

**DISEÑO Y PUESTA EN MARCHA DEL MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO A  
ESCALA LABORATORIO PARA PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE  
BIOMASA MEDIANTE PIRÓLISIS**

**MARIA FERNANDA CALDERÓN  
ASTRID LORENA TORRES ALBARRACÍN**

**CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA 2012**

**DISEÑO Y PUESTA EN MARCHA DEL MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO A  
ESCALA LABORATORIO PARA PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE  
BIOMASA MEDIANTE PIRÓLISIS**

**MARIA FERNANDA CALDERÓN  
ASTRID LORENA TORRES ALBARRACÍN**

**Monografía para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director  
MARIA PAOLA MARADEI G.  
INGENIERA QUÍMICA, Ph.D.**

**CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA 2012**



## AGRADECIMIENTOS

A la Doctora **MARIA PAOLA MARADEI GARCÍA**, directora del proyecto por su ayuda, enseñanza, apoyo, asesoría, y gran dedicación durante el desarrollo del mismo.

A la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**, por la formación profesional y personal brindada, y por permitirnos emplear las instalaciones y el talento humano durante la ejecución del proyecto.

A **INDUSTRIAS ACUÑA LTDA**, por la calidad del servicio prestado en cuanto a la elaboración e instalación de las unidades operacionales diseñadas.

Al Ingeniero **GUILLERMO ACERO**, responsable de los laboratorios de especialización de la Escuela de Ingeniería Química por su orientación, apoyo y colaboración.

A **NATHALIA BEDOYA CARVAJAL**, por su ayuda incondicional y oportuna en el desarrollo de las pruebas experimentales y análisis de las mismas.

A los señores **EDUARDO CARREÑO** y **WILSON CARREÑO**, técnicos del laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química por su asesoría, disposición y paciencia.

A nuestros profesores quienes durante el transcurso de nuestra carrera se esforzaron por brindarnos una educación íntegra y responsable.

## DEDICATORIA

*A Dios, por ser nuestro más grande motor y darnos la fortaleza para culminar esta etapa de nuestras vidas.*

*A nuestros padres, hermanos y familiares que nos apoyaron incondicionalmente en cada una de las decisiones tomadas y con sus consejos, amor y dedicación hicieron posible la ejecución de este proyecto.*

*A nuestros amigos por su ayuda desinteresada y oportuna, por las vivencias compartidas y por la sincera amistad ofrecida durante todo este tiempo.*

*A nuestros docentes por tantos conocimientos dados en este proceso de formación, así como a esta institución por permitirnos crecer tanto intelectual como personalmente.*

*Y a todas aquellas personas que de una u otra manera hicieron posible la culminación de esta etapa y de este proyecto.*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	14
<b>2. METODOLOGÍA</b> .....	22
<b>2.1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO DE SISTEMAS DE PIRÓLISIS</b> .....	22
<b>2.2 DISEÑO Y MONTAJE DE LA UNIDAD PILOTO</b> .....	23
2.2.1 Alimentación de gas inerte (1) .....	23
2.2.2 Reacción de Pirólisis (2) .....	24
2.2.3 Enfriamiento de los gases de pirólisis (3).....	24
2.2.4 Condensación del biocombustible (4) .....	25
2.2.5 Recolección de los gases (5) .....	26
<b>2.3 PUESTA EN MARCHA DE LA UNIDAD PILOTO</b> .....	26
2.3.1 Desarrollo de protocolos de carga, prueba de fugas, arranque y parada del reactor.....	26
2.3.2 Realización de pruebas experimentales .....	26
2.3.3 Verificación de la reproducibilidad del sistema .....	27
2.3.4 Verificación del balance de masa del sistema .....	28
<b>2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES DE REACCIÓN</b> .....	28
2.4.1 Caracterización del bagazo de caña de azúcar .....	28
2.4.2 Caracterización del bio-oil.....	29

