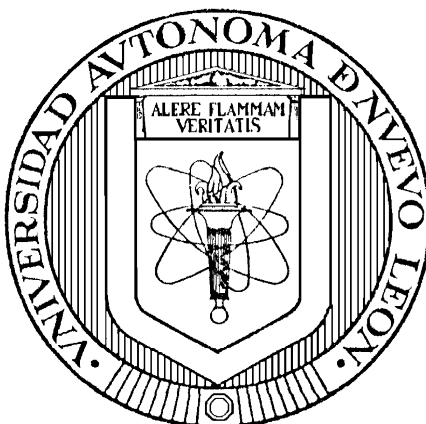


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MODELO MATEMÁTICO DE UNA PARTÍCULA DE BIOMASA**  
**PARA EL PROCESO DE PIRÓLISIS**

**Por**

**JUDITH ABIGAIL RODRÍGUEZ DÍAZ**

**Como requisito para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con**  
**Orientación en Procesos Sustentables**

**Octubre, 2012**

“MODELO MATEMÁTICO DE UNA PARTÍCULA DE BIOMASA PARA EL PROCESO DE  
PIRÓLISIS”

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. José Angel Loredó Medrano  
**Presidente**

---

Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola  
**Secretario**

---

**Vocal**

---

Dra. María Teresa Garza González  
**Sub-Director de Estudios de Posgrado**

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente le doy gracias a dios por darme la fuerza e inteligencia para seguir adelante en este camino.

Gracias a mi mamá, papá, mi hermano Josué, mi tío Rogelio, a mis abues, a mi familia en general por alentarme, apoyarme, confiar en mí y principalmente por estar conmigo en todo momento, sin ustedes no hubiera logrado llegar hasta aquí.

A mis amigos Jezabel, Oscar, Sully, Blanca, Argelio, Ana Lilia, Erika, Albert porque fueron una parte muy importante en esta etapa, gracias por sus consejos y ánimos.

Es primordial agradecerle al Dr. José Ángel Loredó Medrano por asesorarme, aconsejarme y enseñarme mucho de lo que ahora sé, así como de darme la oportunidad de trabajar con él.

A mis compañeros de maestría Paty Mares, Juany, Martín, Paty tecate, Lalo, Panne, Jorge, Adri, Fer, Ali, Astrid, Carina, Mike Mora, Nancy y Mayra por su apoyo en las buenas y en las malas y hacer más agradable mi estancia en la facultad.

Finalmente gracias a los maestros por brindarme parte de su tiempo y conocimiento, especialmente a la Dra. Rosy Miranda y MC. Diana Bustos, así como también a Dr. César Sosa, Dr. Erardo Elizondo, Dr. Javier Rivera y Dr. Felipe Cerino.

Muchísima gracias.

## PRÓLOGO

El presente escrito se elaboró con el objetivo de documentar la investigación llevada a cabo sobre la pirólisis de la cáscara de nuez con la finalidad de establecer un modelo de partícula para este sistema, y de este modo, demostrar que es factible y que nos permite entender y predecir el comportamiento del reactor a mayor escala.

El documento se divide en siete capítulos, los cuales a su vez están constituidos por secciones para conseguir que la información se presente de una manera más organizada. El primer y segundo capítulo consisten en Introducción y antecedentes, respectivamente; el capítulo tercero se refiere a la hipótesis planteada, objetivos y metas programadas, la metodología se encuentra en el cuarto capítulo seguida por los resultados y discusión. En el penúltimo capítulo se presenta el capítulo de conclusiones y recomendaciones y finalmente los anexos, en el cual se muestran tablas y la resolución del modelo de un reactor de pirólisis.

<b>Capítulo</b>	<b>Objetivo</b>
1. Introducción	Explicar la importancia de la simulación, así como de la utilización de residuos biomásicos como nueva fuente de energía. Introduce al lector con fundamentos básicos para el entendimiento del enfoque de estudio en el presente trabajo.
2. Antecedentes	Presentar investigaciones previas sobre la pirólisis de biomasa realizadas por diversas fuentes, enfocadas principalmente en el estudio de la transferencia de masa, calor, cinética química y modelación del proceso.
3. Hipótesis y Objetivos	Establecer la hipótesis de esta investigación. Determinación de los objetivos particulares y el general.
4. Metodología	Describir el procedimiento llevado a cabo en la presente investigación para alcanzar los objetivos planteados en el capítulo anterior.
5. Resultados y discusión	Exponer los resultados obtenidos durante el presente trabajo, así como la interpretación y discusión de los mismos.
6. Conclusiones y Recomendaciones.	Resaltar los resultados logrados, así como las aportaciones principales de la investigación. Presentar conclusiones y recomendaciones en base a los objetivos e hipótesis planteados en capítulos previos.
7. Anexos	Incluye tablas de resultados, así como la explicación de la resolución del modelo del reactor.

## RESUMEN

**Judith Abigail Rodríguez Díaz**

**Fecha de Graduación:** Octubre, 2012

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio:** Modelo matemático de una partícula de biomasa para el proceso de pirólisis

**Número de páginas:** 97

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables**

**Área de Estudio:** Pirólisis de Residuos Biomásicos y Modelado

**Propósito y Método del Estudio:** El agotamiento de energía renovable proveniente de combustibles fósiles es una problemática que da a lugar hoy en día. Éstos combustibles generan altas emisiones de gases de invernadero, provocando deterioro al medio ambiente y por ende el calentamiento global. Con el propósito de resolver esta problemática se considera la biomasa como nueva fuente de energía renovable, puesto que a partir de procesos de conversión como combustión directa, pirólisis, entre otros, se pueden transformar residuos de materia orgánica en forma de calor y vapor, electricidad y biocombustibles, reemplazando de este modo los combustibles fósiles. Se han desarrollado modelos matemáticos que describen el proceso de pirólisis de biomasa y en los cuales generalmente se incluye la cinética de reacción y fenómenos de transporte (principalmente transferencia de calor). La modelación es una herramienta que tiene muchas aplicaciones, primordialmente conocer y comprender el comportamiento de un sistema, así como controlar, optimizar, diseñar, evaluar costos, etc. El presente trabajo consiste en establecer un modelo matemático de partícula para la pirólisis de cáscara de nuez, siendo el objetivo principal predecir perfiles de concentración y temperatura desarrollando tanto un modelo de partícula como de reactor, así como obtener parámetros efectivos. Ambos modelos están establecidos por medio de ecuaciones diferenciales parciales, que representan la conservación de masa y energía. Las EDP (ecuaciones diferenciales parciales) se resuelven por el método de colocación ortogonal y diferencias finitas, respectivamente.

- **Contribuciones y Conclusiones:** Desarrollo de un modelo matemático de partícula y reactor tubular. Ambos modelos involucran fenómenos de masa y calor, además de cinética química en el caso del modelo de partícula. Las ecuaciones diferenciales parciales se resolvieron mediante los métodos de colocación ortogonal y diferencias finitas, respectivamente, obteniendo perfiles de concentración y temperatura en dirección axial y radial a través del tiempo en el reactor. Los resultados obtenidos con el modelo de partícula fueron comparados con datos experimentales provenientes de análisis termogravimétricos (TGA) llevados a cabo a escala laboratorio, logrando una buena convergencia de los datos simulados con los experimentales, por lo tanto es posible modelar este tipo de sistema, acoplando ecuaciones de transferencia de calor y masa con la cinética química.

---

Dr. José Ángel Loredó Medrano  
**Asesor de tesis**

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	16
1.1. <i>Modelos matemáticos y simulación</i>	19
1.1.1 Métodos de solución	20
1.2. Descripción biomasa	21
1.3. <i>Procesos de conversión</i>	24
1.3.1 Combustión directa	25
1.3.2 Bioquímicos	25
1.3.3 Termoquímicos	27
1.4. <i>Fenómenos de transporte</i>	29
1.4.1 Transferencia de masa	29
1.4.2 Transferencia de calor	30
1.4.3. Mecanismos de transferencia de Calor	31
2. ANTECEDENTES	33
2.1. <i>Reacciones químicas</i>	34
2.2. <i>Modelos cinéticos</i>	35
2.3. <i>Fenómenos de transporte</i>	37
2.4. <i>Parámetros para la simulación</i>	42



2.4.1 Coeficiente de transferencia de calor	42
2.4.2 Coeficiente de transferencia de masa	44
2.4.3 Capacidad calorífica	44
2.4.4 Conductividad térmica	45
2.4.5 Difusividad	46
2.4.6 Densidad	47
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	48
3.1. <i>Hipótesis</i>	48
3.2. <i>Objetivo principal</i>	48
3.3. <i>Objetivos particulares</i>	49
4. METODOLOGÍA	50
4.1. <i>Ubicación</i>	51
4.2. <i>Modelo de partícula</i>	51
4.2.1 Cinética de pirólisis	51
4.2.2 Transferencia de calor	53
4.2.3 Transferencia de masa	54
4.2.4 Adimensionamiento	55
4.2.5 Métodos de solución	60
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64

5.1 <i>Modelo de partícula</i>	65
6. ANEXOS	76
1. <i>Modelo de reactor</i>	
a. Transferencia de calor	76
b. Transferencia de masa	77
c. Adimensionamiento	78
d. Métodos de solución	79
e. Resultados	80
7. CONCLUSIONES	89
REFERENCIAS	93
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	97

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
2.1 Modelos cinéticos para la pirólisis de la biomasa.	35
2.2 Modelos que implican fenómenos de calor, masa y momento	38
2.3 Balances de energía	39
2.4 Coeficientes de transferencia de calor reportados en bibliografía	43
2.5 Coeficiente de transferencia de masa	44
2.8 Capacidad calorífica	45
2.9 Conductividad térmica	46
2.10 Difusividad	47
2.11 Densidad	47
4.1. Parámetros presentes en los balances de materia y energía.	63
5.1 Parámetros cinéticos para la degradación térmica	69
5.2 Parámetros para la simulación (modelo de partícula)	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Producción mundial de Nuez Pecanera en el año 2005 (SAGARPA2007)	18
1.2 Cadena de la celulosa	23
1.3 Forma simplificada para representar de la hemicelulosa	23
1.4. Estructura generalizada de la lignina	23
1.5 Tipos de procesos de pirólisis y productos (Mohan et al; 2006)	29
4.1. Transferencia de calor en partícula de biomasa	53
4.2. Puntos internos de colocación ortogonal en una dimensión	61
5.1 Gráfica Concentración vs. Tiempo (Modificación Finlayson)	66
5.2 Gráfica Temperatura vs. Tiempo (Modificación Finlayson)	66
5.3 Gráfica Concentración vs. Tiempo (Primer modelo)	68
5.4 Gráfica Temperatura vs. Tiempo (Primer modelo)	68
5.5 Gráfica Masa vs. Tiempo (5°C/min)	70
5.6 Gráfica Masa vs. Tiempo (10°C/min)	71
5.7. Gráfica Masa vs. Tiempo (20°C/min).	71

## Nomenclatura

Símbolo	Nombre	Unidades
$A_i$	Factor Pre-exponencial de la reacción i	$s^{-1}$
He	Hemicelulosa	-
Ce	Celulosa	-
Li	Lignina	-
<i>Bio</i>	Biomasa	-
C	Concentración adimensional	Adimensional
$C'$	Concentración sin adimensionar	$kg/m^3$
$C_o$	Concentración Inicial	$kg/m^3$
$C_\infty$	Concentración en el medio	$kg/m^3$
<i>b</i>	Factor geométrico	Adimensional
$C_p$	Capacidad Calorífica	KJ/kgK
$D_e$	Difusividad	$m^2/s$
CO	Colocación ortogonal	-
$d_p$	Diámetro de partícula	M
DF	Diferencias finitas	-
$E_i$	Energía de Activación de la reacción i	J/mol
EDP	Ecuaciones diferenciales parciales	-
<i>h</i>	Coefficiente de transferencia de calor	$W/m^2K$
$k_i$	Constante de rapidez de la reacción i	$s^{-1}$

$k$	Conductividad térmica	W/mK
$k_g$	Coefficiente de transferencia de masa	m/s
M	Masa adimensional	Adimensional
$m_0$	Masa inicial	mg
$m_\infty$	Masa residual	mg
$m'$	Masa sin adimensionar	mg
$N$	Puntos internos de colocación ortogonal	-
$n_1, n_2, n_3$	Orden de reacción	-
$Nu$	Número de Nussel	Adimensional
$NR$	Puntos internos de colocación ortogonal en dirección radial	-
$NZ$	Puntos internos de colocación ortogonal en dirección axial	-
$Pr$	Número de Prandtl	Adimensional
P	Presión	Pa
$\rho$	Partícula	-
$r$	Radio adimensional	Adimensional
$r'$	Radio sin adimensionar	m
R	Reactor	
R	Constante universal de los gases	J/molK
$Re$	Número de Reynolds	Adimensional
$R_p$	Radio de partícula	m
$R_R$	Radio del reactor	m
Sh	Schimidt	Adimensional

$t$	Tiempo adimensional	Adimensional
$t'$	Tiempo sin adimensionar	s
$T$	Temperatura adimensional	Adimensional
$T'$	Temperatura sin adimensionar	K
$T_o$	Temperatura inicial	K
$T_\infty$	Temperatura en el medio	K
$\nu$	Factor de geometría de la partícula	-
$Z$	Longitud adimensional	Adimensional
$Z'$	Longitud sin adimensionar	m
$\Delta H$	Calor de reacción	J/gr
$\Delta r$	Longitud radial de la malla adimensional	m
$\Delta x$	Distancia axial de la malla adimensional	M
$\rho$	Densidad	kg/m <sup>3</sup>
$\varepsilon$	Coefficiente de emisividad	-
$\mu$	Viscosidad	Cp
$\phi$	Coefficiente de participación de cada componente	-
$\alpha$	Número adimensional de transferencia de masa	Adimensional
$\alpha'$	Número adimensional de transferencia de calor	Adimensional
$B$	Número adimensional de reacción de transferencia de masa	Adimensional
$\beta'$	Número adimensional de reacción de transferencia de calor	Adimensional

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La modelación matemática se ha convertido en una herramienta fundamental que permite entre otras cosas describir el comportamiento de un sistema, y de este modo comprender mejor el funcionamiento del proceso. Entre otras aplicaciones y ventajas que conlleva el desarrollo de un modelo se pueden incluir el control, optimización, diseño y evaluación de costo del proceso. Existen diferentes maneras de describir los fenómenos que suceden dentro de un sistema, en esta investigación en particular se realizó mediante la aplicación de la conservación de la materia y energía en conjunto con los fenómenos de transporte, representado todo esto por medio de ecuaciones diferenciales parciales.

### **Problemática**

El agotamiento de energía renovable proveniente de combustibles fósiles es una problemática que ocurre en el presente y que viene acarreado problemas desde hace varios años. Éstos combustibles generan altas emisiones de gases de invernadero, provocando deterioro al medio ambiente y por ende el calentamiento global.



Con el propósito de resolver esta problemática existen tecnologías de energía renovable a escala laboratorio que representan una alternativa económica y ambiental factible para proveer energía, las cuales, adicionalmente pueden disminuir la contaminación del medio ambiente.

La biomasa puede transformarse en energía por medio de diversos procesos como los termoquímicos, bioquímicos y combustión directa.

Los combustibles derivados de residuos de biomasa representan una fuente renovable de energía, tienen ventajas ambientales al momento de su combustión como (Biagini et al; 2006):

- Emisiones de CO<sub>2</sub> neutrales a la atmósfera, ya que el CO<sub>2</sub> producido durante la combustión de este combustible corresponde a la misma cantidad absorbida durante el crecimiento de la planta en el proceso de fotosíntesis.
- Reducidas emisiones de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, y metales pesados; debido al bajo contenido en la biomasa de azufre y nitrógeno.
- Su uso reduce el consumo de combustibles fósiles, que generan alto contenido de CO<sub>2</sub> y gases de invernadero alterando así los ciclos biogeoquímicos, debido a que el carbono que se libera estuvo fijo por miles de años.

El fruto del nogal es una nuez de alto valor nutritivo, cuya almendra es rica en proteínas, carbohidratos, grasas (con 94% de aceites insaturados, que reducen el nivel de colesterol en la sangre), minerales, vitaminas y fibras.

El nogal de la nuez pecanera crece comúnmente en suelos arcillo-arenosos bien drenados no sujetos a inundaciones prolongadas. La producción mundial de nuez pecanera se estima en alrededor de las 210 mil toneladas. Estados Unidos es el mayor productor de nuez pecanera en el mundo, seguido por México. Entre ambos países producen entre el 90 y 95% de la nuez pecanera del mundo, son los principales mercados para la nuez, ya que tienen el gran porcentaje de participación en la producción mundial y una constante investigación y desarrollo de tecnologías aplicadas a la nuez. En la siguiente figura se muestra la producción mundial de nuez pecanera. Otros productores menores son Australia, Sudáfrica, Israel, Brasil, Argentina, Perú y Egipto. En México la producción de nuez pecanera ha registrado un crecimiento paulatino, al pasar de 57, 873 toneladas en el 2000 a 68, 222 en el 2005.

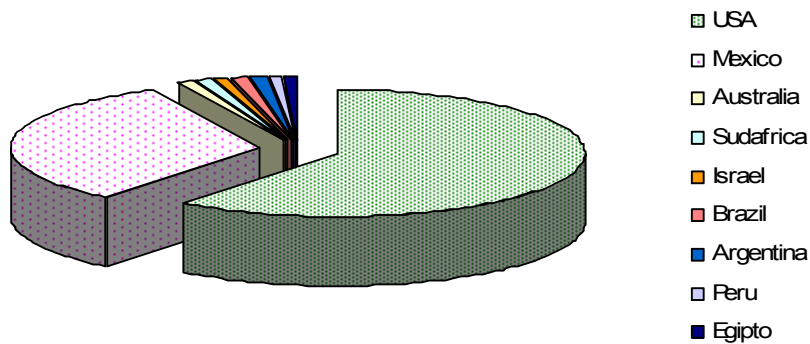


Figura 1.1 Producción mundial de Nuez Pecanera en el año 2005 (SAGARPA 2007)

Este producto se cultiva principalmente en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Nuevo León y Sonora. En Torreón se producen 6mil toneladas al año. En la región de la comarca lagunera del Estado de Coahuila se

encuentra una de las dos únicas plantas procesadoras y descascaradoras de nuez que existen en el país. (SAGARPA 2006).

### **1.1. Modelos matemáticos y simulación**

Los modelos matemáticos y la simulación hacen posible un gran número de aplicaciones, entre ellas, la solución de problemas, así como controlar, optimizar, diseñar, evaluar costos e incluso entender mejor el comportamiento de sistemas de proceso de cualquier escala.

