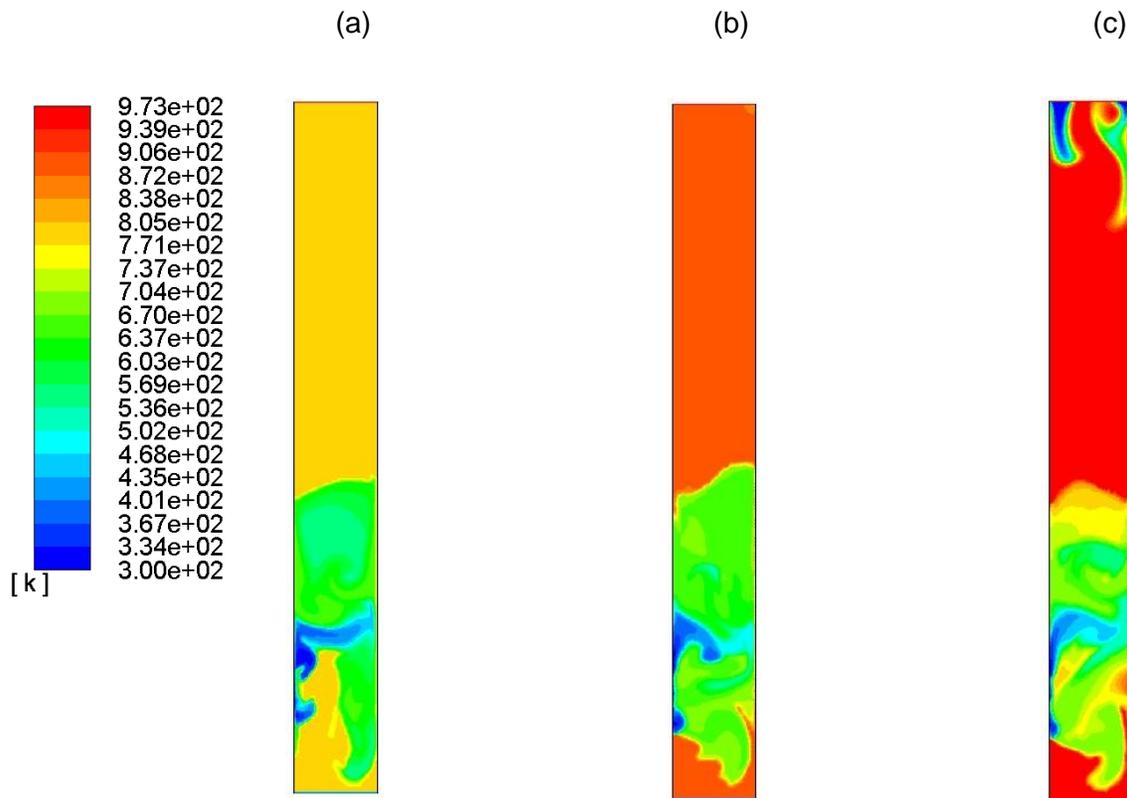


Figura 19. Contorno de temperatura en la fase sólida de: (a) Caso 1, (b) Caso 2 y (c) Caso 3.

Se observa en la figura 19 que en los tres casos la transferencia de calor en el sistema se da de forma similar. Los contornos muestran un comportamiento análogo, aunque los límites de temperatura sean distintos, con excepción del caso 3 el cual presenta una zona de baja temperatura cerca de la salida del reactor; esto último es un indicio de la presencia de reflujos, lo que se puede confirmar en la Figura 20c.

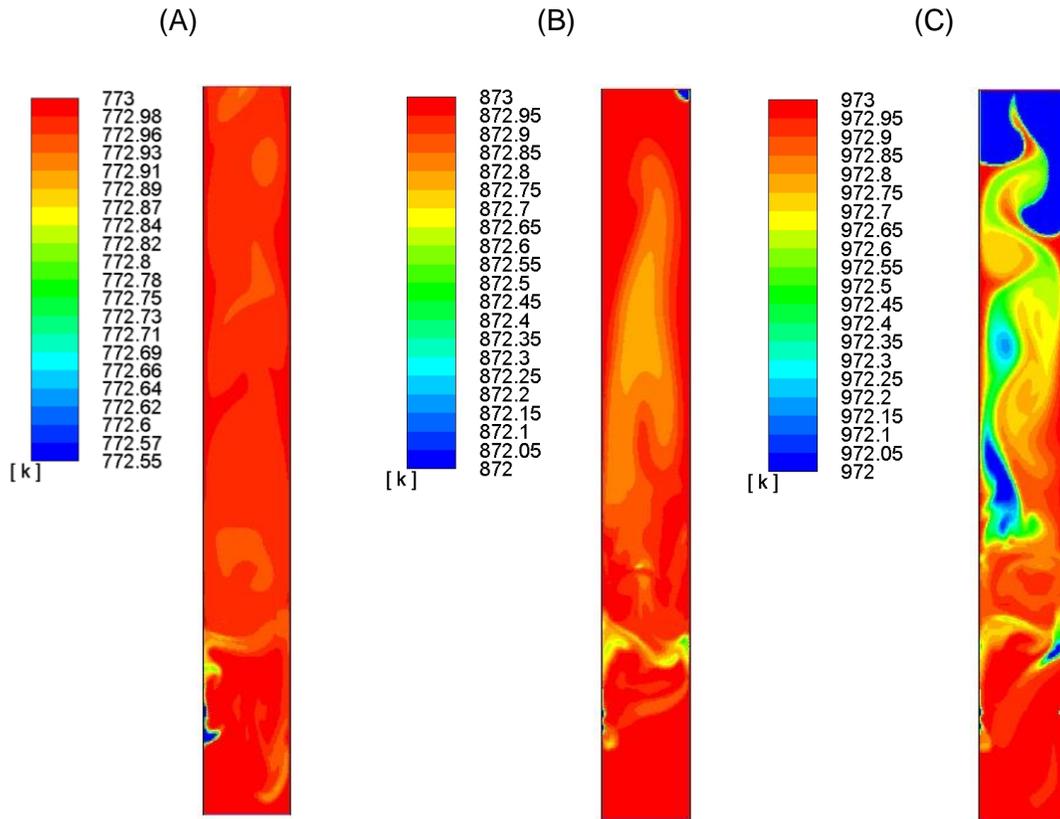


Figura 20. Contorno de temperatura en la fase gaseosa de: (A) Caso 1, (B) Caso 2 y (C) Caso 3.