2.4.3 Caracterización de los gases .....	30
2.4.4 Caracterización de los sólidos .....	30
<b>3. RESULTADOS .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA INFLUENCIA DE CIERTAS VARIABLES DE OPERACIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO DE BIO-OIL .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4 CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL .....</b>	<b>36</b>
3.5.1 Poder calorífico .....	36
3.5.2 pH del bio-oil .....	36
3.5.3 Densidad del bio-oil .....	37
3.5.4 Análisis cromatográfico del bio-oil.....	37
<b>3.6 CARACTERIZACIÓN DE GASES.....</b>	<b>38</b>
<b>3.7 CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS .....</b>	<b>39</b>
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>40</b>
<b>5. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>42</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Composición del Bio-Oil .....	18
<b>Tabla 2.</b> Propiedades Bio-Oil.....	18
<b>Tabla 3.</b> Propiedades típicas del Bio-Oil comparado con el combustible Diesel ...	19
<b>Tabla 4.</b> Tipos de pirólisis .....	20
<b>Tabla 5.</b> Características de diferentes reactores de pirólisis usados con biomasa residual .....	20
<b>Tabla 6.</b> Cantidades de bio-oil obtenidos según condiciones de operación utilizadas .....	21
<b>Tabla 7.</b> Rendimientos obtenidos para diferentes efluentes de pirólisis de biomasa residual .....	21
<b>Tabla 8.</b> Pruebas de reproducibilidad realizadas bajo condiciones de presión, temperatura, sistema de condensación y tamaño de partícula constantes.....	31
<b>Tabla 9.</b> Intervalos de confianza del 95% de las pruebas de reproducibilidad .....	32
<b>Tabla 10.</b> Balance da masa de las pruebas de reproducibilidad .....	32
<b>Tabla 11.</b> Variación de rendimientos de bio-oil, cenizas y gas de pirólisis con el sistema de enfriamiento a temperatura, presión y tamaño de partícula constante	35
<b>Tabla 12.</b> Análisis próximo y último de bagazo de caña .....	35
<b>Tabla 13.</b> Propiedades fisicoquímicas del bio-oil.....	36
<b>Tabla 14.</b> Composición química del bio-oil .....	37

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Metodología desarrollada.....	22
<b>Figura 2.</b> Principales etapas del proceso .....	23
<b>Figura 3.</b> Variación de rendimiento de bio-oil, cenizas y gas de pirólisis con la presión de operación, a temperatura, tamaño de partícula y sistema de enfriamiento constantes.....	33
<b>Figura 4.</b> Variación de rendimientos de bio-oil, biochar y gas de pirólisis con el tamaño de partícula, a temperatura, presión y sistema de enfriamiento constante .....	34

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>ANEXO A.</b> Diseño intercambiador de calor .....	46
<b>ANEXO B.</b> Cálculo del número de vueltas en las trampas de enfriamiento .....	51
<b>ANEXO C.</b> Manual piloto .....	52
<b>ANEXO D.</b> Curva de calibración flujos de entrada y salida .....	67
<b>ANEXO E.</b> Protocolo cálculo de poder calorífico .....	68
<b>ANEXO F.</b> Cromatografía extractiva y de capa fina del bio-oil .....	69
<b>ANEXO G.</b> Protocolo análisis próximo del bagazo de caña por ATG .....	70
<b>ANEXO H.</b> Espectro de masa de la fracción de bio-oil soluble en diclorometano .	72
<b>ANEXO I.</b> Espectro de masa de la fracción de bio-oil soluble en acetato de etilo .	73
<b>ANEXO J.</b> Espectro de masa de la fracción de bio-oil soluble en metanol.....	75
<b>ANEXO K.</b> Variación de cantidad de gas producido ante el aumento de la temperatura de operación .....	76
<b>ANEXO L.</b> Análisis de cromatografía GC/SM de gases de reacción .....	77
<b>ANEXO M.</b> Análisis próximo del biochar por ATG .....	78
<b>ANEXO N.</b> Análisis microscopía electrónica FEG-SEM.....	79
<b>ANEXO O.</b> Análisis microscopía óptica de bagazo y biochar .....	80