Un modelo matemático es la descripción matemática de un sistema o fenómeno de la vida real. La formulación de un modelo matemático implica la identificación de variables, establecer un conjunto de hipótesis razonables acerca del sistema y finalmente el planteamiento de las ecuaciones considerando los fenómenos que ocurren en el proceso.

Generalmente estos modelos dan lugar a ecuaciones diferenciales ya sean ordinarias o parciales, las cuales pueden ser resueltas por métodos analíticos ó métodos numéricos, ya que muchas de las ecuaciones son prácticamente imposibles de resolver por métodos analíticos.

### 1.1.1. Métodos de solución

Al aplicar los métodos de solución para las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) la consecuencia es la discretización de estas ecuaciones, es decir la reducción a ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales se pueden resolver por métodos más usuales. Entre los métodos utilizados para resolver EDP se incluyen los siguientes:

a) Residuos Ponderados: Consiste en proponer funciones de prueba (generalmente polinomiales) y calcular los parámetros indeterminados que minimizan el error de la integral del residual de la EDP en una serie de puntos seleccionados o nodos.

b) Diferencias Finitas: Consiste en aproximar los operadores diferenciales por sus definiciones discretizadas en un punto del dominio.

c) Colocación Ortogonal: Es una variante del método de residuos ponderados, donde los nodos de aproximación están dados por las raíces de polinomios ortogonales como los de Jacobi, Legendre, Hermite, entre otros. La aproximación polinomial se hace en todo el dominio. (Finlayson, 1980).

d) Colocación Ortogonal en Elemento Finito: La colocación ortogonal no se hace en todo el dominio, sino en cada uno de los elementos finitos en los que se ha dividido el dominio. Esta técnica es adecuada para problemas en los que se sabe que existen cambios abruptos en los valores de las variables dependientes (Finlayson, 1980).

e) Elemento Finito: El dominio se subdivide en un número definido de regiones pequeñas. Sobre cada elemento finito, las variables dependientes, se aproximan utilizando funciones conocidas (lineales o no lineales). Posteriormente, se integran las ecuaciones de cada elemento finito y el conjunto de soluciones individuales que se obtienen, son ensambladas sobre el dominio total. Este método es adecuado para problemas con geometrías irregulares.

## 1.2. Biomasa

La biomasa se refiere a toda materia orgánica proveniente de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía; o las provenientes de la agricultura (residuos de maíz, café, arroz), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica, entre otros).

Los principales componentes de la biomasa son:

- ❖ *Celulosa (polímero glucosan)*: Polisacárido cristalino lineal de mayor abundancia en la biomasa con fórmula general  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , está compuesto exclusivamente de moléculas  $\beta$  - glucosa. Sirve como marco a la sustancia, representa el 40-50% de la composición de la madera. La degradación térmica ocurre entre 240 y 350°C para producir anhidrocelulosa y levoglucosano (Gómez *et al*; 2005).
- ❖ *Hemicelulosa (poliosa)*: Polisacáridos de composición variable que contienen fundamentalmente xilosa arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico. Constituye el 20 y el 30% de la madera y otras biomásas, en general, con concentraciones más altas en maderas duras que blandas. Se descompone a temperaturas de 200 a 260°C, dando lugar a más volátiles, menos alquitranes y menos cadenas que la celulosa (Soltes y Elder, 1981).
- ❖ *Lignina*: Polímeros muy ramificados, sustituidos, mononucleares de unidades de fenilpropano, derivadas de alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El contenido de lignina en base seca por lo general, varía del 10% a 40% en peso, en diversas especies herbáceas. La descomposición térmica de la lignina se ha reportado alrededor de 280-500°C (Gómez *et al*; 2006).

- ❖ *Extractos*: Son los productos orgánicos que pueden ser extraídos por agua caliente o con la ayuda de disolventes orgánicos. Incluyen aceites, terpenos, ácidos grasos, compuestos aromáticos, entre otros.

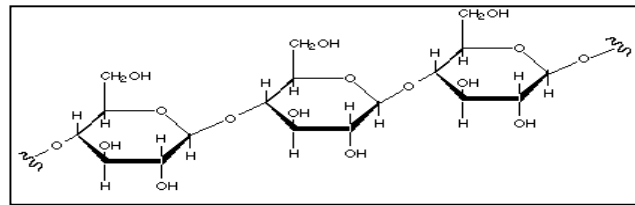


Figura 1.2. Cadena de la celulosa

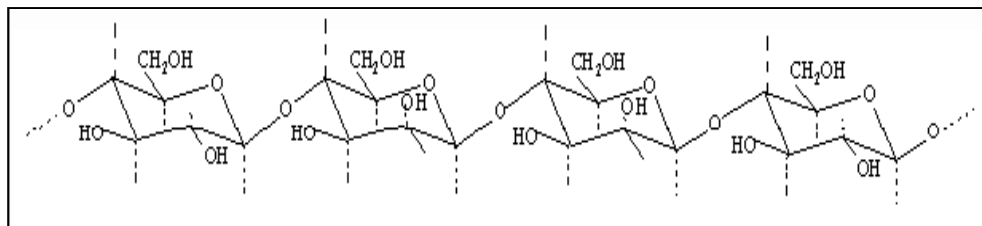


Figura 1.3 Forma simplificada para representar de la hemicelulosa

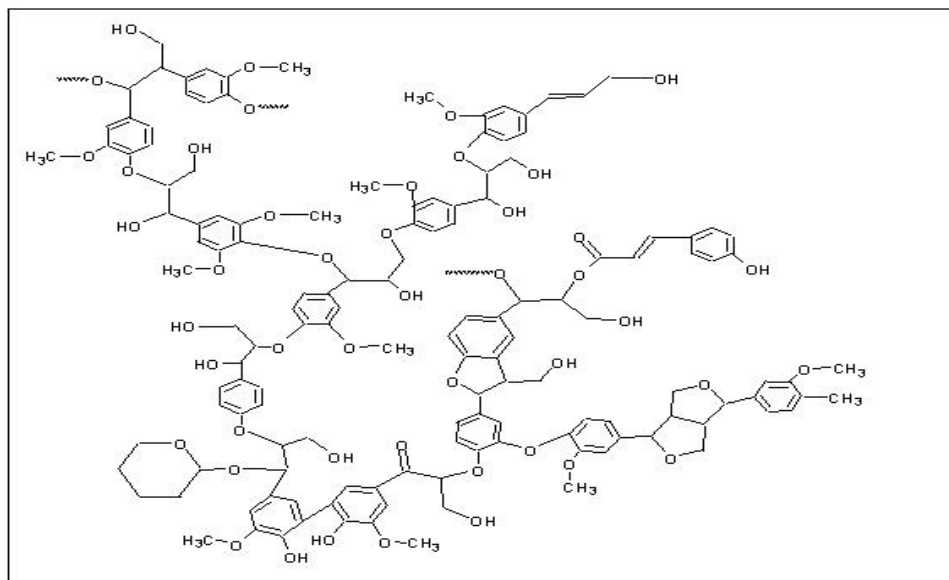


Figura 1.4. Estructura generalizada de la lignina

Se puede transformar en diferentes formas de energía:

- ✓ *Calor y vapor.* El cual es aplicado para la calefacción y cocción.
- ✓ *Combustible gaseoso.* Es usado en motores de combustión interna para generación eléctrica, para calefacción y acondicionamiento en el sector doméstico, comercial e institucional.
- ✓ *Biocombustibles.* Pueden reemplazar cantidades significativas de combustibles fósiles.
- ✓ *Electricidad.* Se le conoce como “energía verde”, pues no contribuye al efecto invernadero por estar libre de emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).



Energía térmica



Energía eléctrica



Biocombustibles



Gases combustibles

### 1.3 Procesos de conversión

Antes de que la biomasa pueda ser utilizada para proveer energía, tiene que ser convertida en una forma más conveniente para su transporte y utilización.



### **1.3.1 Combustión directa**

La forma más antigua de utilizar la energía de los residuos biomásicos es la combustión directa, puede llevarse a cabo directamente con el oxígeno o bien con una mezcla de sustancias que contengan oxígeno, llamada comburente, siendo el aire atmosférico el comburente más habitual. Los sistemas de combustión directa son aplicados para generar calor, el cual puede ser utilizado directamente para la cocción de alimentos o secado de productos agrícolas.

Las tecnologías de combustión directa van desde sistemas muy simples como estufas, hornos y calderas, hasta otros como combustión de lecho fluidizado. Algunos de los procesos tradicionales de este tipo son muy ineficientes debido a que el contenido de alta humedad de la muestra impide desarrollar una combustión estable. Además la combustión genera contaminantes a la atmósfera como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, metano entre otros; dejando de ser un proceso amigable al ambiente.

### **1.3.2 Bioquímicos**

Los procesos bioquímicos se basan en la degradación de la biomasa por la acción de microorganismos, y pueden dividirse en dos grandes grupos: los que se producen en ausencia de aire (anaeróbicos) y los que se producen en presencia de aire (aeróbicos).

- *Biodigestión o fermentación anaeróbica*

La biodigestión de biomasa humedecida por bacterias en un ambiente sin oxígeno (anaeróbico) produce un gas combustible llamado biogas. En el proceso, se coloca la biomasa (generalmente desechos de animales) en un contenedor cerrado (el digestor) y allí se deja fermentar; después de unos días, dependiendo de la temperatura ambiente, se habrá producido un gas, que es una mezcla de metano y dióxido de carbono. Es un combustible que puede ser empleado de la misma forma que el gas natural. También puede comprimirse para su uso en vehículos de transporte, debiéndose eliminar primero su contenido de CO<sub>2</sub>.

- *Fermentación alcohólica*

De la biomasa se pueden producir combustibles líquidos como etanol y metanol. El primero se produce por medio de la fermentación de azúcares y el segundo por la destilación destructiva de madera. Esta tecnología se ha utilizado durante siglos para la producción de licores y más recientemente, para generar sustitutos de combustibles fósiles para transporte. El proceso incluye una etapa de trituración y molienda para obtener una pasta homogénea, una etapa de fermentación y una etapa de destilación y rectificación.

### 1.3.3 Termoquímicos

- *Gasificación*

Es un proceso térmico en el que la biomasa es transformada en un gas combustible de bajo poder calorífico, sometida a temperaturas superiores ( $T > 900^{\circ}\text{C}$ ) para generar rompimientos de cadena tales que los gases generados son básicamente metano, hidrógeno y vapor de agua.

La gasificación tiene ciertas ventajas con respecto a la biomasa original:

- a) El gas producido es más versátil y se puede usar para los mismos propósitos que el gas natural;
- b) Puede quemarse para producir calor y vapor y puede alimentar motores de combustión interna y turbinas de gas para generar electricidad;
- c) Produce un combustible relativamente libre de impurezas y causa menores problemas de contaminación al quemarse.

- *Pirólisis*

La pirólisis es el proceso que se estudia en la presente investigación. Consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Es un proceso térmico de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido de carbono para producir compuestos más densos y con mayor poder calorífico, que pueden ser empleados como combustibles directamente o luego de un tratamiento posterior.

Los cambios generales que ocurren durante la pirólisis se enumeran a continuación (Sinha *et al*, 2005):

a) La transferencia de calor a través de una fuente incrementa la temperatura del combustible.

b) Al inicio las reacciones primarias de la pirólisis a altas temperaturas desprenden volátiles y carbón.

c) Hay un intercambio de calor entre el flujo de volátiles calientes y la materia prima.

d) La condensación de algunos volátiles por medio del enfriamiento y las reacciones secundarias se produce alquitrán.

e) Las reacciones secundarias proceden de las reacciones primarias que ocurren simultáneamente.

f) Además de la descomposición térmica, produce un cambio de reacciones de vapor de agua, recombinación de radicales y la deshidratación, que están en función del tiempo de residencia, temperatura y presión del proceso.

Los productos de este proceso son gases (combustible gaseoso de bajo o medio poder calorífico), líquidos (bio-aceite combustible) y sólidos (carbón vegetal), cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades de la biomasa a tratar y de los parámetros de operación del equipo (tiempo de residencia,

temperatura del reactor, razón de calentamiento asociada con el tamaño de partícula y la tecnología empleada).

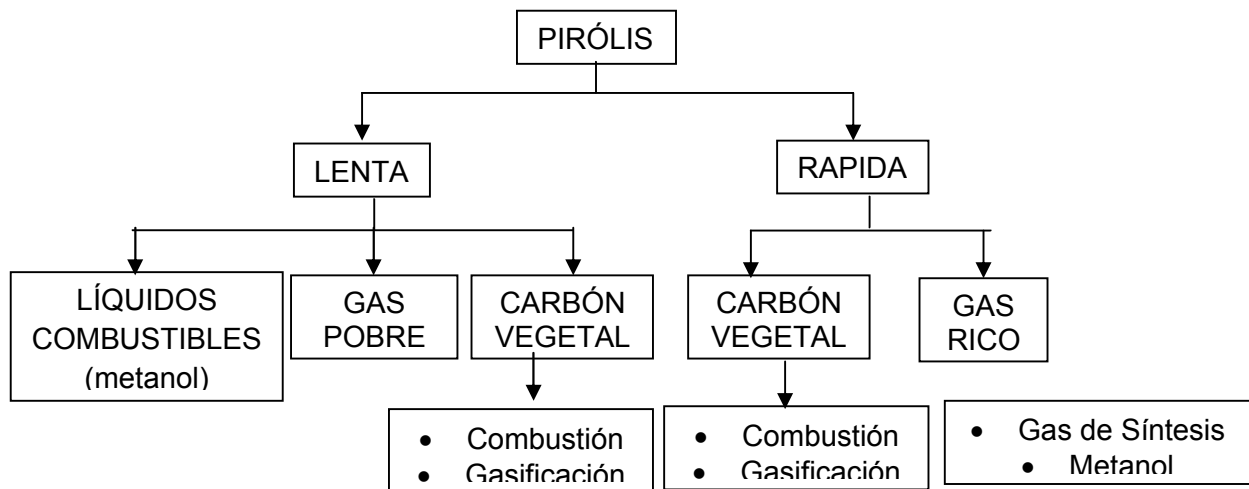


Figura 1.5 Tipos de procesos de pirólisis y productos (Mohan *et al*; 2006)

## 1.4. Fenómenos de transporte

Los fenómenos de transporte se refieren al estudio sistemático y unificado de la transferencia neta o transporte de materia, energía y momento en cantidades macroscópicas, microscópicas o a nivel molecular.

### 1.4.1. Transferencia de masa

La transferencia de masa cambia la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por transferir una sustancia a través de otra u otras a escala molecular.

Cuando se ponen en contacto dos fases que tienen diferente composición, la sustancia que se difunde abandona un lugar de una región de alta concentración y pasa a un lugar de baja concentración. El proceso de transferencia molecular de masa, al igual que la transferencia de calor y de momentum están caracterizados por el mismo tipo general de ecuación. En esta ecuación la velocidad de transferencia de masa depende de una fuerza impulsora (diferencia de concentración, más correctamente una diferencia de potenciales químicos) sobre una resistencia, que indica la dificultad de las moléculas para transferirse en el medio. Esta resistencia se expresa como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de transferencia y la diferencia de concentraciones denominado: "Difusividad de masa".

#### **1.4.2 Transferencia de calor**

El *calor* es la forma de la energía que se puede transferir de un sistema a otro como resultado de la diferencia en la temperatura. La transferencia de energía como calor siempre se produce del medio que tiene la temperatura más elevada hacia el de temperatura más baja, y la transferencia de calor se detiene cuando los dos medios alcanzan la misma temperatura. El calor se puede transferir en tres modos diferentes: *conducción, convección y radiación*.

### 1.4.3. Mecanismos de transferencia de calor

Conducción: Es la transferencia de energía de las partículas más energéticas de una sustancia hacia las adyacentes menos energéticas, como resultado de interacciones entre esas partículas. Puede tener lugar en los sólidos, líquidos o gases. En gases y líquidos la conducción se debe a las *colisiones* y a la *difusión* de las moléculas durante su movimiento aleatorio.

En los sólidos se debe a la combinación de las *vibraciones* de las moléculas en una retícula y al transporte de energía por parte de los *electrones libres*.

Convección: Es el modo de transferencia de energía entre una superficie sólida y el líquido o gas adyacentes que están en movimiento y comprende los efectos combinados de la conducción y el movimiento de fluidos. Entre más rápido se mueva el fluido, mayor es la transferencia de calor por convección.

La convección es “forzada” si el fluido es forzado a fluir sobre la superficie mediante medios externos como un ventilador, una bomba o el viento. Convección “natural” (o libre) se presenta si el movimiento del fluido es causado por las fuerzas de empuje que son inducidas por las diferencias de densidad debidas a la variación de la temperatura en ese fluido. La rapidez de transferencia de calor es proporcional a la diferencia de temperatura y se expresa en forma conveniente por la ley de Newton del enfriamiento como:

$$\dot{Q}_{conv} = hA_s(T_s - T_\infty)$$

En donde  $h$  es el coeficiente de transferencia de calor por convección,  $A_s$  es el área superficial a través de la cual tiene lugar la transferencia de calor por convección,  $T_s$  es la temperatura de la superficie y  $T_\infty$  es la temperatura del fluido suficientemente alejado de esta superficie.

El coeficiente de transferencia de calor por convección  $h$  no es una propiedad del fluido. Es un parámetro que se determina en forma experimental, cuyo valor depende de todas las variables que influyen sobre la convección, como la configuración geométrica de la superficie, la naturaleza del movimiento del fluido, las propiedades de éste y la velocidad masiva del mismo.



## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

Se han realizado distintos estudios referentes al proceso de pirólisis de biomasa, entre las más destacadas se encuentran la de la madera, la de la cáscara de arroz, la de la caña de azúcar, entre otros. Las investigaciones relevantes incluyen publicaciones que enfocan su estudio a uno o varios de los siguientes temas (Kersten, Sascha R. A., 2005):

- ❖ La cinética de descomposición conformada por reacciones primarias y secundarias.
- ❖ Desarrollo de modelos de partículas, en los cuales la cinética de reacción se combina con fenómenos intraparticulares de masa y calor.
- ❖ Distribución de productos como función de temperatura del reactor, tipo y cantidad de materia prima.
- ❖ Modelación, simulación y optimización de reactores de pirólisis.