En este proceso de pirólisis existen, según la literatura, reacciones exotérmicas y endotérmicas. Sin embargo, en los tres casos analizados se tiene un comportamiento consistente en el que predomina la naturaleza endotérmica; para justificar dicha afirmación se presenta en la Tabla 16 un comparativo de los flujos de calor instantáneos en las paredes para los tres casos. En todos se tiene un valor positivo que denota una entrada de calor para compensar la energía consumida en las reacciones.

Tabla 16. Comparación de los flujos de calor instantáneos en las paredes del reactor en los Casos 1, 2 y 3.

| Caso | Flujo de calor en las paredes (W) |
|------|-----------------------------------|
| 1 | 0.22 |
| 2 | 0.554 |
| 3 | 28.34 |

En cuanto a los resultados finales, las proporciones de productos se presentan en la tabla 17. El tar y el gas tienden claramente a reducir su contribución al incrementar la temperatura de pared, mientras que el char aumenta considerablemente.

Tabla 17. Comparación de los porcentajes de productos finales en los Casos 1, 2 y 3.

| Producto | Caso 1 (773 K) | Caso 2 (873 K) | Caso 3 (973 K) |
|----------|----------------|----------------|----------------|
| Tar (%) | 65.63 | 59.01 | 45.55 |
| Gas (%) | 15.72 | 8.51 | 7.95 |
| Char (%) | 18.65 | 32.48 | 46.50 |

Según los resultados reportados por Calonaci et al. (2010) el comportamiento del tar en este estudio coincide con los datos experimentales en general pero al aumentar la temperatura se está subestimando la producción de gas y sobreestimando la de char por un margen alto. Esta comparación es visible en la Figura 21.

En el caso 3 donde la temperatura es más alta la inconsistencia es mayor en los tres productos, lo que significa una pobre predicción del modelo en estos rangos de temperatura influenciado también por el reflujo antes mencionado y mostrado en la Figura 20c, el cual puede causar un error en el cálculo de las variables de interés que se propague a lo largo del dominio.

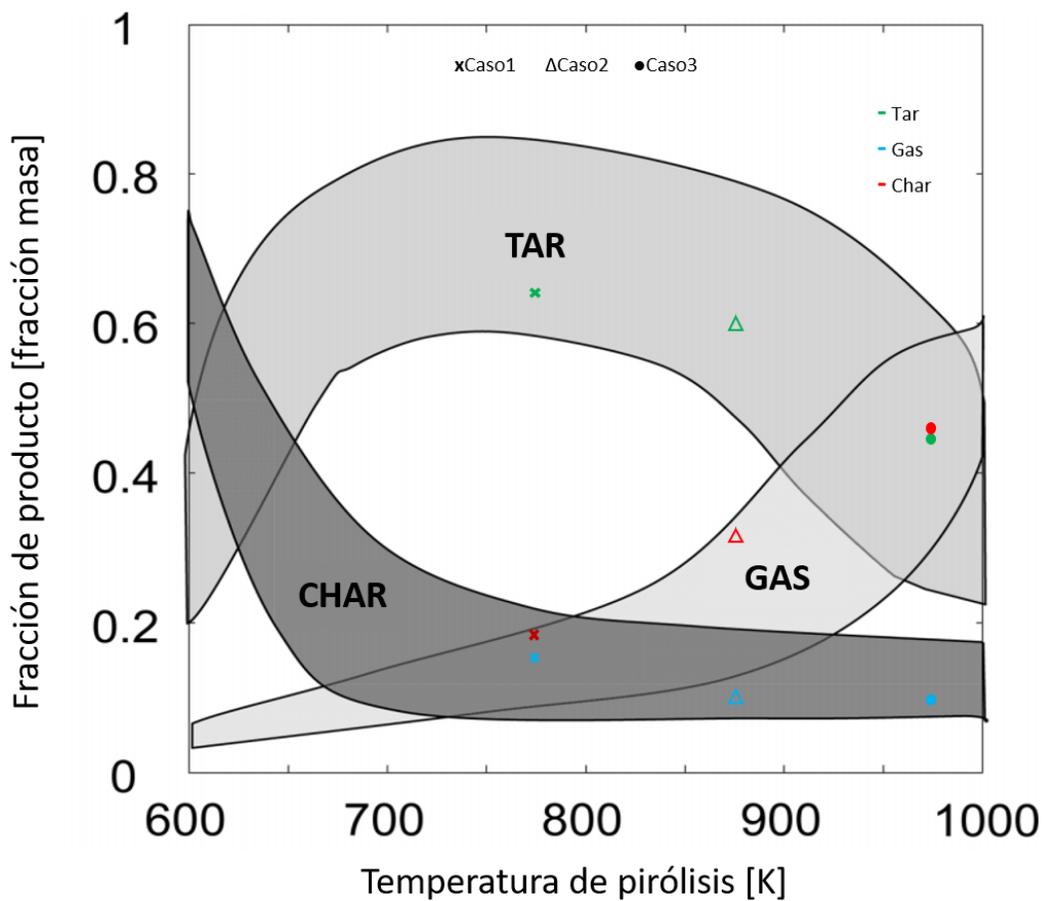


Figura 21. Comparación de los resultados de los casos 1,2 y 3 con las fracciones típicas de productos de pirólisis rápida en función de la temperatura encontradas en la literatura. Adaptado de Calonaci et al. (2010).