## RESUMEN

**TÍTULO:** DISEÑO Y PUESTA EN MARCHA DEL MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO A ESCALA LABORATORIO PARA PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE BIOMASA MEDIANTE PIRÓLISIS.\*

**AUTOR:** Maria Fernanda Calderón y Astrid Lorena Torres Albarracín.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Biooil, Cromatografía, Reproducibilidad, Biocombustibles

### CONTENIDO:

El objetivo de este estudio fue el diseño, montaje y puesta en marcha de una unidad piloto a escala laboratorio para producción de bio-oil a partir de bagazo de caña, garantizando la reproducibilidad de las pruebas realizadas bajo las mejores condiciones de operación halladas. Las principales etapas del proceso fueron: la zona de alimentación de gas inerte al reactor, la zona de reacción, la zona de enfriamiento de los gases, la zona de condensación y la zona de recolección de gases. El reactor se elaboró en acero inoxidable y para su diseño fue necesario tener en cuenta las dimensiones de la chaqueta de calentamiento disponible para el proyecto. Los gases producidos fueron enfriados con un intercambiador de calor de tubo y carcasa, con agua a temperatura ambiente como fluido de enfriamiento. Posteriormente se ubicaron, en serie, dos trampas de condensación idénticas divididas en dos secciones, en la parte superior se depositó hielo seco y en la parte inferior, removible, se condensaron los gases. Una muestra de los no condensables se analizó por cromatografía GC/MS. Los mejores rendimientos se obtuvieron a 500°C, flujo de gas de 150 ml/min, tamaño de partícula del lecho < 0.4mm, presión de operación de 1 bar y sistema de enfriamiento compuesto por el intercambiador de calor y la primera trampa de condensación. Los porcentajes de error en el cierre de los balances de masa y de reproducibilidad hecha para 3 pruebas fueron menores del 10% en peso. El bio-oil obtenido presentó un pH de 2,7, una densidad de 1,2 kg/m<sup>3</sup> y un poder calorífico de 8,8 MJ/kg.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Director PhD. Maria Paola Maradei García

## ABSTRACT

**TITLE:** DESIGN, SETTING AND STARTING UP OF A PILOT UNIT ON LABORATORY SCALE TO PRODUCE BIOOIL FROM BIOMASS BY PYROLYSIS.\*

**AUTHOR:** Maria Fernanda Calderón y Astrid Lorena Torres Albarracín.\*\*

**KEYWORDS:** Biooil, Chromatography, Reproducibility, Biofuels

### CONTENT:

The aim of this study was the design, setting and starting up of a pilot unit on laboratory scale to produce biooil from cane bagasse, ensuring the reproducibility of all the tests carried out at the conditions that were found to be the best. The main stages of the process were: inert gas feeding to the reactor, pyrolysis reaction, gases cooling, biofuel condensation and gases collection. The reactor was made in stainless steel and to design it, it was necessary to keep in mind the dimensions of the heating jacket available for this project. The produced gases were cooled in a shell and tube heat exchanger, with water at room temperature as cooling fluid. Subsequently, two identical condensation traps were installed in series divided in two sections: dry ice was deposited on the upper part and the gases were condensed in the lower part (removable). A non-condensable sample was analyzed by GC/MS chromatography. The best yields were obtained at 500°C, gas flow of 150 ml/min, bed particle size <0,4mm, operating pressure of 1 bar and a cooling system consisting of the heat exchanger and the first condensation trap. The loss percentages in the mass balance closure and the reproducibility, made for three tests, were lower than 10%w. The produced biooil showed a pH of 2,7, a density of 1,2 kg/m<sup>3</sup> and a heat value of 8,8 MJ/kg.