## 2.1. Reacciones químicas

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno y bajo la acción del calor. Si la biomasa es calentada, sucede un rompimiento de los enlaces químicos de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, que son los principales componentes de la biomasa, además de los extractos (aceites, terpenos, ácidos grasos y compuestos aromáticos). Estas reacciones se denominan reacciones primarias de descomposición térmica.

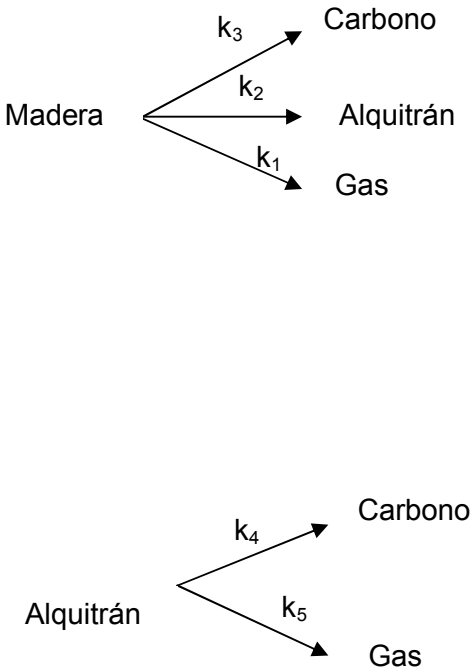
La especie formada en esta despolimerización inicial puede sufrir reacciones adicionales de rompimiento de enlaces (reacciones secundarias de descomposición térmica) para formar productos volátiles o ser sometidos a reacciones de condensación/polimerización para formar productos de alto peso molecular como el carbón. (García, 2008)

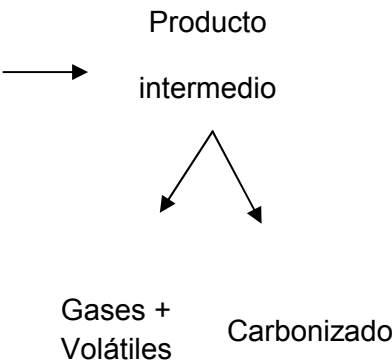
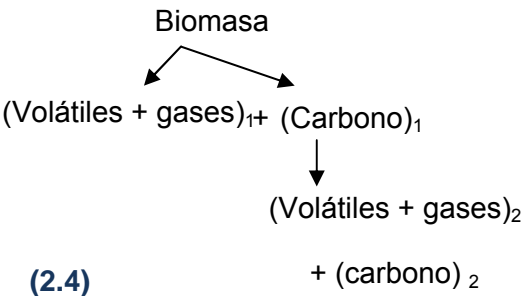
Los productos de la pirólisis dependen en gran medida de los parámetros de operación del equipo como son: El tiempo de residencia, temperatura del reactor, razón de calentamiento asociada con el tamaño de partícula y la tecnología empleada.

## 2.2. Modelos cinéticos

Con el objetivo de entender el comportamiento de la descomposición térmica de residuos biomásicos, es decir, el proceso de pirólisis de biomasa, se han propuesto diferentes mecanismos de reacción, los cuales se describen en la siguiente tabla (tabla 2.1).

**Tabla 2.1** Modelos cinéticos para la pirólisis de la biomasa.

Modelo cinético	Descripción	Referencia
 <p>(2.1)</p>	<p>Degradación térmica de la madera de acuerdo a tres reacciones primarias (<math>k_1; k_2; k_3</math>), de las cuales se obtienen gas, alquitrán y carbón como productos, y el alquitrán a su vez puede experimentar reacciones secundarias (<math>k_4, k_5</math>) dando lugar a carbono y gas.</p>	<p>Shafizadeh y Chin, 1977</p>

<p>Material Virgen <math>\longrightarrow</math> Producto intermedio</p>  <p>Gases + Volátiles      Carbonizado</p> <p>Biomasa = a (Celulosa) + b (lignina)+ c (hemicelulosa)</p> <p><b>(2.2)</b></p>	<p>Correlación de la rapidez de reacción con sus componentes, representa un modelo que se puede emplear para cualquier tipo de biomasa.</p> <p>Asume que las interacciones entre los componentes de la biomasa tienen un efecto despreciable.</p>	<p>Koufopoulos <i>et.al.</i>, 1991</p>
<p><math>k_1</math></p> <p><math>B \rightarrow V_i</math></p> <p><math>i = 1,2,3,4 = \%Hemicelulosa, Celulosa, Lignina \text{ y humedad}</math></p> <p><b>(2.3)</b></p>	<p>La descomposición de la biomasa se lleva a cabo en tres etapas, las cuales corresponden a cada uno de los principales componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina)</p>	<p>Teng <i>et al.</i>, 1997</p>
<p>Biomasa</p>  <p><b>(2.4)</b></p>	<p>Modelo cinético que indica que la biomasa se descompone en volátiles, gases y carbono.</p> <p>Volátiles y gases pueden después reaccionar con carbono para producir diferentes tipos de volátiles, gases y carbono, donde las composiciones son diferentes.</p>	<p>Babu y Chaurasia, 2004</p>

<p>Hemicelulosa <math>\rightarrow V_1 + R</math></p> <p>Celulosa <math>\rightarrow V_2 + R</math></p> <p>Lignina <math>\rightarrow V_3 + R</math></p> <p>(2.5)</p>	<p>Consideración de tres reacciones en paralelo en donde los principales componentes de degradación de la biomasa se descomponen independientemente en sus propios volátiles y residuos.</p>	<p>Miranda <i>et al</i>, 2004</p>
--	--	-----------------------------------

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$ : constantes cinéticas; R: residuo;  $V_1, V_2, V_3$ : fracciones volátiles.

Como se puede observar en la tabla anterior, los modelos cinéticos han evolucionado conforme a las investigaciones. Hay modelos que involucran reacciones simples, múltiples y en paralelo, y cada uno de ellos describe en forma global las reacciones químicas del proceso, tomando en cuenta diferentes consideraciones.

### 2.3. Fenómenos de transporte

En los procesos de pirólisis se presentan fenómenos de transporte de calor y masa, que pueden favorecer o retrasar el proceso. Cuando una partícula es calentada en una atmósfera inerte ocurren los siguientes fenómenos: El calor se transfiere desde la atmósfera hacia la superficie de la partícula por radiación y/o convección y luego al interior de la partícula por conducción.

Se han encontrado diversos modelos en bibliografía que involucran fenómenos de transporte de calor, masa y momento en el proceso de pirólisis (tabla 2.2).

**Tabla 2.2** Modelos que implican fenómenos de calor, masa y momento.

Descripción del modelo	Fenómenos que intervienen	Referencia
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primer modelo propuesto para la pirólisis de biomasa.</li> <li>• Asume reacciones de primer orden.</li> <li>• Incluye ecuaciones para calor de reacción y generación de calor.</li> <li>• No considera el cambio de densidad en función del tiempo.</li> </ul>	Conducción	Bamford <i>et al.</i> 1946
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extienden trabajo de Bamford <i>et al.</i></li> <li>• Asume reacciones de primer orden.</li> <li>• Incorpora el efecto de convección interna y propiedades viables de transporte.</li> <li>• No especifica el mecanismo cinético para predecir ciertos componentes producidos durante la pirolisis.</li> </ul>	Convección interna	Kung <i>et al.</i> 1972
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incluye transferencia de masa y calor</li> <li>• Se considera una reacción de primer orden</li> <li>• No se consideran reacciones secundarias.</li> </ul>	Masa y calor	Fan <i>et al.</i> 1977
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conducción dentro del sólido</li> <li>• Convección y radiación en la superficie de la partícula.</li> <li>• La transferencia de calor es en dirección radial</li> <li>• La cinética incluye dos reacciones paralelas y una tercera por las interacciones secundarias entre carbón y volátiles de primer orden.</li> </ul>	Calor	Koufopoulos <i>et al.</i> , 1991
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Predice el efecto de propiedades como conductividad térmica, coeficiente de transferencia de calor, emisividad y calor de reacción.</li> <li>• Conducción dentro del sólido</li> <li>• Convección y radiación en la superficie de la partícula.</li> <li>• La transferencia de calor es en dirección radial</li> <li>• La cinética incluye dos reacciones paralelas y una tercera por las interacciones secundarias entre carbón y volátiles de 1.5 y primer orden.</li> </ul>	Calor	Babu y Chaurasia, 2004

Una manera de describir sistemas de este tipo es por medio de ecuaciones diferenciales parciales que a su vez representan las leyes de conservación de masa y energía. La tabla 2.3 contiene balances de energía que representan algunos de los modelos descritos en la **tabla 2.2**.

**Tabla 2.3** Balances de energía.

Balance de energía	Referencia
$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = k \left[ \left( \frac{p}{r} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \right] + (-\Delta H) \left( -\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)$ <p style="text-align: center;">             ↓                      ↓                      ↓         </p> <p>             Energía térmica                      El calor neto de la reacción              (2.6)                      Transferencia de calor                      debido a la pirólisis                 por conducción         </p>	<p style="text-align: center;">Koufopoulos <i>et al.</i>, 1991</p>
$\epsilon \rho_g C \rho_g \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \epsilon) \rho_{sl} C \rho_s \frac{\partial T}{\partial t} =$ <p style="text-align: center;">             ↓                      ↓         </p> <p>             Cambio de entalpía de                      El cambio de entalpía de la fase              vapores generados                      líquida y carbón negro sólido.         </p> $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( rk \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - \epsilon) \rho_{sl} q$ <p style="text-align: center;">             ↓                      ↓         </p> <p>             Conducción térmica                      Fuente de calor debida a              (2.7)                      la pirólisis de una llanta         </p>	<p style="text-align: center;">Yang <i>et al.</i>, 1995</p>

$(\langle \rho_s \rangle C_{p,s} + \varepsilon \langle \rho_g \rangle^g C_{p,g}) \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + (\langle \rho_g \rangle^g \langle V_g \rangle \langle C_{p,g} \rangle) \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} =$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">↓ Energía de acumulación</div> <div style="text-align: center;">↓ Transferencia de calor por convección</div> </div> $\left( \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} \right) - \sum_j \langle w_j \rangle \Delta H_j \right)$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">←</div> <div style="text-align: center;">↓</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 35%;">Transferencia de calor por conducción</div> <div style="width: 30%; text-align: center;">El calor neto de la reacción debido a la pirólisis</div> </div> <p><b>(2.8)</b></p>	Gronli <i>et al</i> , 2000
$\frac{\partial}{\partial t} (C_p \rho T) = k \left( \frac{b-1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + (-\Delta H) \left( -\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">↓ Energía térmica</div> <div style="text-align: center;">↓ Transferencia de calor por conducción</div> <div style="text-align: center;">↓ El calor neto de la reacción debido a la pirólisis</div> </div> <p><b>(2.9)</b></p>	Babu y Chaurasia, 2003
$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s C_{p,s} T) = \frac{1}{r^v} \frac{\partial}{\partial r} \left( k r^v \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (-\Delta H) \left( -\frac{\partial \rho_s}{\partial t} \right)$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">↓ Energía térmica</div> <div style="text-align: center;">↓ Transferencia de calor por conducción</div> <div style="text-align: center;">↓ El calor neto de la reacción debido a la pirólisis</div> </div> <p><b>(2.10)</b></p>	Sadhukhan <i>et al.</i> , 2008

$\varepsilon$ : fracción de volumen de burbujas de vapor;  $\rho$ : densidad; g:gases volátiles; Cp: capacidad calorífica; T: temperatura; t: tiempo; r: radio adimensional; k: conductividad térmica; x: axial adimensional; q: flujo de calor; b: factor geométrico; s:sólidos;k:conductividad;  $\Delta H$ : calor de reacción; V:velocidad del gas; v:factor de geometría de la partícula;  $w_j$ : rapidez de producción o consumo de componente j.

El modelo propuesto por Koufopoulos *et al.*, (1991) involucra fenómenos químicos (reacciones primarias y secundarias) y físicos (principalmente la transferencia de calor) que incorporan la cinética química y los fenómenos de transporte. El calor se transfiere por conducción dentro del sólido y la transferencia



de calor externa se produce por una combinación de mecanismo de convección y radiación. A diferencia de otras investigaciones, se consideró que el calor de reacción toma dos valores: uno endotérmico, que prevalece a bajas conversiones y la otra exotérmica, que prevalece en altas conversiones.

El modelo desarrollado por Yang *et al.* (bidimensional) incorpora transferencia de calor y masa, la cinética química y el cambio de entalpía durante el proceso, de acuerdo a ciertas consideraciones:

- La transferencia de calor intraparticular es estrictamente por conducción térmica.
- La materia volátil es transferida a través de la partícula por medio del mecanismo de transferencia de masa “burbuja”.
- Las reacciones de la pirólisis son de primer orden.

Gronli (2000) estableció un modelo para la pirólisis de la madera. La degradación térmica consiste en la interacción en un medio poroso de la transferencia de calor, masa y momento y cinética química. El calor es transportado por conducción, convección y radiación. Predice perfiles intraparticulares de temperatura y distribución final de productos.

Babu y Chaurasia en el 2003 desarrollaron un modelo de transferencia de calor, involucra transporte de calor y cinética química. Considera transferencia por conducción dentro de la partícula; convección y radiación desde la atmósfera inerte hacia la superficie de la partícula. Este mismo modelo fue utilizado anteriormente por Koufopoulos *et al.* (1991).

El modelo de Sadhukhan incluye los fenómenos de difusión, convección y radiación. La transferencia de calor es en dirección radial sin considerar la transferencia de calor por convección entre volátiles y los sólidos. Se supone que la reacción es exotérmica a diferencia de Koufopoulos *et al.* (1991), quien propuso un modelo con una reacción endotérmica seguida de una reacción exotérmica.

## **2.4. Parámetros para la simulación**

### **2.4.1 Coeficiente de transferencia de calor**

El coeficiente de transferencia de calor es un parámetro fundamental en la transferencia de calor por convección. No es una característica del medio del fluido, sino por el contrario, depende en una forma complicada de muchas variables, que comprenden las propiedades del fluido ( $k$ ,  $\mu$ ,  $\rho$ ,  $C_p$ ), la geometría del sistema, la velocidad del flujo, la diferencia característica de temperatura y la distribución de temperatura en la superficie (Bird *et al.*, 2003)

Entre las investigaciones que se han llevado a cabo sobre el proceso de pirólisis a partir de biomasa, se encuentran reportados valores y/o correlaciones del coeficiente de transferencia de calor. La tabla 2.4 muestra algunas correlaciones y valores encontrados en bibliografía.

**Tabla 2.4** Coeficientes de transferencia de calor reportados en bibliografía.

Valor y/o correlación	Referencia
8.4 W/m <sup>2</sup> K	Babu y Chaurasia, 2003  Reportado por Pyle y Zaror en 1984
$hp = 0.322 \left( \frac{k}{d_p} \right) Pr^{\frac{1}{3}} Re^{0.5}$	Koufopoulos <i>et al.</i> , 1991
$hp = 0.322 \frac{w}{m^2 K}$	Jalan y Srivastava, 1999
$hp = 5.0 \frac{w}{m^2 K}$	Gronli (1996)
$Nu = \frac{h_p d_p}{k} = 0.829 Re^{0.5} Pr^{0.33}$	M. Al-Haddad <i>et al.</i> , 2010
$h = \frac{k}{r_0} \left[ 1 + 0.3(Pr)^{0.3333} (Re)^{0.5} \right]$	Sadhukhan <i>et al.</i> , 2007
$Nu = \frac{hd_p}{k_e} = 2.0 + 0.6 Pr^{1/3} Re^{1/2}$  $Pr = \frac{Cp\mu}{k}$	Ranz y Marshall, 1952  Utilizado por Zhang <i>et al.</i> (2007)

h: coeficiente de transferencia de calor; Pr: Número de Prandtl; Re: Número de Reynolds; Nu: Número de Nusselt; dp: diámetro de partícula; k: conductividad térmica; r<sub>0</sub>=radio inicial de partícula; Cp: capacidad calorífica; μ: viscosidad; k: conductividad.

## 2.4.2 Coeficiente de transferencia de masa

El coeficiente de transferencia de masa es un parámetro que tiene la misma relación que el coeficiente de transferencia de calor en el caso del transporte de calor. Controla el tiempo con el que se lleva la transferencia de masa. Entre las correlaciones encontradas están las mostradas en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5** Coeficiente de transferencia de masa

Valor y/o correlación	Referencia
$Sh = \frac{k_g d_p}{D_e} = 2.0 + 0.6Sc^{1/3} Re^{1/2}$	Ranz y Marshall, 1952
$Sh = \frac{k_g d_p}{D_e} = 0.582Sc^{1/3} Re^{1/2}$	Linton and Suterland, 1960

$D_e$  = difusividad efectiva;  $d_p$ =diámetro de partícula;  $k_g$ =Coeficiente de transferencia de masa

## 2.4.3 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica de un cuerpo es la razón de la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta. Es una propiedad extensiva, ya que su magnitud depende, no solo de la sustancia, sino también de la cantidad de materia del cuerpo o sistema; por ello, es característica de un cuerpo o sistema particular.

Las correlaciones encontradas en bibliografía se muestran en la tabla a continuación (Tabla 2.8).

**Tabla 2.8** Capacidad calorífica

Valor y/o correlación	Referencia
Carbono: $C_p = 1003.2 + 2.09(T - 273), J / kg K$  Madera: $C_p = 1112.0 + 4.85(T - 273), J / kgK$	Babu y Chaurasia, 2003  Reportado por Koufopanos en 1991
Carbono: $C_p = 0.42 + (2.09 \times 10^{-3})T + 6.85 \times 10^{-3}T^2, kJ / kg K$  Madera: $C_p = 1.5 + (1.0 \times 10^{-3})T, kJ / kg K$  Gases: $C_p = 0.77 + (6.29 \times 10^{-4})T - (1.91 \times 10^{-7})T^2, , kJ / kg K$	Gronli (1996)

#### 2.4.4 Conductividad térmica

La *conductividad térmica* es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. Es la capacidad de una sustancia para transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que está en contacto.

La tabla 2.9 contiene algunas de las correlaciones que han sido utilizadas para determinar la conductividad de residuos biomásicos.

**Tabla 2.9** Conductividad térmica

Valor y/o correlación	Referencia
Madera: $k = 0.13 + 0.0003(T - 273), W / mK$	Babu y Chaurasia, 2003
Carbono: $k = 0.08 - 0.0001(T - 273), W / mK$	Reportado por Koufopoulos en 1991
Madera: $k = 12.56 \times 10^{-2}, W / mK$	Pyle y Zaror, 1983
Madera: $3.5 \times 10^{-1}, W / mK$	Gronli, 1996

#### 2.4.5 Difusividad

La difusividad o coeficiente de difusión es una propiedad del sistema que depende de la temperatura, presión y de la naturaleza de los componentes. Reúne o combina todos los mecanismos internos de transferencia de masa.