4.4. Efecto del flujo másico de biomasa

En el caso 4 se persigue el objetivo de realizar un análisis de los resultados al aumentar al doble el flujo másico de alimentación de biomasa comparado con el caso 1, por lo tanto, el valor de dicho parámetro ahora es de 1.1666×10^{-4} kg/s. En la Figura 23a se aprecia claramente la presencia importante de la biomasa cerca de la alimentación de fase sólida en el reactor, a diferencia de lo que se ve en la Figura 22b.

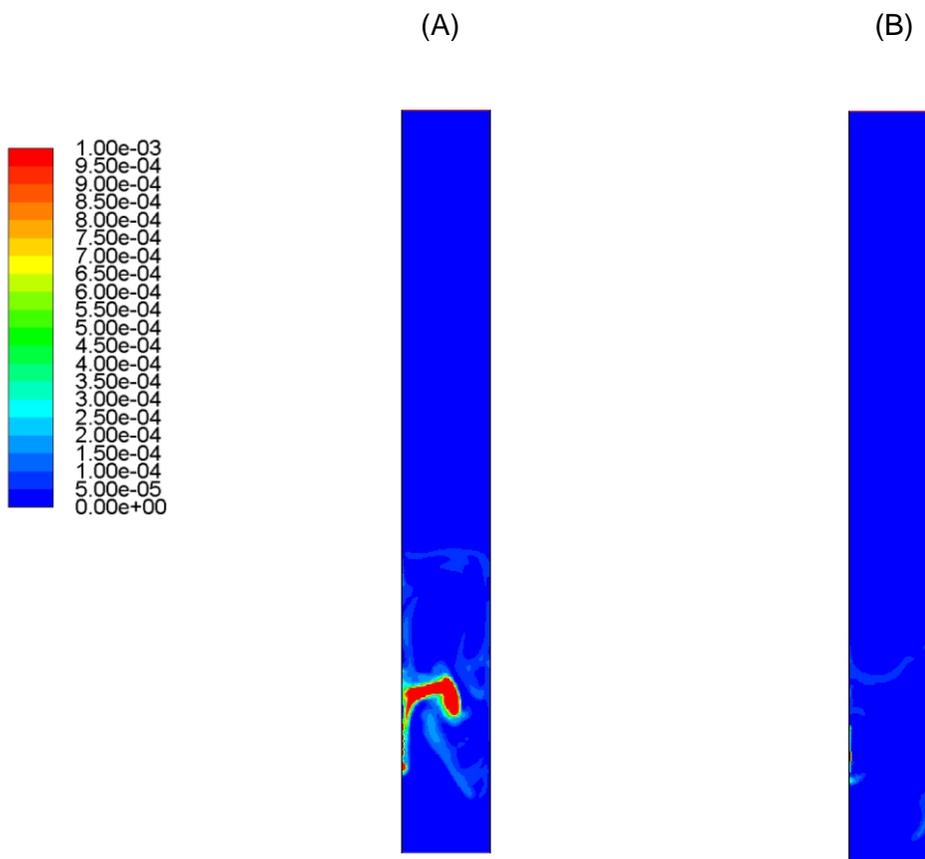


Figura 22. Contornos de fracción volumétrica de la fase sólida en (A) el caso 4 y (B) caso 1.

Además, en la Figura 23a se observa una zona de temperatura media, indicada por el verde en los contornos, debido a la presencia de mayor cantidad de biomasa,

representando también una resistencia más alta a la transferencia de calor comparada con el caso 1 y por el hecho de que con la misma cantidad de calor se está descomponiendo térmicamente el doble de la biomasa que se tenía originalmente, esto corresponde al comportamiento esperado del sistema y es posible comprobarlo en la tabla 18 con la temperatura promedio de la fase sólida para ambos casos.

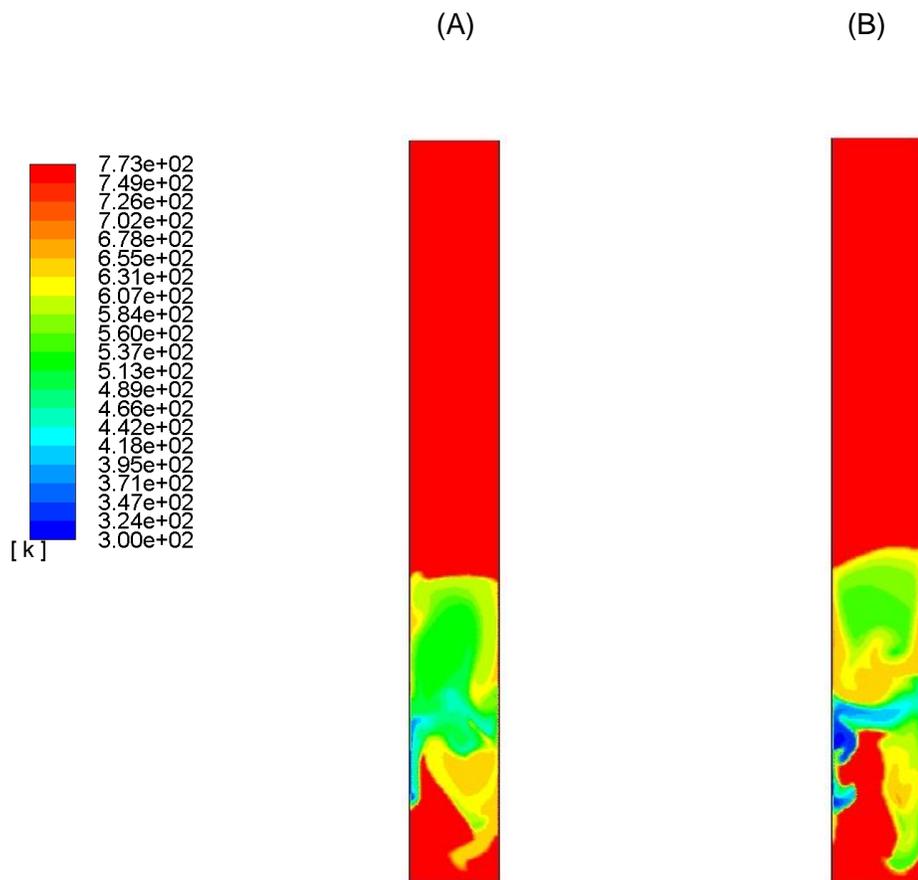


Figura 23. Contornos de temperatura de la fase sólida en (A) el Caso 4 y (B) Caso 1.