---

\* Degree Work

\*\* Chemical Engineering School, Physic-Chemistry Faculty, Industrial of Santander University, Director PhD. Maria Paola Maradei García

## 1. INTRODUCCIÓN

Los fuertes cambios climáticos, las alzas constantes en los precios y la limitada disponibilidad de los combustibles fósiles, han incentivado la búsqueda de nuevas alternativas energéticas que permitan reducir la dependencia económica de los países, así como el impacto negativo que hasta el momento ha sufrido el medio ambiente.

Se sabe que aproximadamente el 79% de las principales fuentes energéticas utilizadas en el mundo corresponden a recursos fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural [BRINGEZU *et al.*]. Esto genera un impacto negativo sobre el medio ambiente ya que los cambios climáticos actuales se deben al incremento de la temperatura media del planeta causado por el aumento constante de las emisiones de gases efecto invernadero, producidas en su mayoría por las estaciones generadoras de energía que trabajan con combustibles fósiles. De ahí la importancia de los biocombustibles en el campo socioeconómico mundial, siendo la biomasa la única fuente renovable capaz de producir, con conversiones elevadas, combustibles tanto líquidos, como sólidos ó gaseosos.

En Colombia, hace 7 años se dio inicio al uso masivo de biocarburantes, logrando un avance en la industrialización de este sector y en la construcción de un marco legal en pro de la consolidación y expansión de esta industria. Actualmente, el país está ampliando su capacidad instalada de etanol y biodiesel con el objetivo de incrementar el porcentaje de mezcla a niveles superiores al 20% en mediano plazo [MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2011].

La producción actual de biocombustibles a nivel mundial ha suscitado en la mayoría de los países una gran controversia en cuanto a la materia prima empleada, pues al tratarse de insumos básicos en la canasta familiar surge la necesidad de aumentar la cantidad de cultivos, lo que conlleva a nuevas

problemáticas como son la erosión de los suelos, la escasez de las tierras y de agua, la pérdida de biodiversidad y, principalmente, al desabastecimiento de alimentos.

En este contexto, el país ofrece posibilidades de adelantar proyectos de investigación para la elaboración de fuentes energéticas de segunda generación a partir de materia orgánica residual, que representan una mejor opción económica, social y ambiental en la búsqueda de nuevas alternativas en pro de la sustitución de los combustibles fósiles.

Uno de estos biocombustibles de segunda generación es el bio-oil, un combustible líquido de color oscuro, de fácil transporte, manipulación y almacenamiento, con un alto poder calorífico y libre de compuestos azufrados contaminantes del medio ambiente, proveniente de residuos forestales y agrícolas; siendo éste el primero cuyo principal uso es en aplicaciones industriales de generación de calor (calderas, quemadores y hornos industriales), y generación de electricidad [DYNAMOTIVE, 2012].

En las tablas 1 y 2 se presentan las composiciones químicas y propiedades físicas del bio-oil respectivamente, partir de tres tipos de biomasa.

El análisis de viabilidad de producción del bio-oil requiere comparar sus características con las de los combustibles que se pretenden reemplazar. De esta forma, se listan en la tabla 3 las propiedades del diesel comparadas con las del bio-oil a las mismas condiciones. Estudios revelan que aunque las emisiones de CO son un poco más altas que las de los combustibles fósiles, las emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> son mucho más bajas que las del diesel.

Tabla 1. Composición del Bio-Oil

Biomasa	Bagazo	Pino/Abeto 53% madera + 47% corteza	Pino/Abeto 100% madera
Concentración Bio-oil %p			
Agua	20,8	24,3	23,3
Lignina	23,5	24,9	24,7
Celubiosa	-	1,9	2,3
Glioxal	2,2	1,9	2,3
Hidroxiacetaldehido	10,2	10,2	9,4
Levoglucosano	3,0	6,3	7,3
Formaldehido	3,4	3,0	3,4
Ácido fórmico	5,7	3,7	4,6
Ácido acético	6,6	4,2	4,5
Acetol	5,8	4,8	6,6
Otros	18,8	14,8	11,6
Total	100	100	100

Fuente: MULLANEY HENRY, 2001 Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country.