**Tabla 2.10.** Difusividad

Valor	Referencia
$1.79 \times 10^{-7}, \text{m}^2/\text{s}$	Babu y Chaurasia, 2003  Reportado por Jalan y Srivastava en 1999
$10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$	Yang <i>et al.</i> , 1995
$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$	Çengel <i>et al.</i> , 2003

$\alpha$  = difusividad térmica; k=conductividad;  $\rho$ =densidad;  $C_p$  =capacidad calorífica

#### 2.4.6. Densidad

La densidad es una propiedad física de la materia que se define como la proporción de la masa de un objeto a su volumen. Es una magnitud intensiva, cuya unidad en el Sistema Internacional es el kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

De acuerdo a bibliografía investigada, se presenta la Tabla 2.11 que muestra valores de la densidad de la biomasa.

**Tabla 2.11** Densidad

$\rho_0 = 650 \text{ kg}/\text{m}^3$	Babu y Chaurasia, 2003
$\rho_0 = 682 \text{ kg}/\text{m}^3$	Sadhukhan <i>et al.</i> , 2007
$\rho_0 = 1100 \text{ kg}/\text{m}^3$	Yang <i>et al.</i> , 1995
$\rho_0 = 450 \text{ kg}/\text{m}^3$	Pyle y Zaror, 1983

## CAPÍTULO 3

### **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

#### **3.1. Hipótesis**

Es posible modelar la pirólisis de una partícula de biomasa, acoplando las ecuaciones de transferencia de calor y masa con la cinética química y partiendo de datos experimentales obtenidos a escala laboratorio.

#### **3.2. Objetivo Principal**

Desarrollar un programa de computadora, establecido a partir de la conservación de la materia y energía por ecuaciones diferenciales parciales, con el propósito de predecir perfiles de concentración y temperatura en dirección radial y través del tiempo en un proceso de pirólisis para una partícula de biomasa.



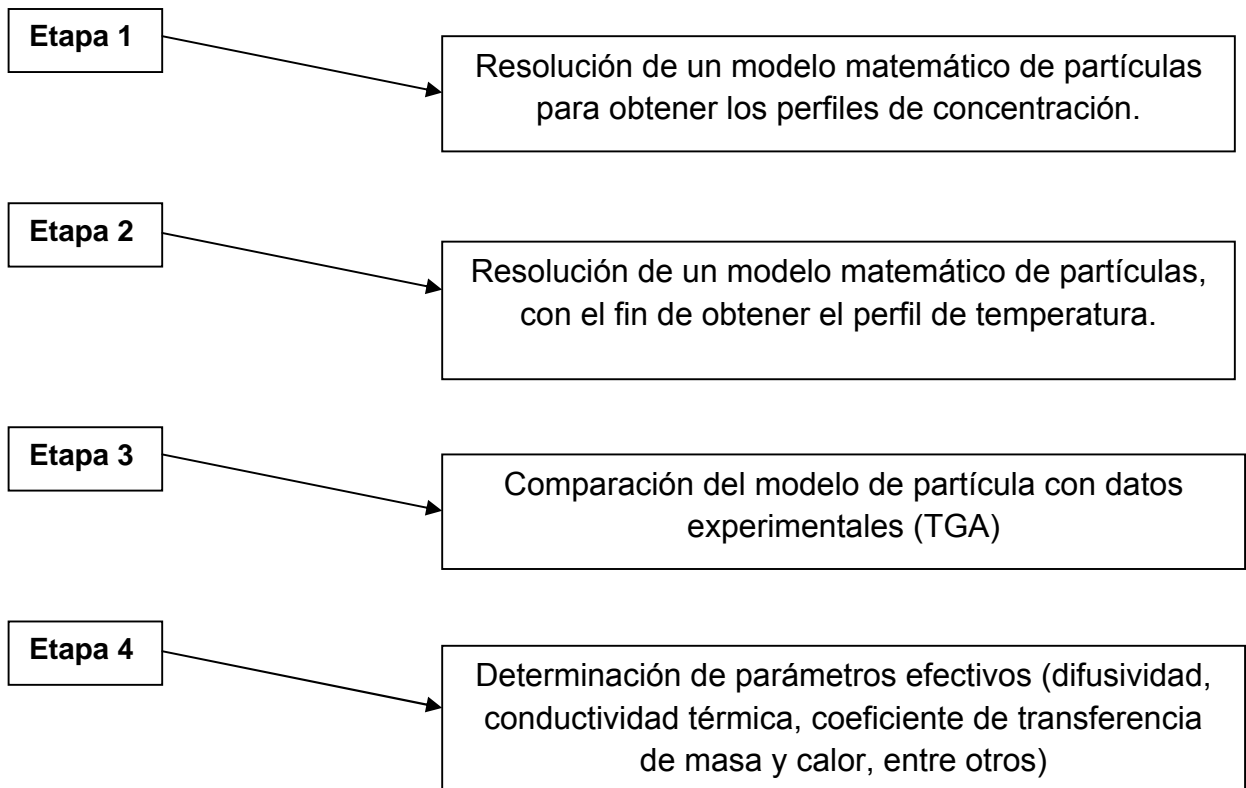
### 3.3 Objetivos Particulares

- Elaborar un programa para determinar el perfil de temperatura de una partícula de biomasa.
- Construir un programa para predecir el perfil de concentraciones de una partícula de cáscara de nuez sometida a un proceso de pirólisis.
- Comparar los resultados obtenidos de la simulación con datos experimentales a escala laboratorio.

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGÍA

La metodología utilizada en esta investigación incluye cuatro etapas, las cuales se describen paso a paso a lo largo de este capítulo:



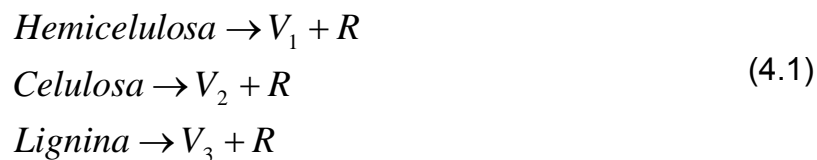
## 4.1 Ubicación

La investigación fue llevada a cabo dentro de las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

## 4.2 Modelo de partícula

### 4.2.1 Cinética de la pirólisis

Se investigaron diversos Modelos Cinéticos que describen de forma global las reacciones químicas que suceden en un proceso de pirólisis a partir de biomasa. En el presente trabajo se utiliza el propuesto por Miranda *et al.* (2004):



El modelo considera tres reacciones en paralelo que describen la descomposición de los principales componentes de la biomasa (Hemicelulosa, Celulosa y Lignina), los cuales se degradan independientemente. Asimismo se considera que entre los productos de las reacciones no hay interacción, destacando que se extraen rápidamente mediante un gas inerte (helio o nitrógeno).

Las ecuaciones de cinética química que representan este mecanismo de reacción son las siguientes:

$$\frac{d[Bio]}{dt} = a_1 \frac{d[He]}{dt} + a_2 \frac{d[Ce]}{dt} + a_3 \frac{d[Li]}{dt} \quad (4.2)$$

$$\frac{d[He]}{dt} = -k_1 [He]^{n_1} \quad (4.3)$$

$$\frac{d[Ce]}{dt} = -k_2 [Ce]^{n_2} \quad (4.4)$$

$$\frac{d[Li]}{dt} = -k_3 [He]^{n_3} \quad (4.5)$$

Donde  $a$  es el coeficiente de participación de cada componente de la muestra, [Bio] es la biomasa, [He] es la Hemicelulosa, [Ce] es la celulosa y [Li] es la lignina.

Para cada una de las reacciones se consideró un orden de reacción de primer orden, es decir  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ . La constante de rapidez  $k_i$  está en función de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = A_i \exp \left[ \frac{-E a_i}{RT} \right]$$

Donde  $i$  indica el número de reacción,  $k_i$  es la constante de rapidez de reacción,  $A_i$  es el factor pre-exponencial,  $E a_i$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  representa la temperatura.

Los parámetros cinéticos ( $k_i$ ,  $A_i$  y  $E_a$ ) fueron tomados de investigaciones sobre la pirólisis de la cáscara de nuez, llevadas a cabo previamente en la Facultad de Ciencias Químicas.

#### 4.2.2 Transferencia de calor

Además de las reacciones químicas se presentan fenómenos de transporte de calor y masa. Al calentar una partícula en una atmósfera inerte, el calor se transfiere desde la atmósfera a la superficie por medio de convección y/o radiación y luego hacia el interior de la partícula por conducción.

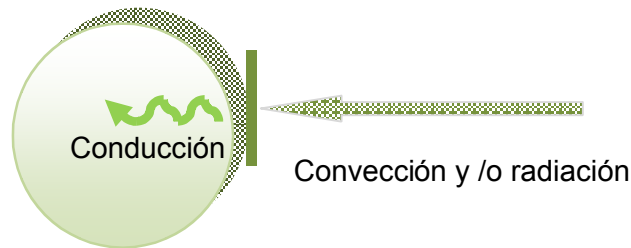


Figura 4.1. Transferencia de calor en partícula de biomasa

Con el propósito de plantear el balance de energía de este sistema para el caso del modelado de partícula, se partió de las ecuaciones generales de variación de energía térmica descritas en Bird *et al.* (2003), dando como resultado la siguiente ecuación que representa la transferencia el calor en la partícula:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T'}{\partial t'} \right) = k \left[ \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r'^2 \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) \right] + (-\Delta H) R(c', T') \quad (4.7)$$

↓
↓
↓

Energía térmica      Transferencia de calor por conducción      Calor neto de reacción

La rapidez de reacción está dada por:

$$R(c', T') = A_i e^{-(E_i/RT')} C_i' \quad (4.8)$$

Condiciones frontera:

$$r' = 0 \quad \frac{\partial T'}{\partial r'} = 0 \quad \text{Centro de partícula} \quad (4.9)$$


$$r' = R \quad -k \frac{\partial T'}{\partial r'} = h_p (T' - T_\infty) \quad \text{Superficie de partícula} \quad (4.10)$$


#### 4.2.3 Transferencia de masa

La transferencia de masa se produce por difusión principalmente, lo que es resultado de un gradiente de concentraciones. Debido a que la biomasa está constituida por hemicelulosa, celulosa y lignina, se realizaron tres balances de materia, uno por cada especie:

*Balance de materia general:*

$$\frac{\partial C'_i}{\partial t'} = D_e \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left[ r'^2 \left( \frac{\partial C'_i}{\partial r'} \right) \right] + R(c', T') \quad (4.11)$$

  
 Término de  
difusión

  
 Término de  
reacción

*Condiciones frontera:*  $r' = 0 \quad \frac{\partial C'_i}{\partial r'} = 0 \quad \text{Centro de partícula} \quad (4.12)$

$$r' = R \quad -D_e \frac{\partial C'_i}{\partial r'} = k_g (C'_i - C_{\infty}) \quad \text{Superficie de partícula} \quad (4.13)$$

sustituyendo la rapidez de reacción en la ecuación (4.11) por (4.8), el balance de materia resultante es:

$$\frac{\partial C'_i}{\partial t'} = D_e \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left[ r'^2 \left( \frac{\partial C'_i}{\partial r'} \right) \right] + A_i e^{-(E_i/RT')} C'_i \quad (4.14)$$

Balance de materia por especie:

*Hemicelulosa:*

$$\frac{\partial [He]'}{\partial t'} = D_{He} \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left[ r'^2 \left( \frac{\partial [He]'}{\partial r'} \right) \right] - A_{He} e^{-(E_{He}/RT')} [He]' \quad (4.15)$$

*Celulosa:*

$$\frac{\partial [Ce]'}{\partial t'} = D_{Ce} \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left[ r'^2 \left( \frac{\partial [Ce]'}{\partial r'} \right) \right] - A_{Ce} e^{-(E_{Ce}/RT')} [Ce]' \quad (4.16)$$

*Lignina:*

$$\frac{\partial [Li]'}{\partial t'} = D_{Li} \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left[ r'^2 \left( \frac{\partial [Li]'}{\partial r'} \right) \right] - A_{Li} e^{-(E_{Li}/RT')} [Li]' \quad (4.17)$$

#### 4.2.4 Ecuaciones adimensionales de los balances de materia y energía

Las ecuaciones que se plantearon anteriormente se utilizan en forma adimensional para lograr un modelado matemático versátil, más práctico y directo de resolver, asimismo permite entender cómo afectan diversos parámetros sobre una variable. En la mayoría de modelos adimensionados, el rango de las variables va desde 0 hasta 1.

Para adimensionalizar los balances de materia y energía se utilizan las siguientes variables adimensionales:

Concentración adimensional:

$$C = \frac{C' - C_\infty}{C_o - C_\infty} \quad (4.18)$$

Temperatura adimensional:

$$T = \frac{T' - T_\infty}{T_o - T_\infty} \quad (4.19)$$

Tiempo adimensional:

$$t = \frac{t'}{t_{\max}} \quad (4.20)$$

Radio adimensional:

$$r = \frac{r'}{R_p} \quad (4.21)$$

El adimensionamiento se realizó aplicando la regla de la cadena:

$$\frac{\partial C'}{\partial t'} = \frac{\partial C'}{\partial t} \cdot \left( \frac{\partial t}{\partial t'} \right) = \frac{1}{t_{\max}} \cdot \frac{\partial C'}{\partial t} \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial t}{\partial t'} = \frac{\partial (t'/t_{\max})}{\partial t'} = \frac{1}{t_{\max}} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial T'}{\partial t'} = \frac{\partial T'}{\partial t} \cdot \left( \frac{\partial t}{\partial t'} \right) = \frac{1}{t_{\max}} \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial r'} = \frac{\partial C'}{\partial r} \cdot \left( \frac{\partial r}{\partial r'} \right) = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{\partial C'}{\partial r} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial r'} = \frac{\partial (r'/R_p)}{\partial r'} = \frac{1}{R_p} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial T'}{\partial r'} = \frac{\partial T'}{\partial r} \cdot \left( \frac{\partial r}{\partial r'} \right) = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{\partial T'}{\partial r} \quad (4.27)$$



derivando la ecuación (4.18) y (4.19)

$$\begin{aligned} \partial C &= \frac{\partial C'}{C_o - C_\infty} \\ &\downarrow \\ \partial C' &= (C_o - C_\infty) \partial C \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \partial T &= \frac{\partial T'}{T_o - T_\infty} \\ &\downarrow \\ \partial T' &= (T_o - T_\infty) \partial T \end{aligned} \quad (4.29)$$

por lo tanto los balances de materia y energía en forma adimensional son:

Balance de materia:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{\frac{D_e \cdot t_{\max}}{R_p^2}}_{\text{"}\alpha\text{"}} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - \underbrace{\frac{A_i \cdot t_{\max}}{(C_o - C_\infty)}}_{\text{"}\beta\text{"}} \cdot e^{-E_i/R[T(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [C_i(C_o - C_\infty) + C_\infty] \quad (4.30)$$

para cada especie:

$$\text{Hemicelulosa:} \quad \frac{\partial C_{He}}{\partial t} = \alpha_{He} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C_{He}}{\partial r} \right] - \beta_{He} \cdot e^{-E_{He}/R[T(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [C_{He}(C_o - C_\infty) + C_\infty] \quad (4.31)$$

$$\text{Celulosa:} \quad \frac{\partial C_{Ce}}{\partial t} = \alpha_{Ce} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C_{Ce}}{\partial r} \right] - \beta_{Ce} \cdot e^{-E_{Ce}/R[T(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [C_{Ce}(C_o - C_\infty) + C_\infty] \quad (4.32)$$

$$\text{Lignina:} \quad \frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = \alpha_{Li} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C_{Li}}{\partial r} \right] - \beta_{Li} \cdot e^{-E_{Li}/R[T(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [C_{Li}(C_o - C_\infty) + C_\infty] \quad (4.33)$$

He = Hemicelulosa

Ce = Celulosa

Li = Lignina

Balance de energía

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{\frac{k \cdot t_{\max}}{Cp \cdot \rho \cdot R_p^2}}_{\alpha'} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \underbrace{\frac{(-\Delta H) \cdot t_{\max} \cdot A_i}{(T_o - T_{\infty}) Cp \cdot \rho}}_{\beta'} e^{-E_i/R[T(T_o - T_{\infty}) + T_{\infty}]} \cdot [C_i(C_o - C_{\infty}) + C_{\infty}]$$

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha' \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \beta'_{He} \cdot e^{-E_{He}/R[T(T_o - T_{\infty}) + T_{\infty}]} \cdot [C_{He}(C_o - C_{\infty}) + C_{\infty}] + \beta'_{Ce} \cdot e^{-E_{Ce}/R[T(T_o - T_{\infty}) + T_{\infty}]} \cdot [C_{Ce}(C_o - C_{\infty}) + C_{\infty}] + \beta'_{Li} \cdot e^{-E_{Li}/R[T(T_o - T_{\infty}) + T_{\infty}]} \cdot [C_{Li}(C_o - C_{\infty}) + C_{\infty}]}$$
 (4.34)

Las condiciones frontera también se escriben en forma adimensional:

en  $r = 0$   $\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial r} = 0$  (4.35)

en  $r = 1$   $-\left(\frac{dC_{He}}{dr}\right) = \frac{k_g R_p}{D_{He}} \cdot C_{He} \rightarrow \text{Bim}_{He}$  (4.36)

$$-\left(\frac{dC_{Ce}}{dr}\right) = \frac{k_g R_p}{D_{Ce}} \cdot C_{Ce} \rightarrow \text{Bim}_{Ce}$$
 (4.37)

$$-\left(\frac{dC_{Li}}{dr}\right) = \frac{k_g R_p}{D_{Li}} \cdot C_{Li} \rightarrow \text{Bim}_{Li}$$
 (4.38)

$$-\left(\frac{dT}{dr}\right) = \frac{h_p R_p}{k} \cdot T \rightarrow \text{Bi}$$
 (4.39)

Las ecuaciones (4.31- 4.39) representan los balances de materia y energía en términos de concentración, lo cual es lo más usual en este tipo de sistemas con reacción química, sin embargo este proceso en particular se basa en la pérdida de masa, por lo tanto los balances se transformaron a términos de masa de la biomasa para utilizar datos experimentales procedentes de un análisis termogravimétrico (TGA).