En cuanto a los porcentajes de productos finales, la diferencia más notoria se da en el tar, el cual sufre una disminución del 10% respecto al caso, mismo porcentaje que gana casi en su totalidad la fracción de gas como lo muestra la Tabla 18.

Tabla 18. Comparación de porcentajes de productos y temperatura promedio de la fase sólida en los Casos 1 y 4.

| Productos | Caso 1 | Caso 4 |
|---------------------------------|---------------|---------------|
| Tar (%) | 65.62 | 55.57 |
| Gas (%) | 15.71 | 25.11 |
| Char (%) | 18.65 | 19.30 |
| Temperatura promedio (K) | 704.67 | 698.62 |

Estos porcentajes coinciden con las tendencias marcadas en la Figura 18 en el caso del tar y el char, que se encuentran en los límites inferior y superior respectivamente; sin embargo, en el caso del gas cualitativamente hablando se encuentra fuera, aunque cercano al límite superior significando de esta manera que son resultados aun relativamente razonables.

4.5. Efecto de la composición de biomasa

En este apartado se analizan los casos 5 y 6 al compararlos con el caso 1, haciendo énfasis en la transferencia de calor y las proporciones de productos finales dependiendo de la composición inicial de la biomasa que es alimentada al reactor.

La Figura 24 muestra que los contornos de temperatura siguen una forma similar, sin embargo, en el caso 5 (Figura 24b) se tienen menos zonas de temperatura baja y media debido a que la celulosa que predomina es relativamente más fácil de descomponer puesto que no es tan rígida como la lignina.

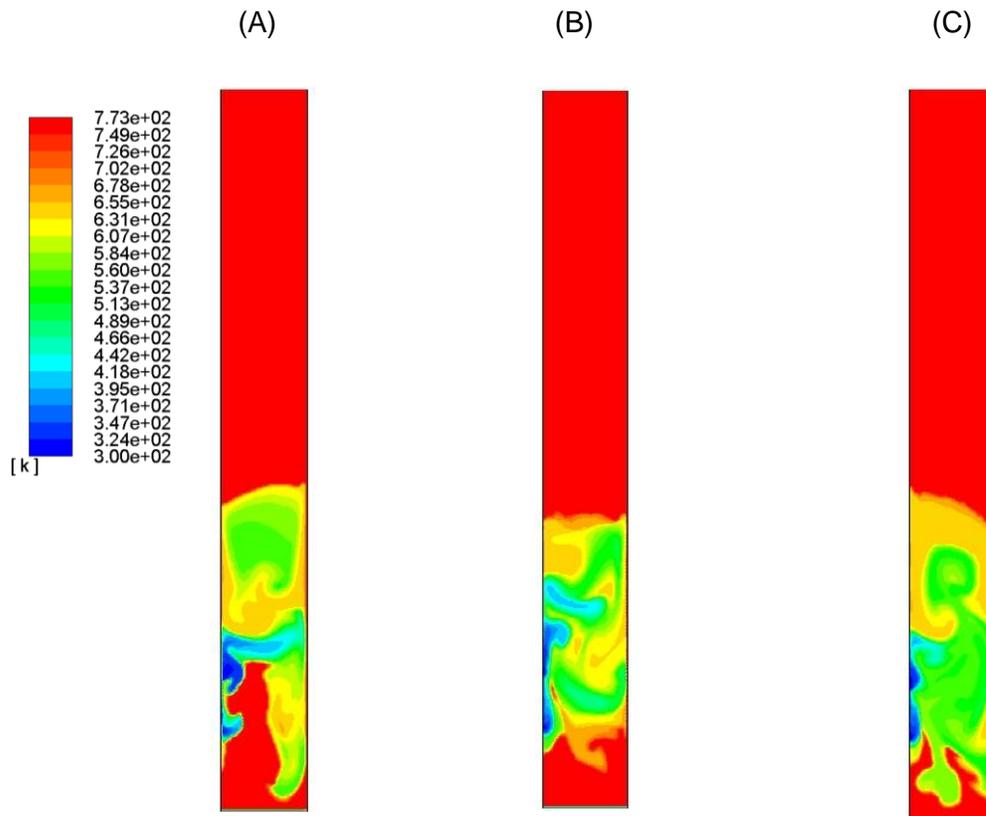


Figura 24. Contornos de temperatura de la fase sólida en el caso 1 (A), caso 5 (B) y caso 6 (C).

Esto último se puede observar también según los datos presentados en la tabla 19, pues el flujo de calor requerido por el caso 5 para mantener una temperatura de pared de 773 K es ligeramente menor que en los casos que contienen una proporción más baja de celulosa y porcentajes más altos de hemicelulosa y lignina.

Tabla 19. Comparación de los flujos de calor instantáneos en las paredes del reactor en los casos 1, 5 y 6.

| Caso | Flujo de calor en las paredes (W) |
|------|-----------------------------------|
| 1 | 0.216 |
| 5 | 0.193 |
| 6 | 0.219 |

La Figura 25 muestra que en los tres casos la celulosa como especie representativa de la biomasa, tiene una distribución coincidente con el comportamiento hidrodinámico del lecho de arena, fluidizando de la parte media del reactor hacia abajo.