Tabla 2. Propiedades Bio-Oil

Biomasa	Bagazo	Pino/Abeto 53% madera + 47% corteza	Pino/Abeto 100% madera
Humedad (%p)	2,1	3,5	2,4
Contenido de ceniza (%p)	2,9	2,6	0,42
<b>Propiedades del Bio-oil</b>			
pH	2,6	1,9	2,3
Agua (%p)	20,8	1,9	233,3
Lignina (%p)	23,5	10,2	24,7
Sólidos(%p)	<0,10	6,3	<0,10
Cenizas(%p)	<0,02	3,0	<0,02
Densidad (kg/L (lgm/ft3))	1,20 (75)	3,7	1,20 (75)
Poder calorífico (MJ/kg) (Btu/lb)	15,4 6621,0	16,4 7051,0	16,6 71,73
Viscosidad cinemática (cSt)			
a 20°C	57,0	78,0	73
a 80°C	4,0	4,4	4,3

Fuente: MULLANEY HENRY, 2001 Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country.

A pesar de sus múltiples ventajas en cuanto a la facilidad en la manipulación y transporte así como en el cuidado del medio ambiente, el bio-oil presenta algunas desventajas como su bajo poder calorífico, que es alrededor del 40% del petróleo o diesel, además es inmisible con hidrocarburos y contiene cientos de compuestos químicos, por lo que es necesario considerar los aspectos de salud, seguridad y medio ambiente.

*Tabla 3. Propiedades típicas del Bio-Oil comparado con el combustible Diesel*

<b>Propiedades</b>	<b>Bio-Oil</b>	<b>Diesel</b>
Poder calorífico (MJ/kg) (Btu/lb)	15-20 6450-8600	42 18060,0
Viscosidad cinemática a 20°C (cSt)	~78	0,2-0,4
Acidez	2,3-3,3	5,0
Agua	20-25 %p	0,05 %vol (combinado)
Sólidos (%p)	<0,1	
Cenizas (%p)	<0,02	0,01
Alcalinos (Na + K) (ppm)	5-100	<1

Fuente: MULLANEY HENRY, 2001 Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country.

El bio-oil puede obtenerse mediante descomposición físico-química de la materia orgánica con alto contenido de carbono por un proceso de pirólisis bajo la acción de calor y en ausencia de un medio oxidante [DEMIRBAS, 2008]. Los diferentes tipos de pirólisis y los productos finales dependen de variables como la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura, como se muestra en la tabla 4.

El presente estudio consistió en el diseño, montaje y puesta en marcha de una unidad piloto de laboratorio para la producción de bio-oil a partir de pirólisis de biomasa residual agroindustrial (bagazo de caña). Para su desarrollo fue necesaria la consulta bibliográfica de investigaciones científicas preliminares desarrolladas con base en la producción de este biocombustible a partir de diversas materias primas (Tabla 5 y 6), que permitió definir las condiciones de

operación y las características del bio-oil a producir. De esta forma se planteó el análisis de rendimientos del proceso ante variaciones del sistema de enfriamiento, presión de operación y tamaño de partícula del lecho, a la vez que se garantizó la reproducibilidad del bio-oil obtenido bajo las mejores condiciones (Tabla 7).

*Tabla 4. Tipos de pirólisis*

Tipo de pirólisis	Tiempo	Velocidad de calentamiento	T (°C)	Producto
Carbonización	Horas-días	Muy pequeña	40	Carbón vegetal
Convencional	5-30 min	Pequeña	600	Gas y líquido
Rápida	0-5 min	Intermedia	650	Gas y líquido
Flash	< 1,0 s	Alta	< 650	Gas y líquido
Ultrarápida	< 0,5 s	Muy alta	1000	Gas y líquido

Fuente: Ensayos preliminares de pirólisis de residuos sólidos municipales para obtención de biocombustibles.