Balance de materia:

$$\text{Hemicelulosa: } \frac{dm_{He,j}}{dt} = \alpha_{He} \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i} m_{He,i} - \beta_{He} e^{-E_{He}/R[T_j(T_o-T_\infty)+T_\infty]} [m_{He,j} (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.40)$$

$$\text{Celulosa: } \frac{dm_{Ce,j}}{dt} = \alpha_{Ce} \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i} m_{Ce,i} - \beta_{Ce} e^{-E_{Ce}/R[T_j(T_o-T_\infty)+T_\infty]} [m_{Ce,j} (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.41)$$

$$\text{Lignina: } \frac{dm_{Li,j}}{dt} = \alpha_{Li} \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i} m_{Li,i} - \beta_{Li} e^{-E_{Li}/R[T_j(T_o-T_\infty)+T_\infty]} [m_{Li,j} (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.42)$$

Balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{dT_j}{dt} = & \alpha' \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i} T_i + \beta'_{He} e^{-E_{He}/R[T_j(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [m_{He,j} (m_o - m_\infty) + m_\infty] \\ & + \beta'_{Ce} e^{-E_{Ce}/R[T_j(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [m_{Ce,j} (m_o - m_\infty) + m_\infty] \\ & + \beta'_{Li} e^{-E_{Li}/R[T_j(T_o-T_\infty)+T_\infty]} \cdot [m_{Li,j} (m_o - m_\infty) + m_\infty] \end{aligned} \quad (4.43)$$

Condiciones Frontera (r = 1):

$$-\sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} m_{He,i} = Bim_{He} \cdot m_{He,j} \quad (4.44)$$

$$-\sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} m_{Ce,i} = Bim_{Ce} \cdot m_{Ce,j} \quad (4.45)$$

$$-\sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} m_{Ci} = Bim_{Li} \cdot m_{Li,j} \quad (4.46)$$

$$-\sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} T_i = BT(T_j) \quad (4.47)$$

Algunos de los grupos adimensionales se modifican:

$$\alpha' = \frac{t_{\max} \cdot k_e \cdot V}{R_p^2 \cdot m \cdot Cp} \quad (4.48)$$

$$\beta = \frac{t_{\max} \cdot A_K}{m_o - m_\infty} \quad (4.49)$$

$$\beta' = \frac{-\Delta H \cdot t_{\max} \cdot A_K \cdot V}{m \cdot Cp \cdot (T_o - T_\infty)} \quad (4.50)$$

#### 4.2.5 Método de solución

En la introducción se mencionaron los diferentes métodos que existen para resolver ecuaciones diferenciales parciales. El método utilizado para esta etapa del proyecto fue la técnica de colocación ortogonal.

La colocación ortogonal es un método de aproximación polinomial basado en la discretización de todo el dominio. Los nodos de aproximación están dados por las raíces de polinomios ortogonales (Jacobi, Legendre, Hermite, entre otros). De acuerdo a investigaciones previas es una técnica que representa una ventaja computacional, además de lograr buenos resultados.

Para el modelo de partícula se consideraron cuatro puntos internos de colocación.

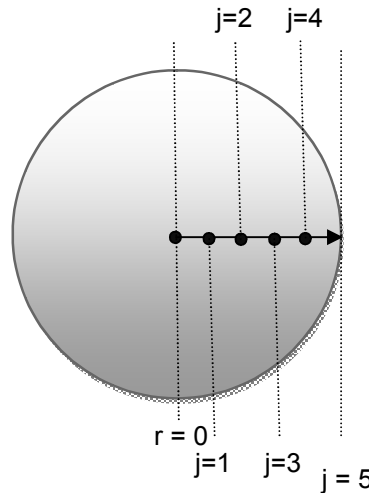


Figura 4.2. Puntos internos de colocación ortogonal para el modelo de partícula

Los balances de materia, energía así como las condiciones frontera se describen en notación de colocación ortogonal de la siguiente manera:

Balance de materia:

$$\text{Hemicelulosa: } \frac{dm_{He}}{dt} = \alpha_{He} \cdot \sum_{i=1}^5 B_{j,i} \cdot m_{He,i} - \beta_{He} \cdot e^{-\frac{E_{He}}{R[T_j \cdot (T_o - T_\infty) + T_\infty]}} \cdot [m_{He,j} \cdot (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.51)$$

$$\text{Celulosa: } \frac{dm_{Ce}}{dt} = \alpha_{Ce} \cdot \sum_{i=1}^5 B_{j,i} \cdot m_{Ce,i} - \beta_{Ce} \cdot e^{-\frac{E_{Ce}}{R[T_j \cdot (T_o - T_\infty) + T_\infty]}} \cdot [m_{Ce,j} \cdot (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.52)$$

$$\text{Lignina: } \frac{dm_{Li}}{dt} = \alpha_{Li} \cdot \sum_{i=1}^5 B_{j,i} \cdot m_{Li,i} - \beta_{Li} \cdot e^{-\frac{E_{Li}}{R[T_j \cdot (T_o - T_\infty) + T_\infty]}} \cdot [m_{Li,j} \cdot (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.53)$$

Balance de energía:

$$\frac{\partial T_j}{\partial t} = \alpha' \cdot \sum_{i=1}^5 B_{j,i} \cdot T_i + \beta'_{He} \cdot e^{-E_{He}/R[T_j \cdot (T_o - T_\infty) + T_\infty]} \cdot [m_{He,j} \cdot (m_o - m_\infty) + m_\infty] \quad (4.54)$$

$$+ \beta'_{Ce} \cdot e^{-E_{Ce}/R[T_j \cdot (T_o - T_\infty) + T_\infty]} \cdot [m_{Ce,j} \cdot (m_o - m_\infty) + m_\infty] + \beta'_{Li} \cdot e^{-E_{Li}/R[T_j \cdot (T_o - T_\infty) + T_\infty]} \cdot [m_{Li,j} \cdot (m_o - m_\infty) + m_\infty]$$

Condiciones frontera:

*Hemicelulosa:* 
$$- \sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} m_{He,i} = Bi_{m_{He}} \cdot m_{He,j} \quad (4.55)$$

*Celulosa:* 
$$- \sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} m_{Ce,i} = Bi_{m_{Ce}} \cdot m_{Ce,j} \quad (4.56)$$

*Lignina:* 
$$- \sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} m_{Li,i} = Bi_{m_{Li}} \cdot m_{Li,j} \quad (4.57)$$

*Energía:* 
$$- \sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} T_i = Bi \cdot T_j \quad (4.58)$$

En la tabla 4.1 se muestra el significado de cada uno de los parámetros que constituyen las ecuaciones anteriores.

Nombre	Símbolo	Descripción
Número de Biot de transferencia de calor	Bi	Número adimensional utilizado en cálculos de transmisión de calor en estado transitorio. Relación de la resistencia de transferencia de calor en el interior (conducción) y en la superficie de un cuerpo (convección).
Número de Biot de transferencia de masa	Bi <sub>m</sub>	Es una versión análoga del número de Biot.
Número adimensional de transferencia de masa	A	Involucra términos de transferencia de masa

Número adimensional de transferencia de calor	$\alpha'$	Involucra términos de transferencia de calor
Número adimensional de reacción de transferencia de masa	B	Involucra términos de reacción y masa
Número adimensional de reacción de transferencia de calor	$\beta'$	Involucra términos de reacción y calor

Tabla 4.1. Parámetros presentes en los balances de materia y energía.

Posteriormente se desarrolló un programa en FORTRAN 90 (lenguaje de programación), con el propósito de resolver las ecuaciones diferenciales parciales por el método de colocación ortogonal, discretizándolas y de este modo solucionando las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes mediante una subrutina de Runge-Kutta. La función de la simulación es la obtención de perfiles de concentración y temperatura con respecto al tiempo.

Asimismo se construyó un modelo de reactor para el proceso de pirólisis de cáscara de nuez, el cual es descrito como un apartado fuera de este trabajo (Anexo 1).

## **CAPÍTULO 5**

### **Resultados y discusión**

Se estudiaron principalmente los fenómenos de transporte de masa y calor que se presentan en el proceso de pirólisis a partir de cáscara de nuez. El desarrollo del modelo de partícula resultó ser el principal resultado de esta investigación, el cual describe por medio de ecuaciones diferenciales parciales y su resolución, los fenómenos presentes.

Las EDP que representan este sistema, fundamentadas en las leyes de conservación de masa y energía, se resolvieron aplicando la técnica de colocación ortogonal. Las ecuaciones diferenciales ordinarias obtenidas al discretizar las EDP (por CO) se resolvieron por el método de Runge-Kutta (5° y 6° orden). Con el propósito de resolver el sistema de ecuaciones resultante se elaboró un código en FORTRAN 90, el cual fue la herramienta computacional utilizada.

En seguida se muestran los resultados obtenidos de acuerdo a las etapas establecidas en el capítulo 4 de metodología.



### 5.1 Modelo de partícula: *Perfil de concentraciones y temperatura*

En la metodología se describieron las etapas del proyecto. En esta sección se muestran los resultados para la primera y segunda etapa, que consisten en obtener perfiles de concentración y temperatura para el modelo de partícula.

Con el objetivo de construir el programa para el modelo de partícula, se optó por resolver primeramente un modelo más simple de un reactor de lecho empacado establecido por Finlayson en 1971 (el modelo incluye balance de energía). Los resultados obtenidos mediante la simulación fueron congruentes y similares a los reportados por el autor, lo que significa que el método y programa estaban funcionando adecuadamente.

Luego de obtener resultados correctos con el primer programa desarrollado, éste se modificó, agregando un balance de materia. El perfil de concentración y temperatura respecto al tiempo se muestran en la figura 5.1:

$$\text{Balance de materia:} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \beta \cdot e^{\gamma - \gamma/T} \cdot (1 - C) \quad (5.1)$$

$$\text{Balance de energía:} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha' \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial CT}{\partial r} \right] + \beta' \cdot e^{\gamma - \gamma/T} \cdot (1 - C) \quad (5.2)$$

Condiciones frontera:  $r = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial r} = 0$  (5.3)

$r = 1 \quad -\left(\frac{dC}{dr}\right) = Bi_m \cdot (C - 1)$   
 $-\left(\frac{dT}{dr}\right) = Bi \cdot (T - 1)$  (5.4)

Donde  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\square$ ,  $Bi$ ,  $Bi_m$  son grupos adimensionales formados a partir de las ecuaciones en su forma adimensional y cuyos valores fueron tomados del artículo de Finlayson, 1971.

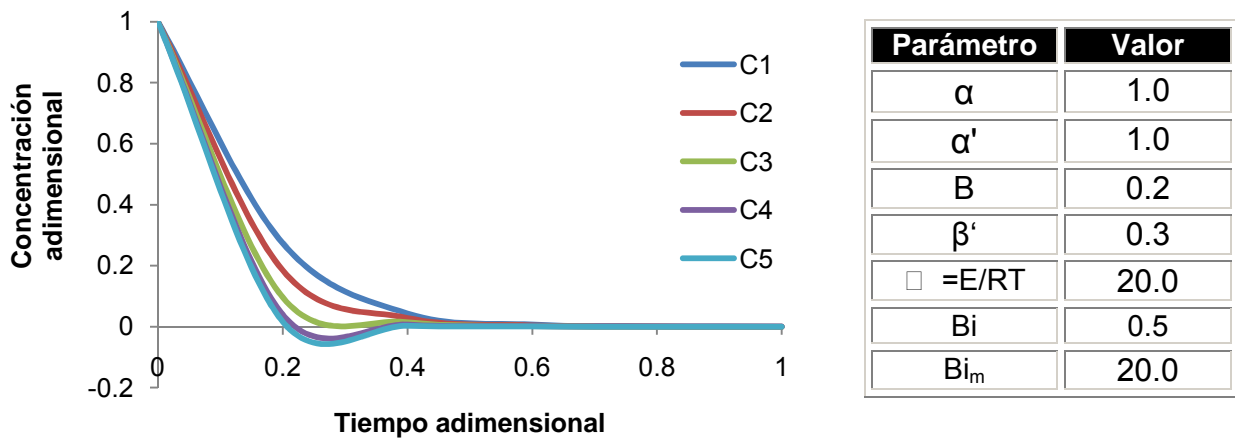


Figura 5.1. Gráfica Concentración vs. Tiempo (Modificación Finlayson, 1971)

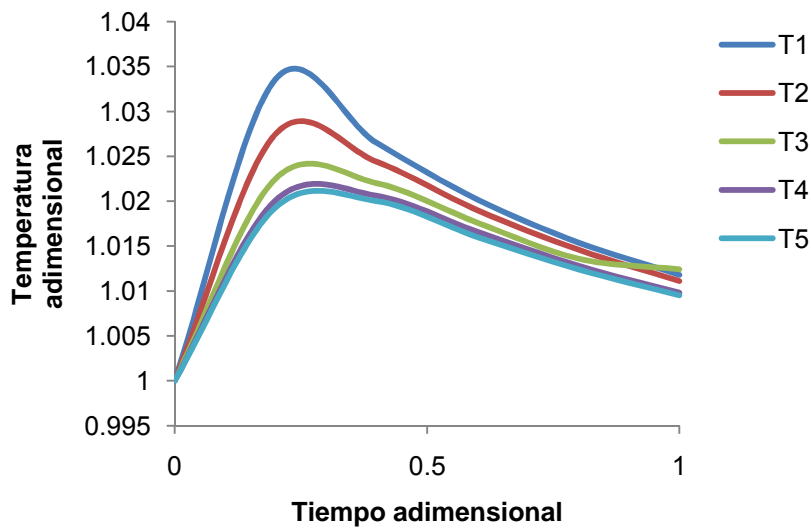


Figura 5.2. Gráfica Temperatura vs. Tiempo (Modificación Finlayson)

Después de demostrar que el programa conduce a resultados correctos, el paso posterior fue modificar las ecuaciones por las que nos representan el sistema en estudio de este proyecto, primeramente con un balance de materia.

*Balance de materia:*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] - \beta \cdot e^{-\frac{Ea}{R}[T(T_o - T_\infty) + T_\infty]} \cdot [C(C_o - C_\infty) + C_\infty] \quad (5.5)$$

*Balance de energía:*

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha' \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \beta' \cdot e^{-\frac{Ea}{R}[T(T_o - T_\infty) + T_\infty]} \cdot [C(C_o - C_\infty) + C_\infty] \quad (5.6)$$

*Condiciones frontera:*

$$\text{en } r = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (5.7)$$

$$\text{en } r = 1 \quad -\left(\frac{dC}{dr}\right) = \frac{k_g R_p}{D_e} \cdot C \quad \text{Bim} \quad (5.8)$$

$$-\left(\frac{dT}{dr}\right) = \frac{h_p R_p}{k} \cdot T \quad \text{Bi} \quad (5.9)$$

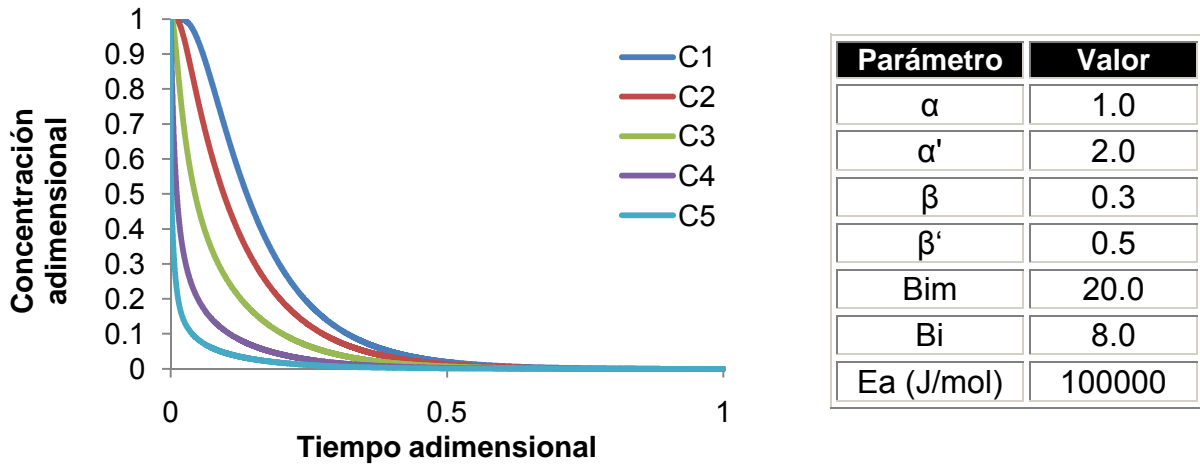


Figura 5.3. Gráfica Concentración vs. Tiempo (Primer modelo)

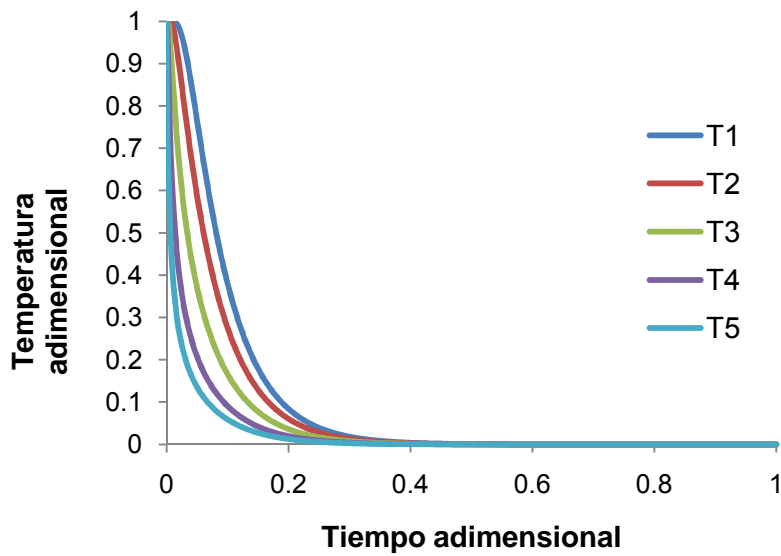


Figura 5.4. Gráfica Temperatura vs. Tiempo (Primer modelo)

Asimismo el valor de cada uno de los grupos adimensionales presentes en las ecuaciones fueron establecidos en base al artículo de Finlayson con algunas variaciones para observar la sensibilidad del programa ante estos parámetros.

## Validación del modelo de partícula

Finalmente se obtuvieron las ecuaciones (4.40) – (4.43) que constituyen el modelo de partícula para el proceso de pirólisis de cáscara de nuez. Como se mencionó en capítulos anteriores, el modelo se resolvió mediante el método de colocación ortogonal, considerando cuatro puntos internos. En total se resolvieron 16 ecuaciones diferenciales ordinarias (técnica de Runge-Kutta de 5° y 6° orden), las cuales incluyen tres balances de materia (hemicelulosa, celulosa y lignina) y uno de energía.