En la Tabla 20 son presentadas las proporciones de productos finales para los tres casos, donde es evidente el aumento significativo de tar para el caso 5 superando por 20 % al caso base y siendo también relevante entre estos dos la disminución importante en el porcentaje de gas no condensable, que es de hasta un 6 % y una reducción en un 14 % por parte del char respecto al caso 1. Esto significa que es posible identificar una relación directa entre la producción de tar y el contenido de celulosa en la materia prima que se alimenta al reactor; y de forma similar afirmar que un menor contenido de lignina, o en este caso la ausencia de ella significa una pobre producción de char.

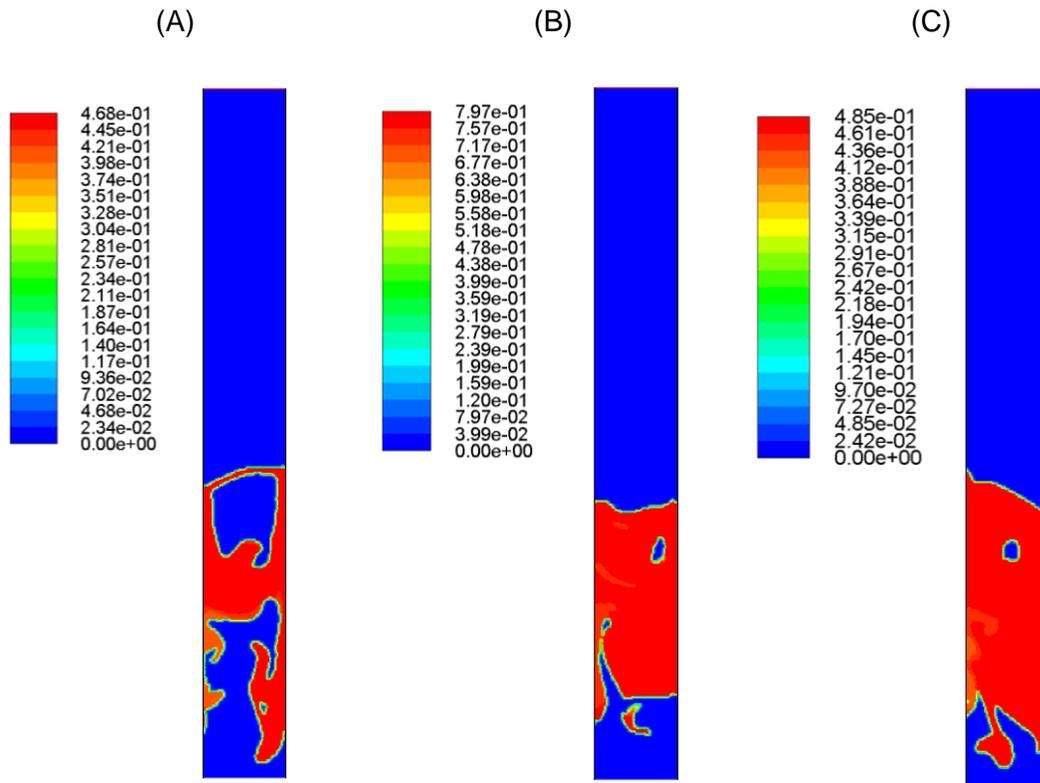


Figura 25. Contornos de fracción masa de celulosa para el caso 1 (A), caso 5 (B) y caso 6 (C).

En el caso 6, las variaciones en relación con el caso base son considerables por parte del tar aumentando un 10 %, prácticamente nulas en el gas no condensable y un 8 % menor en el char respecto al caso 1. Esto es razonable pues las composiciones entre los dos casos son relativamente similares. Lo anterior permite establecer nuevamente una relación directa entre las especies presentes en la biomasa y los productos finales puesto que en el caso 6 la caña de azúcar contiene 5 % menos lignina que la madera de haya en el caso 1, y su producción de char disminuye en 8 %.

Tabla 20. Comparación de los porcentajes de productos finales en los casos 1, 5 y 6.

| Producto | Caso 1 | Caso 5 | Caso 6 |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| Tar (%) | 65.63 | 85.85 | 75.18 |
| Gas (%) | 15.72 | 9.66 | 14.42 |
| Char (%) | 18.65 | 4.49 | 10.40 |

En la Tabla 21 se presentan resultados encontrados en la literatura sobre experimentos llevados a cabo para conocer una distribución de productos finales a partir de realizar pirólisis rápida de celulosa en reactores de lecho fluidizado, a condiciones de temperatura equivalentes con el presente estudio teórico. Es posible observar con facilidad que las tendencias mostradas en los 4 experimentos son similares entre sí, aunque las muestras de celulosa sean de distinta procedencia, resultando evidente que la pirólisis de celulosa alrededor de los 500°C lleva a producir tar en un porcentaje muy elevado incluso cercano al 100 %, después un bajo porcentaje de gas generalmente menor a 10 % y una pequeña cantidad de char que apenas supera un 5 %. Es indispensable de igual forma resaltar en el presente estudio, concretamente del caso 5 caracterizado por una biomasa que contiene 73 % de celulosa, el modelo propuesto realiza una predicción muy similar a las tendencias de la Tabla 21.