*Tabla 5. Características de diferentes reactores de pirólisis usados con biomasa residual*

Biomasa		Reactor			Bibliografía
Tipo	Cantidad (g)	Diámetro (cm)	Longitud (cm)	Volumen (cm³)	
Cáscara de pistacho	15	7	10,4	400,2	Demiral, 2011
Residuos extracción de Laurel	50	8	35	1 759,3	Ertas, 2010
Bagazo de caña de azúcar	20 000	60	300	848 230	García, 2002
Pulpa de fruta	10	7	10,4	399,9	Ozbay, 2008
Paja de arroz (lecho fluidizado)	833 kg/h	5	350	6 872,2	Tewfik, 2011
Cártamo	20	7	10,4	400,2	Sensöz , 2008
Bagazo de caña de azúcar	200	10	50	3926,9	Asadullah, 2007
Residuos sólidos municipales	100	9	15	954,2	Almeida, 2004
Cuesco de palma de aceite	50	5	90	1 767,1	Gómez, 2008
Cáscara de palma	150	2,5	127	623,4	Abnisa, 2011

*Tabla 6. Cantidades de bio-oil obtenidos según condiciones de operación utilizadas*

Bio-oil (gr)	Densidad (g/ml)	Tiempo de residencia (min)	Temp. (°C)	Flujo N <sub>2</sub>	Tamaño de partícula (mm)	Calentamiento (°C/min)	Bibliografía
4,977	n.r	n.r	450	150 cm <sup>3</sup> /min	0,8	50	Demiral, 2011
10,955	1,133 (15°C)	30	500	100 ml/min	0,42-0,85	10	Ertas, 2010
6.200	1,21 (20°C)	60	530	n.r	<0,45	12	García, 2002
2,32	n.r	n.r	550	100 cm <sup>3</sup> /min	0,85-1,25	5	Ozbay, 2008
224.91 Kg/h	n.r	0,1	550	2.75 kg.gas/kg alimentado	1,0-2,0	n.r	Tewfik, 2011
7,22	n.r	30	500	100 cm <sup>3</sup> /min	1,8	50	Sensöz, 2008
132	1,133 (15°C)	60	500	200 ml/min	0,5-1,0	50	Asadullah, 2007
6,54	n.r	3	500	6 L/min	0,06-0,10	8	Almeida, 2004
12,56	n.r	15	520	1,5 L/min	0,2-1,0	10	Gómez, 2008
69,15	1,05 (24°C)	60	500	2L/min	2	n.r	Abnisa, 2011

*Tabla 7. Rendimientos obtenidos para diferentes efluentes de pirólisis de biomasa residual*

Biomasa		% Rendimiento			Bibliografía
Tipo	Cantidad (g)	Bio-oil	Gas	Char	
Cáscara de pistacho	15	33,18	34,2	17,5	Demiral, 2011
Residuos extracción de Laurel	50	21,91	36,76	27,21	Ertas, 2010
Bagazo de caña de azúcar	20 000	31	22	25,6	García, 2002
Pulpa de fruta	10	23,2	26,9	24,2	Ozbay, 2008
Paja de arroz (lecho fluidizado)	833 kg/h	27	26	27	Tewfik, 2011
Cártamo	20	36,1	19,4	25,2	Sensöz, 2008
Bagazo de caña de azúcar	200	66	9	24,9	Asadullah, 2007
Residuos sólidos municipales	100	6,54	66,56	26,9	Almeida, 2004
Cuesco de palma de aceite	50	25,13	16,72	33,11	Gómez, 2008
Cáscara de palma	150	46,1	21.4	31.5	Abnisa 2011

Este estudio se enmarca dentro del trabajo del Área Estratégica de Energías de la Universidad Industrial de Santander, como parte de los objetivos del proyecto “Producción de Energía a partir de Biomasa Residual” liderado por el Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM).