El programa se ejecutó modificando los parámetros ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $B_i$  y  $B_{im}$ ) presentes en los balances de materia y energía, con la finalidad de analizar cómo afectan en los resultados obtenidos y así determinar los valores que más nos aproximan a los datos experimentales.

Los datos experimentales que se utilizaron para la simulación fueron tomados de estudios previos llevados a cabo a escala laboratorio, en la Facultad de Ciencias Químicas.

<b>Cinética de reacción</b>			
<b>Parámetro</b>	<b>Hemicelulosa</b>	<b>Celulosa</b>	<b>Lignina</b>
<b>A (min<sup>-1</sup>)</b>	2.33E+09	4.89E+17	1.00E+01
<b>Ea (kJ/mol)</b>	100	210	28
<b>n</b>	1	1	1

Tabla 5.1. Parámetros cinéticos para la degradación térmica

Se consideró una partícula esférica con un radio de 0.005 m, con una composición de 10% de hemicelulosa, 30% de celulosa y 70% de lignina. Se tomó como temperatura inicial ( $T_0$ ) 240°C, puesto que es la temperatura aproximada en la cual se elimina la humedad de la muestra y comienza la descomposición térmica.

En seguida se muestran gráficas comparativas de los resultados obtenidos y los experimentales, así como la tabla de los valores establecidos para cada uno de los parámetros utilizados en las ecuaciones diferenciales parciales.

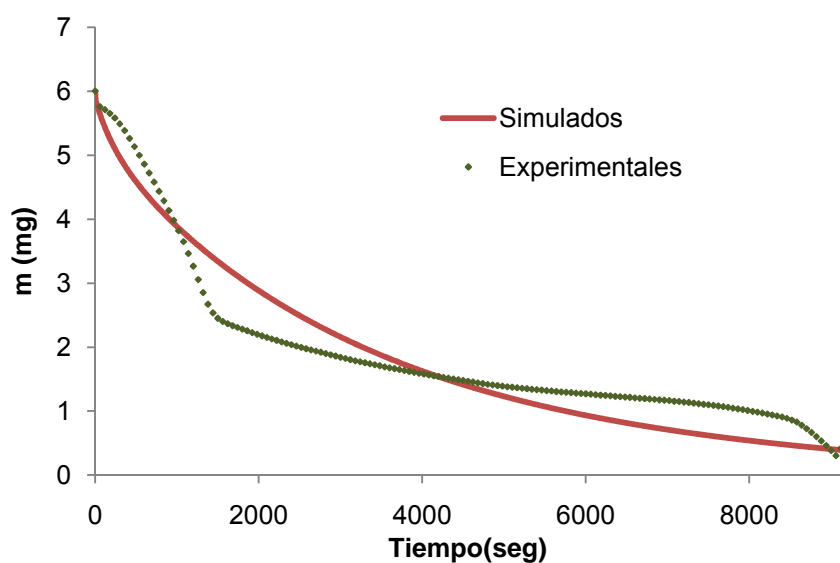


Figura 5.5. Gráfica Masa vs. Tiempo (5°C/min)

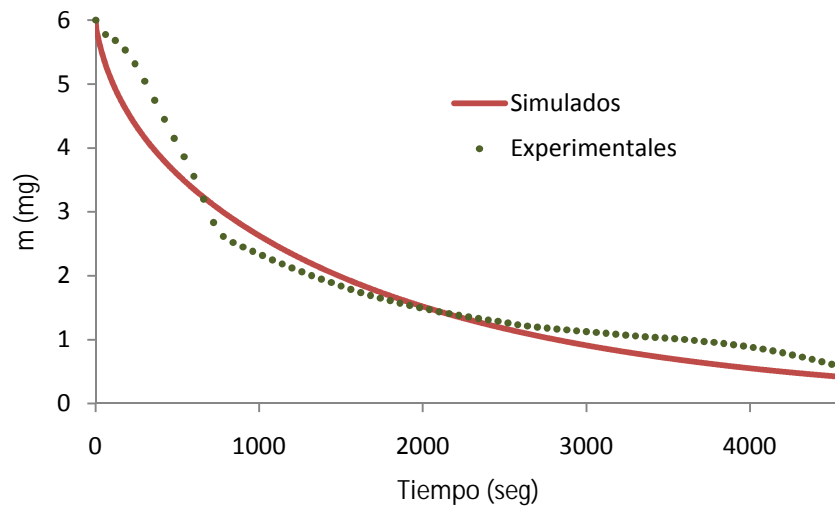


Figura 5.6. Gráfica Masa vs. Tiempo ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

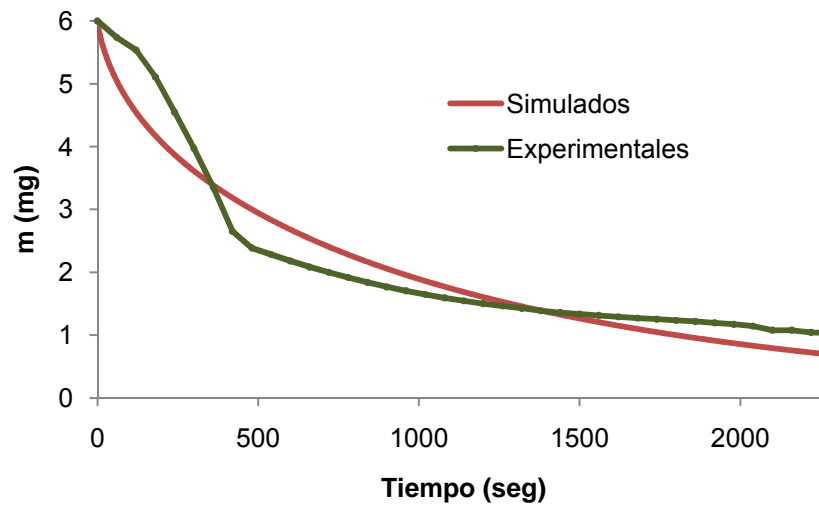


Figura 5.7. Gráfica Masa vs. Tiempo ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Rampa 5°C/min		Rampa 10°C/min		Rampa 20°C/min	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$\alpha_{He}$	0.3648	$\alpha_{He}$	0.66576	$\alpha_{He}$	0.66576
$\alpha_{Ce}$	0.0915648	$\alpha_{Ce}$	0.570912	$\alpha_{Ce}$	0.57
$\alpha_{Li}$	0.040128	$\alpha_{Li}$	0.0855456	$\alpha_{Li}$	0.13
$\beta_{He}$	5.9E+10	$\beta_{He}$	2.95E+10	$\beta_{He}$	1.48E+10
$\beta_{Ce}$	1.2E+19	$\beta_{Ce}$	6.19E+18	$\beta_{Ce}$	3.10E+18
$\beta_{Li}$	2.53E+02	$\beta_{Li}$	1.27E+02	$\beta_{Li}$	6.33E+01
$Bim_{He}$	62.05	$Bim_{He}$	62.3971	$Bim_{He}$	62
$Bim_{Ce}$	30.0796	$Bim_{Ce}$	30.3194	$Bim_{Ce}$	30
$Bim_{Li}$	10.0454	$Bim_{Li}$	10.67164	$Bim_{Li}$	5.5
$\alpha'$	16.035	$\alpha'$	15.563	$\alpha'$	15.84119
$\beta'_{He}$	-2.33E+06	$\beta'_{He}$	-1.17E+06	$\beta'_{He}$	-1.15E+06
$\beta'_{Ce}$	-3.9e+14	$\beta'_{Ce}$	-1.97e+14	$\beta'_{Ce}$	-1.92e+14
$\beta'_{Li}$	-7.26E-03	$\beta'_{Li}$	-3.66E-03	$\beta'_{Li}$	-3.57E-03
Bi	0.00111918	Bi	0.00057654	Bi	0.0005436

Tabla 5.2. Parámetros para la simulación.

La diferencia entre las figuras anteriores radica principalmente en el tiempo ( $t_{max}$ ) en el que se lleva a cabo la descomposición de la biomasa (rampa de calentamiento), asimismo a ciertos parámetros presentes en las EDP, que dependen de éste y otros factores como son la difusividad efectiva, la conductividad térmica, capacidad calorífica, entre otros.

Ahora bien, los valores de los parámetros utilizados para la simulación se presentan en la tabla 5.2. Se seleccionó la rampa de calentamiento de 10°C/min, puesto que nos da una mejor aproximación al comportamiento del sistema.



## Determinación de parámetros efectivos y propiedades

Para la determinación de parámetros se realizaron diversas pruebas, básicamente variando los parámetros y tomando como base, datos establecidos en investigaciones referentes a la pirólisis de biomasa.

Parámetro	Biomasa	Valor	Referencia
Conductividad térmica de la biomasa (W/mK)	Cáscara de nuez	0.33 – 0.35	Presente trabajo
	Madera	0.35	Gronli, 1996
	Biomasa	0.03-0.04	Kunuary y Blackshear, 1970
	Caucho	0.38	Yang <i>et al.</i> 1995
	Madera	0.21	Sadhukhan et al.,2008
Difusividad Efectiva (m <sup>2</sup> /s)	Cáscara de nuez	6.98x10 <sup>-10</sup> - 1.06x10 <sup>-9</sup>	Presente trabajo
	Madera	1.79x10 <sup>-7</sup>	Babu y Chaurasia, 2003
	Caucho	1x10 <sup>-9</sup>	Yang <i>et al.</i> 1995
Capacidad calorífica (KJ/kgK)	Cáscara de nuez	5.1 - 5.95	Presente trabajo
	Cáscara de nuez	0.152 - 5.96	Tesis JA
	Madera	1.50-2.51	Gronli, 1996
	Caucho	1.23	Yang <i>et al.</i> 1995
	Madera	1.67	Pyle y Zaror, 1983
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Cáscara de Nuez	650	Presente trabajo
	Madera	650	Babu y Chaurasia, 2003
	Madera	450 -550	Pyle y Zaror, 1983
	Madera	720	M. Al-Haddad <i>et al.</i> ,2010
Coeficiente de transferencia de masa (m/s)	Cáscara de nuez	4.81x 10 <sup>-7</sup> - 9.05 x 10 <sup>-5</sup>	Presente trabajo
	Cáscara de nuez	8.4	

Coeficiente de transferencia de calor ( $W/m^2K$ ) por convección			Presente trabajo
	Cáscara de nuez	6.8 - 8.1	Tesis JA
	Madera	8.4	Babu y Chaurasia, 2003
	Madera	8.4	Pyle y Zaror, 1983

Tabla 5.3. Parámetros efectivos y propiedades.

En la tabla 5.3 se puede ver a detalle la diferencia entre los resultados obtenidos y los reportados por diversos autores, cabe mencionar que algunos se tomaron como referencia para ajustar los demás parámetros.

La divergencia en estos datos se debe a los fenómenos estudiados (masa y/o calor), el modelo cinético utilizado, la biomasa tratada, las condiciones de operación, etc.

La desviación de los datos simulados con los experimentales se atribuye principalmente a que experimentalmente se llevan a cabo tres reacciones, una por cada componente, las cuales se desarrollan a diferentes temperaturas, es decir, se descompone primero un componente, en seguida otro y así sucesivamente. Al final del proceso se observan tres etapas, a diferencia del modelo matemático que considera que las tres reacciones comienzan simultáneamente, y es por eso que desde que inicia la pirólisis los datos presentan esta desviación al realizar el ajuste.

Se utilizó un factor de corrección para el número de Biot de 0.00453 (Anexo 2) para incluir el efecto tanto de la transferencia de convección y radiación, como las diferentes fases que están involucradas en el proceso. Cabe mencionar que para el cálculo de número de Biot, el valor del coeficiente de transferencia de calor considerado fue el reportado por Babu y Chaurasia (2003). Un valor muy similar se obtuvo en la tesis “Estudio del efecto de transferencia de calor en el proceso de pirólisis de biomasa” de la cual provienen los datos experimentales utilizados en el presente trabajo, mediante la correlación  $h = 0.322 \left( \frac{kg}{dp} \right) Pr^{1/3} Re^{0.5}$ . Este factor fue el mismo para las diferentes corridas que se hicieron.

La contribución de este trabajo es principalmente el estudio de la transferencia de masa, obteniendo coeficientes de transferencias de masa así como difusividad efectiva. En la tabla anterior observamos que los coeficientes de transferencia de masa varían entre  $4.81 \times 10^{-7}$  -  $9.05 \times 10^{-5}$  m/s, y los de difusividad efectiva entre  $6.98 \times 10^{-10}$  -  $1.06 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, los cuales son similares a los reportados en literatura, como se observa en la tabla anterior.

En el anexo 2 se muestran éstos y otros posibles resultados que de igual manera se consiguieron al variar los parámetros y se encuentran dentro del rango presentado en la tabla anterior.

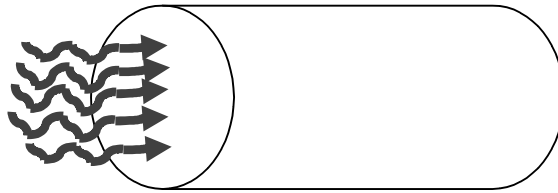
# Anexos

## 1. Modelo de reactor

El proceso de pirólisis de **cáscara de nuez** se llevó a cabo en un reactor tubular empacado colocado horizontalmente.

- **Transferencia de calor**

Siguiendo el mismo procedimiento que en el desarrollo del modelo de partícula, el balance de energía se planteó partiendo de las ecuaciones de Navier-Stokes, Bird *et al.* (2003):



$$\rho C_p \left( \frac{\partial T'}{\partial t'} + v_z \frac{\partial T'}{\partial z'} \right) = k_e \left[ \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) \right] \quad (1)$$

↓    ↓

Término    Transferencia de calor  
convectivo    por conducción

Figura 1. Transferencia de calor en el reactor de pirólisis.

La ecuación (1) describe cómo se transfiere el calor dentro del reactor:

- (a) Conducción partícula-partícula
- (b) Convección gas-partícula

El término de reacción no es incluido en este balance debido a que la reacción se lleva a cabo en la partícula. En el modelado de la partícula sí se tomo en cuenta para describir la transferencia de calor.

Condiciones frontera:


$$\begin{aligned}
 r = 0 \quad \frac{\partial T'}{\partial r'} &= 0 \\
 r = R \quad -\frac{\partial T'}{\partial r'} &= \frac{h_p}{K_e} (T' - T_\infty) \quad \forall Z
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

- **Transferencia de masa**


La transferencia de masa en el reactor se produce por difusión y convección. El balance de materia que describe lo que sucede en el reactor es representado por la ecuación (3):

*Balance de materia:*

$$\frac{\partial C'}{\partial t'} + v_z \frac{\partial C'}{\partial z'} = D_e \left[ \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial C'}{\partial r'} \right) \right]
 \tag{3}$$



Término  
convectivo



Transferencia de masa  
por difusión

Condiciones frontera:

$$r' = 0 \quad \frac{\partial C'}{\partial r'} = 0
 \tag{4}$$

$$r' = R \quad \frac{\partial C'}{\partial r'} = 0
 \tag{5}$$

- **Adimensionamiento de los balances de materia y energía**

Con la finalidad de adimensionalizar los balances de materia y energía se utilizaron las ecuaciones (4.18) – (4.21), además de la (6) descrita a continuación:

Longitud adimensional: 
$$z = \frac{z'}{L} \quad (6)$$

El procedimiento es el mismo que en el modelo de partícula, por lo tanto las ecuaciones para el balance de materia y energía, así como las condiciones frontera, son las siguientes:

Balance de materia: 
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \underbrace{\frac{D_e \cdot t_{\max}}{R_R^2}}_{\alpha_R} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \underbrace{\frac{v_z \cdot t_{\max}}{L}}_{\beta_R} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_R \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \beta_R \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (8)$$

Balance de energía: 
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{\frac{k_e \cdot t_{\max}}{\rho \cdot C_p \cdot R_R^2}}_{\alpha'_R} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \underbrace{\frac{v_z \cdot t_{\max}}{L}}_{\beta'_R} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (9)$$

Condiciones frontera:

en  $r = 0$  
$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

en  $r = 1$  
$$-\left( \frac{dT}{dr} \right) = \frac{h_p R_R}{k_e} \cdot T \quad \text{Biot}_R \quad (11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (12)$$

- **Método de solución**

Del mismo modo que en el modelo de partícula, el primer método probado para resolver las ecuaciones diferenciales parciales que representan los fenómenos de masa y calor en el reactor, fue el de colocación ortogonal en dos dimensiones ( $r, z$ ). Debido a que los resultados obtenidos mediante este método no lograron convergir, se optó por resolver las EDP por medio de la técnica de diferencias finitas.

- **Colocación ortogonal**

La técnica de colocación ortogonal en dos dimensiones se utiliza principalmente en el modelamiento dinámico de procesos tales como: cinética de reactores y fermentadores, transferencia de calor y/o masa en diversas geometrías, transporte de fluidos, etc., (Finlayson, 1980).

La figura 2 es una representación gráfica de los puntos internos de colocación ortogonal ( $N_R = N_Z = 3$ ).

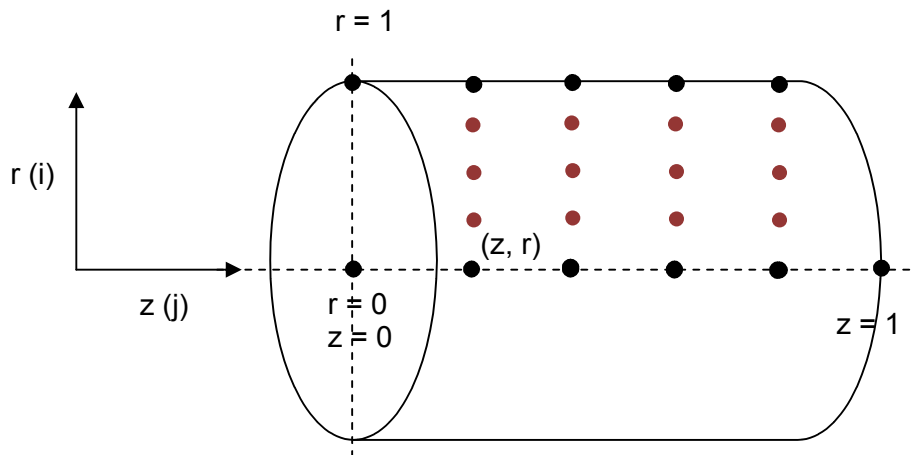


Figura 2. Representación gráfica de los puntos internos de colocación ortogonal en el reactor.