Tabla 21. Resultados de experimentos de pirólisis rápida de celulosa

en reactores de lecho fluidizado

| Muestra | Temperatura (°C) | Gas (%) | Tar (%) | Char (%) | Fuente |
|-------------------------------------|------------------|------------|-------------|----------|------------------------|
| Celulosa en polvo S&S | 450-550 | 8.49-17.89 | 68.75-75.59 | 4.2-8.53 | (Piskorz et al., 1986) |
| Celulosa cristalina Baker TLC | 500 | 5.1 | 94.7 | 1 | |
| Celulosa cristalina comercial SS-14 | 500 | 7.8 | 83.3 | 5.4 | (Radlein et al., 1991) |
| Celulosa cristalina Avicel pH-102 | 500 | 3.9 | 89.6 | 1.3 | |

Además, en la tabla 22 se muestra la composición de la fase gaseosa a la salida del reactor para los tres casos. Se observa claramente que el vapor de agua, xilano y acetona constituyen gran parte del tar en los casos 1 y 6, a diferencia del caso 5 en el cual la acetona tiene menor relevancia, dando paso al vapor de agua, xilano y formaldehído como las especie principales. Para el gas no condensable es evidente que el CO y CO₂ son los especies con mayor contribución en todos los casos tal como se aprecia en la figura 26.

Tabla 22. Composición de los productos en la fase gaseosa a la salida del reactor para los casos 1,5 y 6.

| Especie | % Caso 1 | % Caso 5 | % Caso 6 |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| CH ₄ | 0.263694 | 0.043888 | 0.196022 |
| H ₂ | 0.058642 | 0.008827 | 0.042946 |
| CO | 10.852298 | 3.921505 | 8.893792 |
| C ₂ H ₄ | 0.291672 | 0.038374 | 0.209817 |
| CO ₂ | 9.671026 | 3.651566 | 8.020601 |
| Fenol | 0.102058 | 0 | 0.064237 |
| CH ₂ O | 4.165245 | 1.569365 | 3.454345 |
| Metanol | 0.185599 | 0.043825 | 0.149620 |
| Etanol | 0.105714 | 0.031508 | 0.087501 |
| Acetona | 6.015872 | 0.000171 | 3.505624 |
| Acetaldehído | 0.000355 | 0.000129 | 0.000350 |
| Fenol Agrupado | 0.009604 | 0 | 0.009682 |
| Ácido Acrílico | 0.000002 | 0 | 0.000002 |
| Alcohol P-Cumarílico | 0.203557 | 0 | 0.128123 |
| Xilano | 8.587439 | 5.048432 | 8.850818 |
| HMFU | 0.000765 | 0.000463 | 0.000809 |
| Glioxal | 0.000352 | 0.000213 | 0.000372 |
| Levoglucosano | 0.295517 | 0.240906 | 0.373039 |
| HAA | 0.001385 | 0.000838 | 0.001464 |
| H ₂ O | 59.189202 | 85.399989 | 66.010834 |

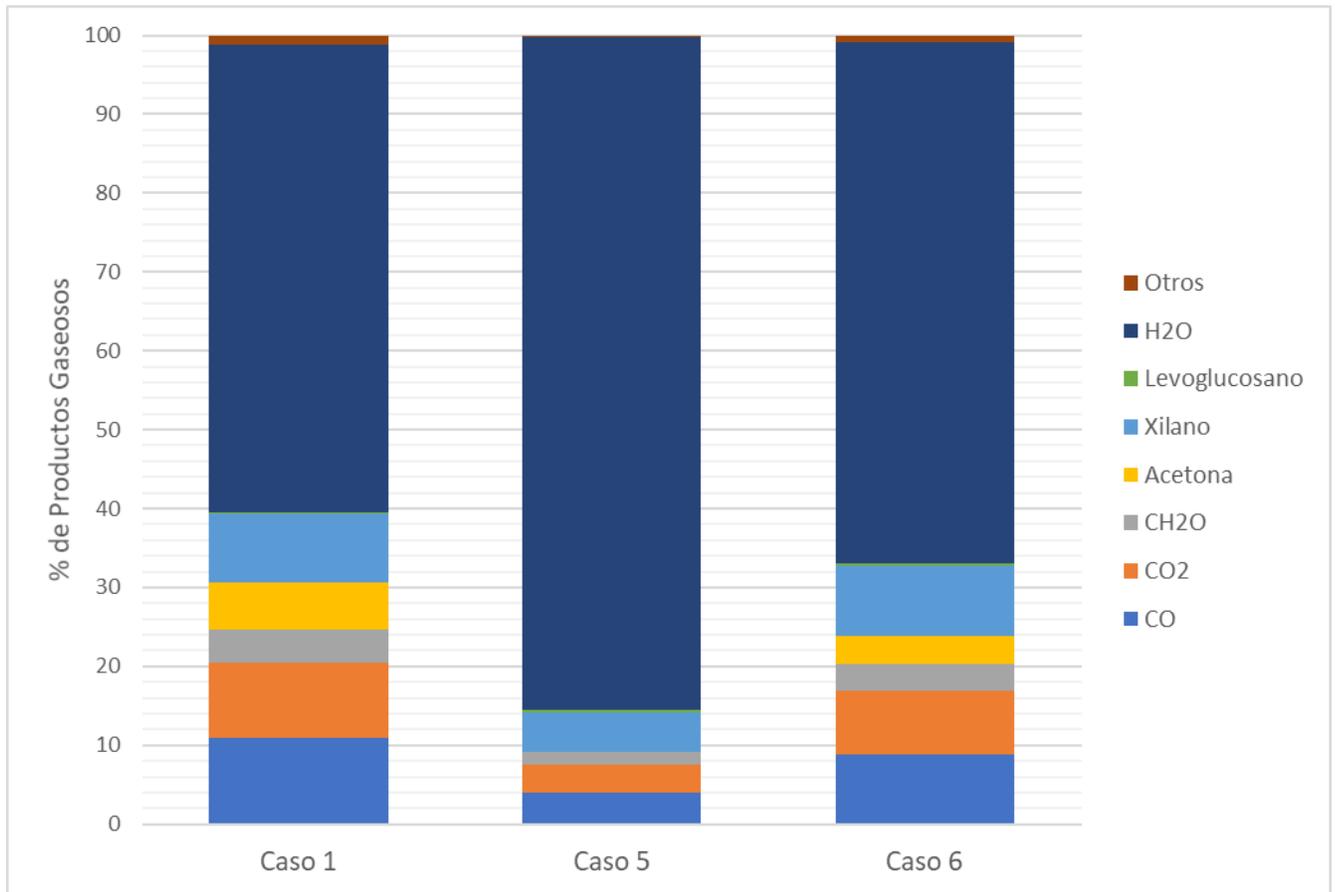


Figura 26. Composición de los productos en fase gaseosa a la salida del reactor.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en los resultados computacionales de la pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado, podemos concluir lo siguiente:

1. La adaptación del modelo cinético detallado de Ranzi en conjunto con las herramientas de dinámica de fluidos computacional (CFD) en un software comercial, ha arrojado como resultado un conjunto de predicciones confiables para simular la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica en un reactor de lecho fluidizado a escala laboratorio, al concordar razonablemente con datos experimentales y otros estudios numéricos.
2. La confiabilidad del modelo se ha visto reducida al llevar a cabo las simulaciones a mayores temperaturas (casos 2 y 3) en los cuales las tendencias de las proporciones de productos finales han resultado diferentes por un margen considerable a los resultados experimentales típicos encontrados en la literatura. En concreto a mayor temperatura (873 K y 973 K) el modelo sobreestima la producción de char y subestima las fracciones de gas no condensable.
3. Al aumentar el flujo másico de alimentación de biomasa, el modelo predice una menor cantidad de tar y un incremento en el gas, sin embargo, estos porcentajes aún se encuentran dentro del rango de proporciones típicas de productos finales en la pirólisis rápida según la literatura.
4. El estudio de los tipos de biomasa (casos 5 y 6) permite identificar una relación directa entre la producción de tar y el contenido de celulosa.
5. El contenido de lignina en la biomasa está directamente relacionado con la producción de char en procesos de pirólisis rápida, pues los casos con mayor contenido de lignina presentaron una producción mayor de char y a su vez el caso 5 en el que no estaba presente la lignina arrojó la menor producción de char.
6. La biomasa con alto contenido de celulosa derivó en una producción mayor de tar, a su vez la biomasa sin lignina produjo la menor cantidad de char entre los casos estudiados.

7. El caso 1, cuyo contenido de lignina fue el más alto, arrojó como resultado la mayor producción de char entre los casos estudiados.
8. La ausencia de lignina en el caso 5 deriva también en un cambio importante en la composición del tar, reduciendo el aporte de la acetona y cobrando más relevancia la presencia del formaldehído. En todos los casos el gas no condensable se compone mayoritariamente por CO y CO₂.
9. En el caso 4 al tener un flujo másico de biomasa mayor se obtuvo la mayor producción de gas relativa al resto de productos entre los casos estudiados.

Finalmente, se recomienda hacer un estudio del mismo proceso en tres dimensiones para aumentar la precisión de los resultados.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Anca-Couce, A., Zobel, N., & Jakobsen, H. A. (2013). Multi-scale modeling of fixed-bed thermo-chemical processes of biomass with the representative particle model: Application to pyrolysis. *Fuel*, *103*, 773-782.
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *42*(8), 1619-1640.
<https://doi.org/10.1021/ie0207919>
- Aramideh, S., Xiong, Q., Kong, S.-C., & Brown, R. C. (2015). Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor. *Fuel*, *156*, 234-242.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.038>
- Baggio, P., Baratieri, M., Fiori, L., Grigiante, M., Avi, D., & Tosi, P. (2009). Experimental and modeling analysis of a batch gasification/pyrolysis reactor. *Energy Conversion and Management*, *50*(6), 1426-1435.
- Baratieri, M., Baggio, P., Fiori, L., & Grigiante, M. (2008). Biomass as an energy source: thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. *Bioresource technology*, *99*(15), 7063-7073.
- Bhutto, A. W., Bazmi, A. A., & Zahedi, G. (2011). Greener energy: Issues and challenges for Pakistan—Biomass energy prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(6), 3207-3219.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.04.015>
- Bilgen, S. (2014). Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *38*, 890-902.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.004>
- Bradbury, A. G. W., Sakai, Y., & Shafizadeh, F. (1979). A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of applied polymer science*, *23*(11), 3271-3280.
- Brassard, P., Godbout, S., & Raghavan, V. (2017). Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems Engineering*, *161*, 80-92.
- Bridgwater, A. V. (1994). Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A: General*, *116*(1-2), 5-47.

- Bridgwater, A. V., & Bridge, S. A. (1991). A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. In *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization* (pp. 11-92). Springer.
- Brown, L. F., & Fogler, H. S. (2008). Fluidized bed reactors, diffusion and reaction in porous catalysts. *Professional Reference Shelf, University of Michigan*.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosin, M. C., Cornejo, J., & Koskinen, W. C. (2014). Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 470, 438-443.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.080>
- Calonaci, M., Grana, R., Barker Hemings, E., Bozzano, G., Dente, M., & Ranzi, E. (2010). Comprehensive Kinetic Modeling Study of Bio-oil Formation from Fast Pyrolysis of Biomass. *Energy & Fuels*, 24(10), 5727-5734.
<https://doi.org/10.1021/ef1008902>
- Capart, R., Khezami, L., & Burnham, A. K. (2004). Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta*, 417(1), 79-89.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.01.029>
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.-M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., & Aymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and bioenergy*, 35(1), 298-307.
- Chemeo.com. 2021. *Cheméo - Chemical & Physical Properties by Cheméo*. [online] Available at: <<https://www.chemeo.com/>> [Accessed 18 May 2021].
- Conesa, J. A. (2010). Diseño de reactores heterogéneos. *Diseño de Reactores II*.
- Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Granata, S., Migliavacca, G., Ranzi, E., & Sommariva, S. (2007, 2007). A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization Note 1. Lumped kinetic models of cellulose, hemicellulose and lignin.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695-716.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Di Blasi, C. (2000). Modelling the fast pyrolysis of cellulosic particles in fluid-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 55(24), 5999-6013.