## 2. METODOLOGÍA

Figura 1. Metodología desarrollada



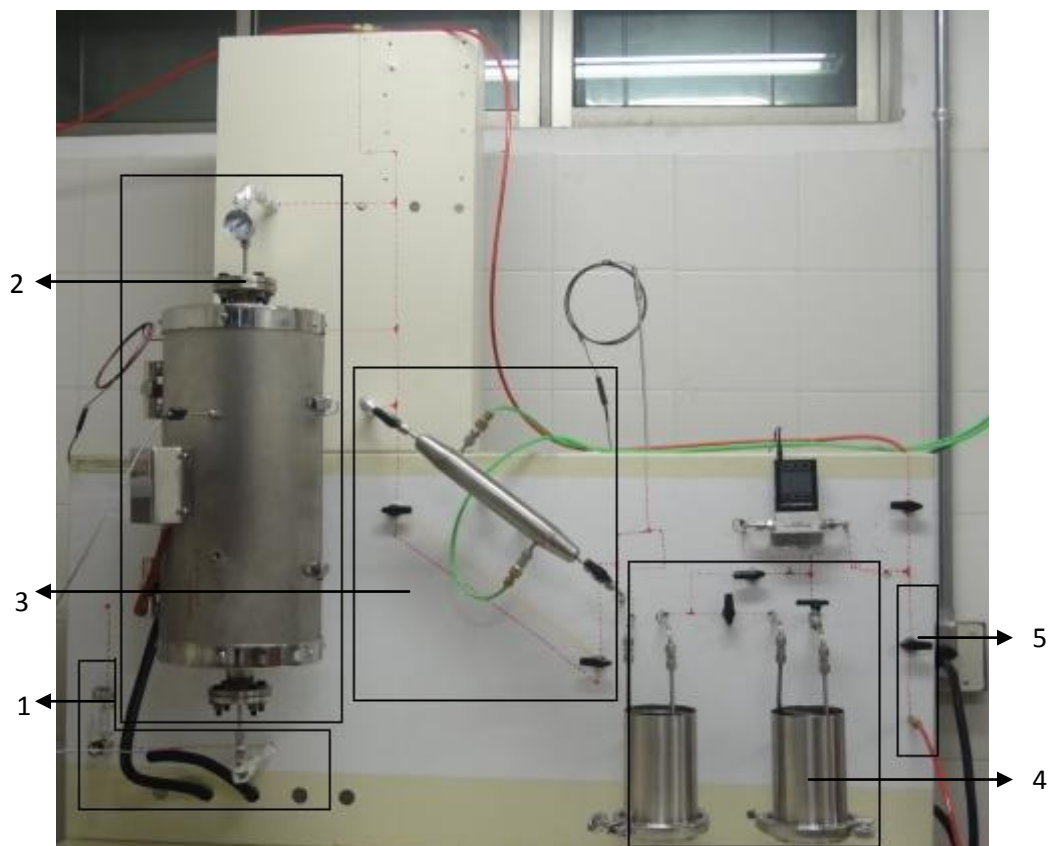
### 2.1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO DE SISTEMAS DE PIRÓLISIS

Para el diseño de los equipos utilizados en el montaje de la planta piloto, se tomaron como referencia los modelos experimentales de los artículos reportados en la bibliografía (Tabla 6), así como las características físicas y operacionales de la chaqueta de calentamiento que estaba disponible para este proyecto.