Balance de materia:

$$\frac{dC^{(J,I)}}{dt} = \alpha_R \cdot \sum_{k=1}^{NR+1} BR_{JK} \cdot C_{IK} - \beta_R \cdot \sum_{k=1}^{NZ+1} AR_{IK} \cdot C_{KJ} \quad (13)$$

Balance de energía:

$$\frac{dT^{(J,I)}}{dt} = \alpha'_R \cdot \sum_{k=1}^{NR+1} BR_{JK} \cdot T_{IK} - \beta'_R \cdot \sum_{k=1}^{NZ+1} AR_{IK} \cdot T_{KJ} \quad (14)$$

Condiciones frontera:

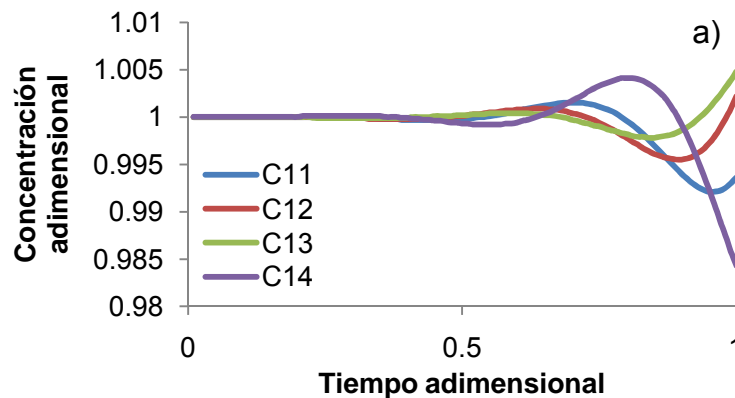
$$- \sum_{k=1}^{NR+1} AR_{IK} C_{KJ} = 0 \quad (15)$$

$$- \sum_{k=1}^{NR+1} AR_{IK} C_{KJ} = Biot_R \cdot T_{JI} \quad (16)$$

## Resultados

### Perfil de concentración

Inicialmente se construyó un programa para resolver el balance de materia representado por la ecuación (13). El perfil de concentraciones se muestra en la figura 3.





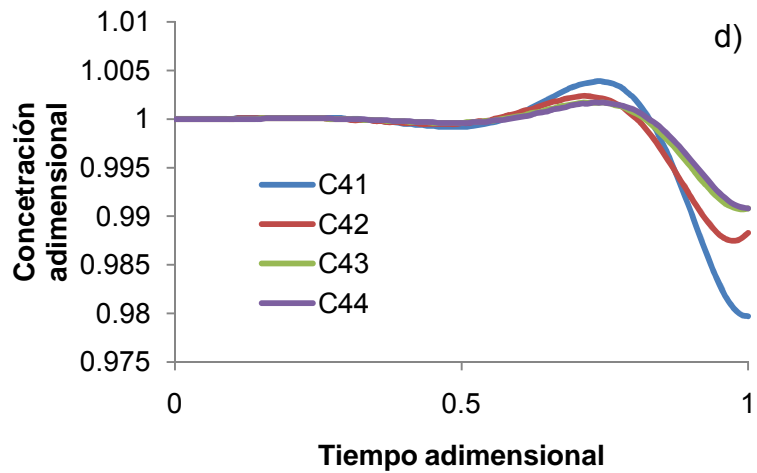
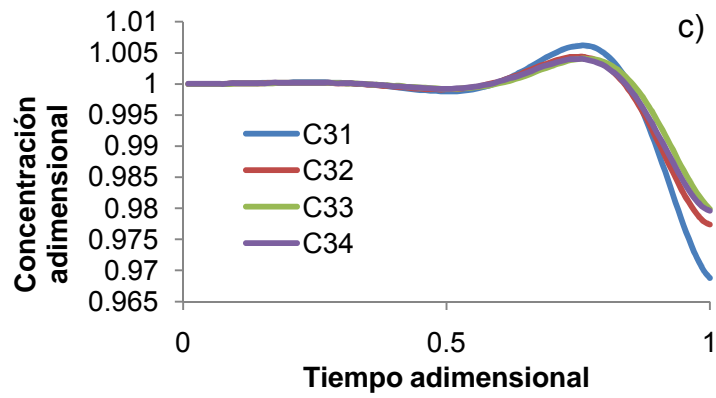
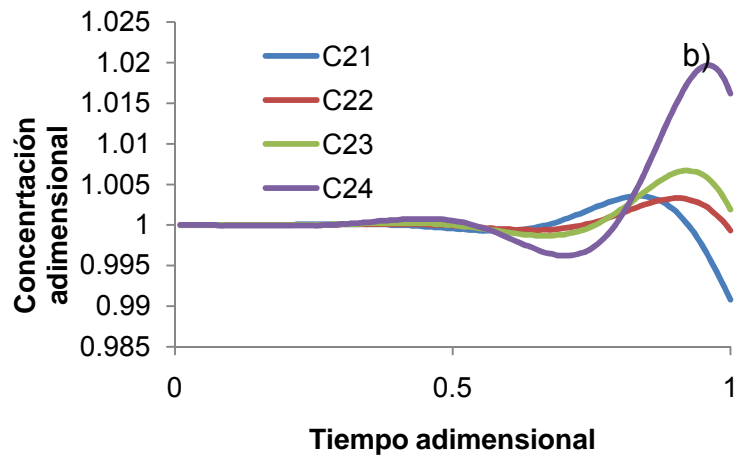


Figura 3. Gráfica Concentración vs. Tiempo (Modelo del reactor CO)

a)  $j = 1, i = 1, 4$ ; b)  $j = 2, i = 1, 4$ ; c)  $j = 3, i = 1, 4$ ; d)  $j = 3, i = 1, 4$

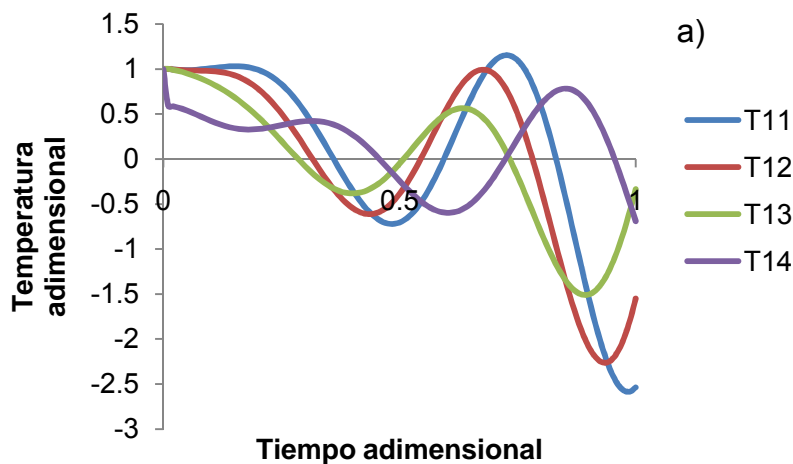
Balance de Materia	
Parámetro	Valor
$\alpha_R$	1.0
$\beta_R$	1.0

Tabla 1. Datos para la simulación del modelo del reactor (balance de materia)

Los valores de los parámetros  $\alpha_R$  y  $\beta_R$  se modificaron con la finalidad de analizar el sistema y observar si se conseguían resultados más congruentes, sin embargo éstos continuaron con la misma tendencia mostrada en la figura anterior.

### Perfil de temperatura

Los fenómenos considerados para el balance de energía son análogos a los del balance de materia, sin embargo difieren principalmente en las condiciones frontera. La figura 4 muestra el perfil de temperatura respecto al tiempo.



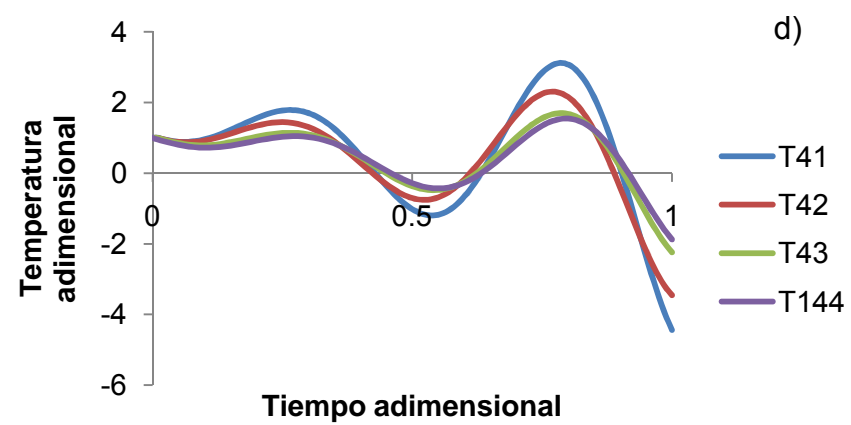
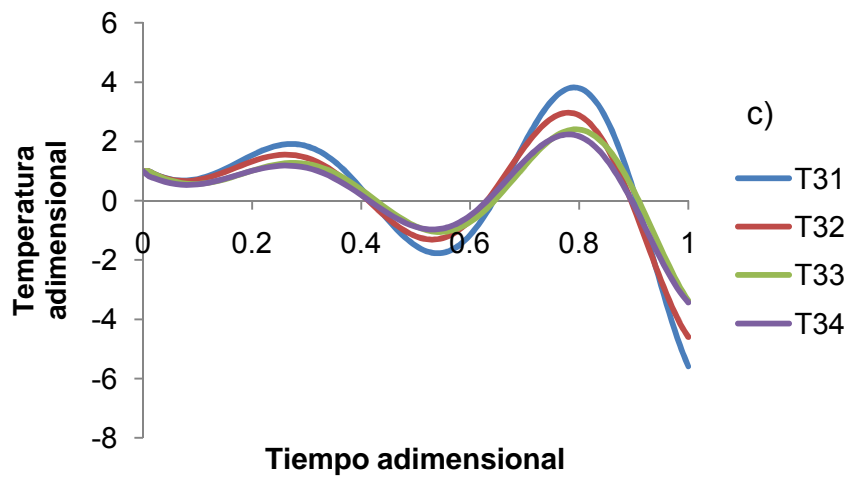
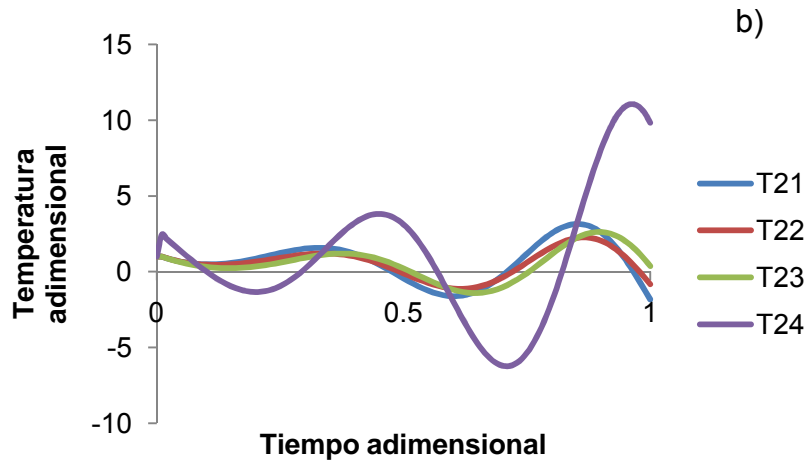


Figura 3. Gráfica Temperatura vs. Tiempo (Modelo del reactor CO)  
 a)  $j = 1, i = 1, 4$ ; b)  $j = 2, i = 1, 4$ ; c)  $j = 3, i = 1, 4$ ; d)  $j = 3, i = 1, 4$

Balance de Energía	
Parámetro	Valor
$\alpha'_R$	1.0
$\beta'_R$	1.2
Biot	0.8

Tabla 2. Datos para la simulación del modelo del reactor (balance de energía)

De igual forma que en el balance de materia se realizaron diversas corridas con el programa, modificando los parámetros de la tabla 2, no obstante los resultados obtenidos mostraron un comportamiento semejante a los de la figura 3. Por lo tanto el método de colocación ortogonal no es el adecuado para resolver este tipo sistema.

- **Diferencias Finitas**

La técnica de diferencias finitas en dos dimensiones es más compleja que el de colocación ortogonal, puesto que requiere de más puntos internos para lograr buenos resultados, por lo tanto se probó con mallas de diferentes tamaños.

La figura 4 es una representación gráfica de los puntos internos en el reactor para el método de diferencias finitas ( $N_R = 6$ ,  $N_Z = 4$ ).

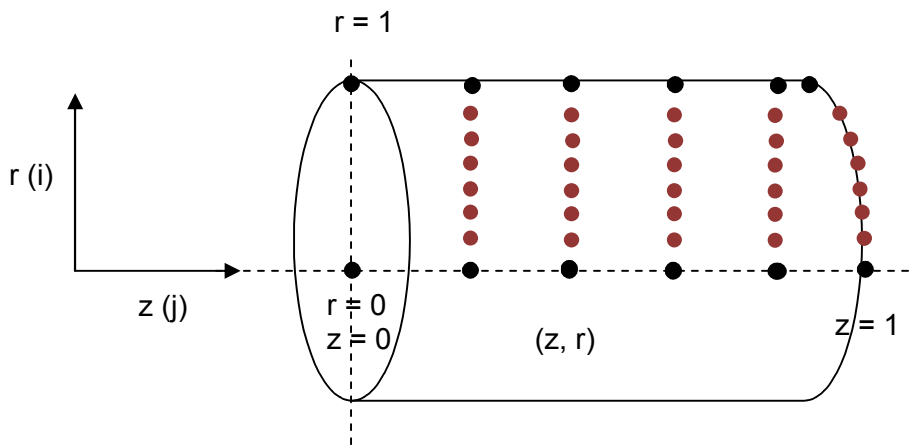


Figura 4. Representación gráfica de los puntos internos del reactor para el método de diferencias finitas

*Balance de materia:*

$$\frac{C_{i,j}^{n+1} - C_{i,j}^n}{\Delta t} = \alpha_R \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \left[ \frac{1}{r_j} \cdot (C_{i,j}^n - C_{i,j-1}^n) + (C_{i,j+1}^n - 2 \cdot C_{i,j}^n + C_{i,j-1}^n) \right] - \beta_R \cdot \frac{1}{\Delta z} (C_{i,j}^n - C_{i-1,j}^n) \quad (17)$$

*Balance de energía:*

$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \alpha'_R \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \left[ \frac{1}{r_j} \cdot (T_{i,j}^n - T_{i,j-1}^n) + (T_{i,j+1}^n - 2 \cdot T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n) \right] - \beta'_R \cdot \frac{1}{\Delta z} (T_{i,j}^n - T_{i-1,j}^n) \quad (18)$$

*Condiciones frontera:*

$$r = 0 \quad \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta r} = 0 \quad , \quad \frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta r} = 0 \quad (19)$$

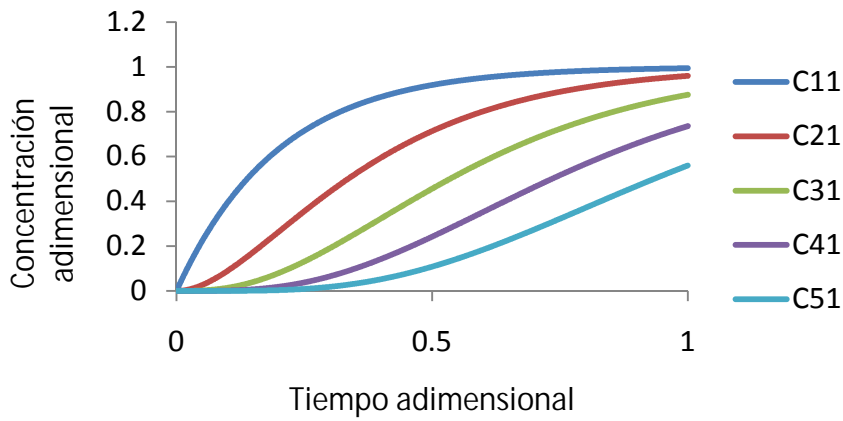
$$r = 1 \quad - \left( \frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta r} \right) = Biot_R \cdot T_{i,j} \quad (20)$$

Asimismo se llevo a cabo la simulación del proceso por el método de diferencias finitas, mediante el cual se obtienen el perfil de temperatura y concentración para dicho sistema.

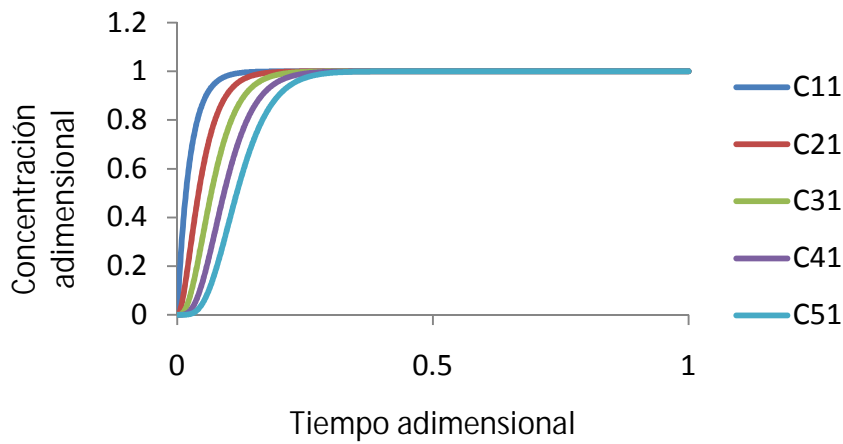
## **Resultados**

### Perfil de concentración

Se analizó el comportamiento del sistema en base a la variación de la concentración respecto al tiempo en dos dimensiones (r, z) del reactor.