- Engineeringtoolbox.com. 2021. *Engineering ToolBox*. [online] Available at: <<https://www.engineeringtoolbox.com/>> [Accessed 18 May 2021].
- Enwald, H., Peirano, E., & Almstedt, A. E. (1996). Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization. *International Journal of Multiphase Flow*, 22, 21-66.
- Gera, D., Mathur, M. P., Freeman, M. C., & Robinson, A. (2002). Effect of large aspect ratio of biomass particles on carbon burnout in a utility boiler. *Energy & fuels*, 16(6), 1523-1532.
- Gidaspow, D. (1994). *Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions*. Academic press.
- Gorenssek, M. B., Shukre, R., & Chen, C.-C. (2019). Development of a Thermophysical Properties Model for Flowsheet Simulation of Biomass Pyrolysis Processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(9), 9017-9027. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01278>
- Gunn, D. J. (1978). Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21(4), 467-476.
- Harmsen, P. F. H., Huijgen, W., Bermudez, L., & Bakker, R. (2010). *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass* (9085857570).
- Hertwich, E. G., & Zhang, X. (2009). Concentrating-Solar Biomass Gasification Process for a 3rd Generation Biofuel. *Environmental Science & Technology*, 43(11), 4207-4212. <https://doi.org/10.1021/es802853g>
- Hornung, A., & Dasappa, S. (2014). Thermochemical conversion of biomass. *Transformation of Biomass: Theory to Practice*. John Wiley & Sons Ltd.
- Hu, M., Chen, Z., Wang, S., Guo, D., Ma, C., Zhou, Y., Chen, J., Laghari, M., Fazal, S., Xiao, B., Zhang, B., & Ma, S. (2016). Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Conversion and Management*, 118, 1-11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058>
- Janse, A. M. C., Westerhout, R. W. J., & Prins, W. (2000). Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 39(3), 239-252.

- Kalgo, A. S. (2011). The development and optimisation of a fast pyrolysis process for bio-oil production.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kaygusuz, K., & Bilgen, S. (2008). Energy related environmental policies in Turkey [Article]. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*, 3(4), 396-410.
<https://doi.org/10.1080/15567240701421690>
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., & Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Li, Y. (2014). Studies on cellulose hydrolysis and hemicellulose monosaccharide degradation in concentrated hydrochloric acid.
- Lun, C. K. K., Savage, S. B., Jeffrey, D. J., & Chepurniy, N. (1984). Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield. *Journal of fluid mechanics*, 140, 223-256.
- Mellin, P., Kantarelis, E., & Yang, W. (2014). Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor, using a comprehensive chemistry scheme. *Fuel*, 117, 704-715.
- 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.
<https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- NIST. 2021. *National Institute of Standards and Technology | NIST*. [online] Available at: <<https://www.nist.gov/>> [Accessed 18 May 2021].
- Papadikis, K., Gu, S., Bridgwater, A. V., & Gerhauser, H. (2009). Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 504-512.
- Piskorz, J., Radlein, D., & Scott, D. S. (1986). On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 9(2), 121-137.
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2006). Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 77(1), 28-34.

- Radlein, D., Piskorz, J., & Scott, D. S. (1991). Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19, 41-63.
- Ranganathan, P., & Gu, S. (2016). Computational fluid dynamics modelling of biomass fast pyrolysis in fluidised bed reactors, focusing different kinetic schemes. *Bioresource technology*, 213, 333-341.
- Ranz, W. E., & Marshall, W. R. (1952). Evaporation from drops. *Chem. eng. prog*, 48(3), 141-146.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., & Sommariva, S. (2008). Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy & Fuels*, 22(6), 4292-4300.
- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K. C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74(12), 1812-1822. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)80013-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)80013-8)
- Rossi, A. (1984). Fuel Characteristics of Wood and Nonwood Biomass Fuels. In D. A. Tillman & E. C. Jahn (Eds.), *Progress in Biomass Conversion* (Vol. 5, pp. 69-99). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-535905-4.50008-4>
- Stamatov, V., Honnery, D., & Soria, J. (2006). Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. *Renewable Energy*, 31(13), 2108-2121.
- Suleiman, Y., Ibrahim, H., Anyakora, N. V., Mohammed, F., Abubakar, A., Aderemi, B. O., & Okonkwo, P. C. (2013). Design and fabrication of fluidized-bed reactor. *International Journal of Engineering And Computer Science*, 2(5), 1595-1605.
- Syamlal, M., Rogers, W., & Obrien, T. J. (1993). *MFIX documentation theory guide*.
- Trendewicz, A., Braun, R., Dutta, A., & Ziegler, J. (2014). One dimensional steady-state circulating fluidized-bed reactor model for biomass fast pyrolysis. *Fuel*, 133, 253-262.
- Uchimiya, M., Klasson, K. T., Wartelle, L. H., & Lima, I. M. (2011). Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, 82(10), 1431-1437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.050>

- Wagenaar, B. M., Prins, W., & Van Swaaij, W. P. M. (1994). Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 5109-5126.
- Weldekidan, H., Strezov, V., & Town, G. (2018). Review of solar energy for biofuel extraction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 184-192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.027>
- Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C. W., Yargicoglu, E., & Spokas, K. (2015). Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(9), 939-969. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.924180>
- Xue, Q., Heindel, T. J., & Fox, R. O. (2011). A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 66(11), 2440-2452.
- Yang, Y. B., Sharifi, V. N., Swithenbank, J., Ma, L., Darvell, L. I., Jones, J. M., Pourkashanian, M., & Williams, A. (2008). Combustion of a single particle of biomass. *Energy & Fuels*, 22(1), 306-316.