Parámetro	Valor
$\alpha_R$	1.0
$\beta_R$	1.0



Parámetro	Valor
$\alpha_R$	8.0
$\beta_R$	1.0

Fig. 5 Perfil de concentración por el método de DF

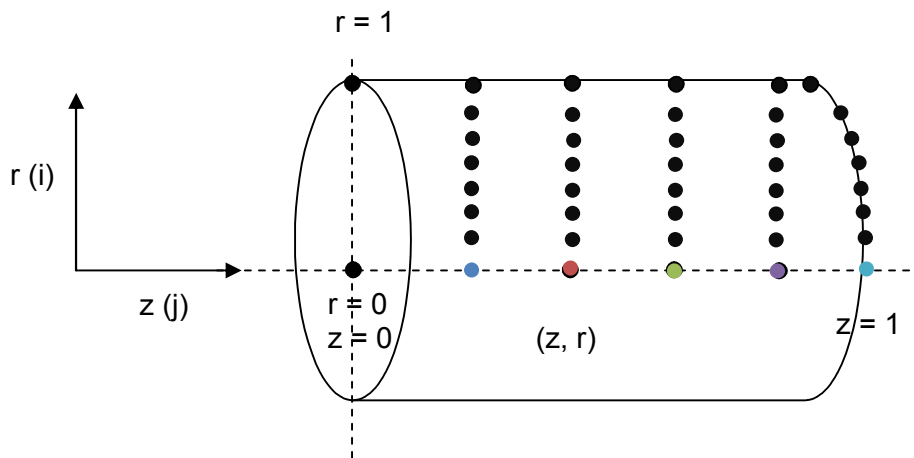


Fig. 6 Representación gráfica de los puntos internos en el reactor (Perfil de concentración)

En la figura 5 observamos que la concentración del fluido va en incremento conforme pasa el tiempo, asimismo notamos que disminuye al alejarse del centro del reactor (0,0), lo cual es congruente puesto que el fluido está ocupando el espacio en el reactor hasta cubrirlo y llegar a cierta concentración. El fenómeno que se aprecia es parecido a la ecuación del color.

### Perfil de temperatura

El objetivo de establecer un modelo matemático, y en particular la obtención del perfil de concentraciones y temperatura del sistema, es ventajoso, puesto que nos permite entender e incluso predecir el comportamiento del proceso al variar las condiciones de operación.

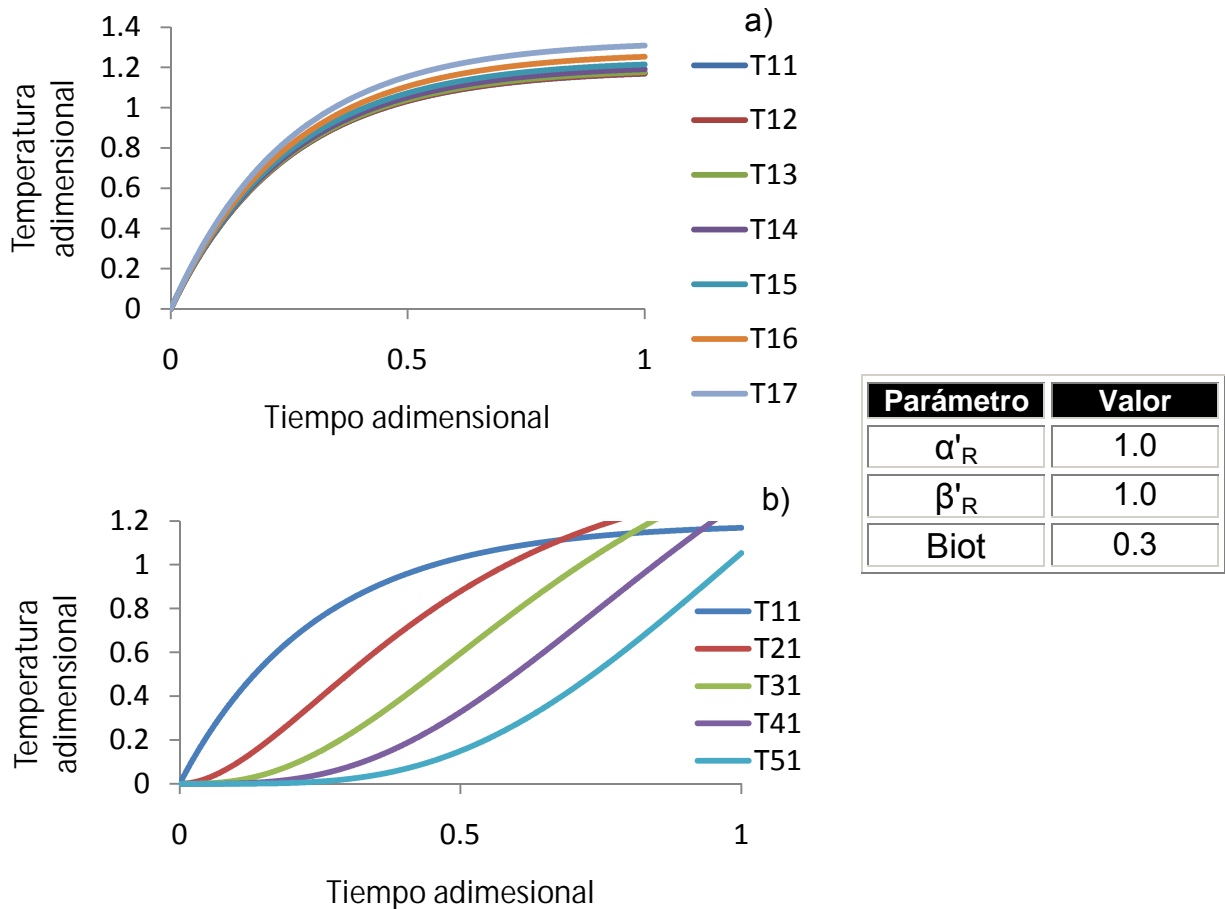


Fig. 7 Perfil de Temperatura por el método de DF a) dirección radial; b) dirección axial

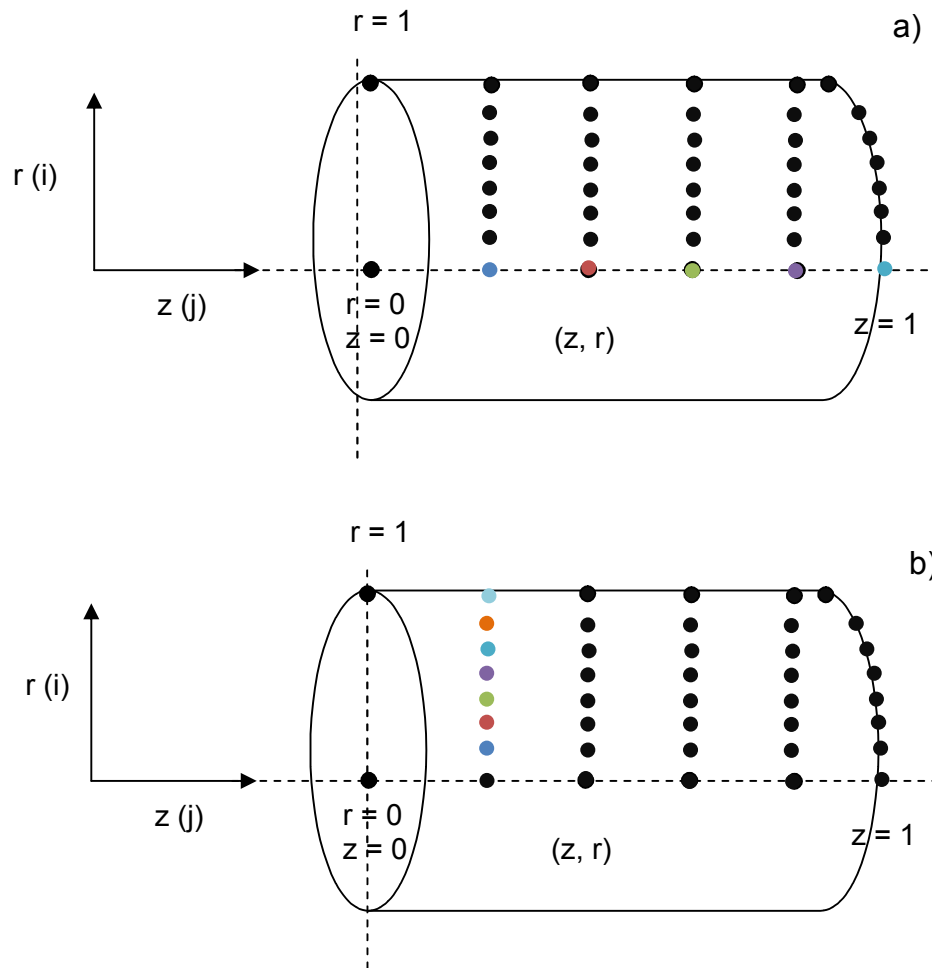


Fig. 8 Representación gráfica de los puntos internos en el reactor (Perfil de temperatura).

a) dirección axial; b) dirección radial

De acuerdo a las figuras 7 y 8 (b), la temperatura es mayor en las paredes del reactor, conforme se acerca al centro ésta disminuye como habría de esperarse, ya que se está aplicando calor desde las paredes.



## CAPÍTULO 6

### Conclusiones y recomendaciones

Se resolvió un modelo de partícula y del reactor mediante los métodos de colocación ortogonal y diferencias finitas, obteniendo los perfiles de concentración y temperatura en dirección axial y radial del reactor.

- **Modelo de partícula**
  - La principal conclusión de este estudio se refiere a la posibilidad de modelar la pirólisis de una partícula de biomasa, acoplando las ecuaciones de transferencia de calor y masa con la cinética química.
  - Los resultados simulados obtenidos mediante el modelo de partícula desarrollado en el presente trabajo se ajustaron a los datos experimentales (TGA) procedentes de estudios previos realizados en la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.
  - La contribución principal de este trabajo fue principalmente el estudio de la transferencia de masa obteniendo coeficientes de transferencia de masa, los cuales varían entre  $4.81 \times 10^{-7}$  -  $9.05 \times 10^{-5}$  m/s, y los de difusividad efectiva entre  $6.98 \times 10^{-10}$  -  $1.06 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, que son similares a los reportados en literatura (tabla 5.3).
  - Se utilizó un factor de corrección para el número de Biot de 0.00453 (Anexo 2) para incluir el efecto tanto de la transferencia de convección y radiación, como las diferentes fases que están involucradas en el proceso. Cabe

mencionar que para el cálculo de número de Biot, el valor del coeficiente de transferencia de calor considerado fue el reportado por Babu y Chaurasia (2003). Un valor muy similar se obtuvo en la tesis “Estudio del efecto de transferencia de calor en el proceso de pirólisis de biomasa” de la cual provienen los datos experimentales utilizados en el presente trabajo, mediante la correlación  $h = 0.322 \left( \frac{kg}{dp} \right) Pr^{1/3} Re^{0.5}$ . Este factor fue el mismo para las diferentes corridas que se hicieron.

- Los mecanismos de la pirólisis fueron simulados tomando tres reacciones en paralelo, de las cuales cada una representa los principales componentes de la biomasa, considerando primer orden de reacción (modelo propuesto por Miranda *et al.* 2004).
- Los balances de materia y energía constituyen la base para la formulación de modelos matemáticos que representen a un proceso. Son contabilidad de entradas y salidas de materiales y energía de un proceso o de una parte de este. Estos balances son una gran aportación ya que permiten el diseño de reactores (necesitamos conocer la cantidad del suministro y /o eliminación de calor) ,calcular costos del sistema, así como determinar la eficiencia del proceso y conocer el comportamiento del sistema a mayor escala.

- **Modelo de reactor**

- El modelo del reactor incluye fenómenos de transferencia de masa y calor.
- El método utilizado para resolverlo fue primeramente el de colocación ortogonal. Se modificaron las variables adimensionales presentes en los balances de materia y energía, además del espaciamiento entre los puntos, sin embargo no se logró convergencia en los resultados.
- Se optó por aplicar la técnica de diferencias finitas para la resolución de las EDP, logrando obtener resultados congruentes.

En el apartado de anexos se describe ampliamente tanto la metodología como los resultados obtenidos para el modelo del reactor.

### **Recomendaciones**

En el caso del modelo de partícula:

- Desarrollar el modelo de partícula, pero considerando las tres reacciones por separado, para observar qué tanto afecta en los resultados y si se logra un mejor ajuste a los datos experimentales.
- Continuar estudiando la transferencia de masa en el proceso de pirólisis, así como correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa y calor.
- Asimismo desarrollar un modelo heterogéneo y de este modo extender la presente investigación.

Se recomienda continuar analizando el modelo del reactor y determinar los parámetros adecuados para lograr una buena aproximación a datos experimentales, así como ensamblar ambos modelos y demostrar si se consiguen resultados congruentes.

## Referencias

- **Acevedo, J., Garza V. y López E.** *Modeling and Simulation of Coal and Petcoke Gasification in a Co-current flow reactor*, Elsevier B.V., (2005).
- **Anup Kumar Sadhukhan, Parthapratim Gupta, Ranajit Kumar Saha.** (2008). Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass. Science Direct, 183–192.
- **Babu, B.V., y Chaurasia A.S.** *Convective and Radiative Heat Transfer in Pyrolysis of a Biomass Particle*. A.S. Energy Convers. Mgmt. 44, 2135, (2003).
- **Babu, B.V., y Chaurasia A.S.**, Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects. Energy Convers.Mgmt., 2251-2275 (2003).
- **Babu, B.V., y Chaurasia A.S.** *Parametric Study of Thermal and Thermodynamic Properties on Pyrolysis of Biomass in Thermally Thick Regime*, A.S. Energy Convers.Mgmt. 45 (2004), 53-72.
- **Babu, B.V. y Chaurasia A.S.** *Pyrolysis of Biomass: Improved Models for Simultaneous Kinetics and Transport of Heat, Mass and Momentum*, A.S. Energy Convers. Mgmt. 45(2004), 1297-1327.
- **Biagini E., Barontini F. and Tognotti L.** *Devolution of Biomass Fuels and Biomass components Studied by TG/FTIR Technique* .Ing.Eng.Chem.Res 45 (2006), 4486-4493.
- R.B.Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. *Fenómenos de Transporte*
- **Bradbury A.G.W, Sakai Y, Shafizadeh F.** *A kinetic model for pyrolysis of Cellulose*. Journal of Applied Polymer Science 23 (1979), 3271-3280.
- **Branca and Di Blasi.** *Global Kinetics of Wood Char Devolatilization and Combustion*. Energy & Fuels 17 (2003), 1609-1615.

- **Cengel Yanus A.** *Transferencia de Calor*, Segunda edición, Mc. Graw Hill. Impresión 2004.
- **Demirbas A.** *Analysis of Liquid Products from Biomass via Flash Pyrolysis*. Energy Sources, Vol.24, pp 337–345, Turkey 2002.
- **Eckert and Drake** (1959). *Heat and Mass Transfer*. McGraw-Hill. ISBN 0891165533.
- **Eliseo Ranzi et al.** *Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis*. Energy and Fuels 22, no. 6 (Noviembre 19, 2008): 4292-4300.
- **Fan L.S**, Miyanami K, Chen TY, Walawender WP. *A mathematical model for pyrolysis of a solid particle-effects of the lewis number*. Canadian Journal of Chemical Engineering 55 (1977), 47-53.
- **Finlayson, B. A.** (1980). *Nonlinear analysis in chemical engineering*. Washington: McGraw-Hill.
- **Finlayson, B. A.** *Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation*. Chemical Engineering Science,(1971) 1081-1091.
- **Gómez C.J.** *Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: improved modeling on pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 67 (2003), 165-190.
- **Grønli, M. G.** *Mathematical Model for Wood Pyrolysis Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions*. Energy and Fuels (2000) 791-800.
- **Gronli,M.G.**, *A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass*, PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology(1996).
- **Jalan R.K**, Srivastava V.K, *Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet kinetic and heat transfer effects*. Energy Conversion and Management 40 (1999), 467-494.

- **J.P. Holman** (2002). *Heat Transfer* (9th ed.). McGraw-Hill. ISBN 0070296391.
- **Kessinee Unapumnuk**, Mingming Lu, y Tim C. Keener, *Carbon Distribution from the Pyrolysis of Tire-Derived Fuels*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, no. 26 (Diciembre 1, 2006): 8757-8764.
- **Koufopoulos C.A**, Papayannakos N, Maschio G, Luchéis A, Modelling of the pyrolysis of biomass particles. *Studies on kinetics thermal and heat transfer effects*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69 (1991), 907-915.
- **Manyá J.**, E. Velo, L. Puigjaner. *Kinetics of Biomass Pyrolysis: a reformulated Three Parallel Reactions Model*. *Ind. Eng. Chem. Res.*:42, 434-441 (2003).
- **M. Linton**, K. L. Sutherland, *Chem. Eng. Sci.* 12 (1960) 211-229
- **Miyamoto K**, Fan L.S, Fan L.T, Walawender W.P. *A mathematical model for pyrolysis of a Solid particle-effect of the heat of reaction*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 55 (1977), 317-325.
- **Mohan Dinesh**, Pittman Charles U and Steele P.H. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. *Energy and Fuels* 2(2006) 848-889.
- **Perez Garcia Manuel**. *The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition*. *Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions*, Junio 2008, Universidad del Estado de Washington.
- **Pyle D.L**, Zaror C.A, *Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids*. *Chemical Engineering Science* 39 (1984), 147-158.
- SAGARPA. Extraído el 15 de Septiembre del 2010 desde: [www.sagarpa.gob.mx/](http://www.sagarpa.gob.mx/).
- **Sascha R. A.** Kersten *et al.* *Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 1: Literature Review and Model Simulations*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, no. 23 (Noviembre 1, 2005): 8773-8785.

- **Shafizadeh F**, Chin, Thermal deterioration of wood, ACS Symposium Series 43 (1977) 5781.
- **Soltes E.J**, Elder, T. *Pyrolysis. In organic chemicals from Biomass.* Goldstein I.S., Ed.;CRC Press: Boca Raton,FI,(1981) 63-95.
- **Teng H.**, Hung-Chi Lin, and Jui-An Ho. *Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis.* Ind. Eng. Chem. Res 36 (1997), 3974 – 3977.
- **Wakao N. y Kaguei S.** *Heat and Mass Transfer in Packed Beds, Gordon and Breach.* Science Publishers, Yokohama National University, Japan, Inc., Capítulos 4, 5, 6 y 8, pp.
- **W. E. Ranz**, J. D. Marshal, Chem. Eng. Prog. 48 (1952) 173-180
- **Yang J**, Tanguy P.A, Roy C, *Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle.* Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 12, pp. 1909-1922, (1995)



# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

I.Q. Judith Abigail Rodríguez Díaz

Tesis de Maestría

MODELO MATEMÁTICO DE UNA PARTÍCULA DE BIOMASA PARA EL PROCESO DE PIRÓLISIS

Tesis para obtención del título de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Campo de Estudio

Pirólisis de Residuos Biomásicos y Modelado

Biografía

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 28 de Octubre de 1986. Mexicano, Graduado de Ingeniería Química en Diciembre del 2007.

Estudios

Ingeniería Química en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma Nuevo León.