## 2.2 DISEÑO Y MONTAJE DE LA UNIDAD PILOTO

Se tuvieron en cuenta las cinco principales etapas del proceso (como lo muestra la figura 2) que fueron: la alimentación de gas inerte al reactor, la reacción de pirólisis, el enfriamiento de los gases, la condensación del biocombustible y finalmente, la recolección de gases. Para cada una de las etapas, se realizó el diseño de la unidad operacional, teniendo en cuenta el análisis descrito a continuación:

*Figura 2. Principales etapas del proceso*



### 2.2.1 Alimentación de gas inerte (1)

El medio inerte utilizado en la reacción pirolítica fue nitrógeno, cuyo flujo de alimentación al reactor fue de 150ml/min a una presión de 1bar relativo. Estas condiciones se controlaron por medio de un regulador de flujo volumétrico Cole-Parmer (0,04-0,5 LPM, soporta una temperatura y presión máxima de 65°C y 100

psig respectivamente) instalado justo a la entrada del sistema, así como de un manómetro Cole-Parmer (1 1/2" -1/8" NPT, soporta una presión máxima de 100 psi), ubicado aguas abajo del reactor.

### 2.2.2 Reacción de Pirólisis (2)

Para llevar a cabo este proceso de degradación térmica, se empleó un horno tubular eléctrico elaborado en ladrillo refractario con carcasa de acero inoxidable, potencia máxima de 2400W a 220V, longitud de 50 cm y diámetro de 4 cm. Aunque el sistema cuenta con 2 zonas de calentamiento, se realizaron los ajustes eléctricos pertinentes para homogeneizarlo, de tal forma que se garantizará una transferencia de calor conductiva uniforme a lo largo de las paredes del reactor. La velocidad de calentamiento es de 20°C/min y la temperatura de la reacción se fijó en 500°C. Se adaptaron 2 indicadores de temperatura correspondientes a las termocuplas tipo J (1/8" NPT, Pipe fitting, rango de temperatura -190 a 871°C) ubicadas a la entrada y a la salida de intercambiador respectivamente y un controlador para la chaqueta de calentamiento.

El reactor se diseñó en acero inoxidable 316L, con diámetro interno de 3,5 cm, diámetro externo de 3,9 cm y longitud de 54 cm. En su interior se instalaron 2 rejillas con el propósito de evitar la salida del material sólido depositado y en sus extremos se instaló un sistema de sellado de tornillos. Para realizar el control de la temperatura en esta etapa se empleó una termocupla tipo J (1/8" NPT, rango de temperatura -190 a 649°C), conectada con el indicador-controlador tipo TZ4ST marca Autonics, en el que se definió el *set point* de temperatura del sistema.

### 2.2.3 Enfriamiento de los gases de pirólisis (3)

En esta etapa del proceso se buscó disminuir la temperatura de los vapores producidos en la etapa anterior desde 500 hasta 300°C, para ello se diseñó un intercambiador de calor de tubo y carcasa [KERN, 1950, JAKOB, 1999], elaborado en acero inoxidable con 4 tubos, cada uno con un área de 6,34 cm<sup>2</sup>, y utilizando como fluido de enfriamiento agua a temperatura ambiente. Este intercambiador se

ubicó de forma inclinada después del reactor para evitar una posible acumulación de condensados.

Para más detalles sobre los cálculos del diseño del intercambiador, remitirse al Anexo A de este documento.

#### 2.2.4 Condensación del biocombustible (4)

Después de reducir la temperatura de los vapores producto de la pirólisis, los condensables (agua y bio-oil) deben ser recuperados en trampas de enfriamiento a muy baja temperatura. Para tal fin se diseñaron 2 trampas de enfriamiento idénticas montadas en el piloto en serie, elaboradas en acero inoxidable, constituidas por dos secciones: la parte superior con 15 cm de altura y 5,08 de radio y la parte inferior, removible, con 2 cm de altura y 5,08 cm de radio.

En la parte superior, la tubería por la que se transportan los vapores atraviesa cada trampa en forma de serpentín de arriba hacia abajo, el cual está dispuesto al interior de la trampa o recipiente cilíndrico en el que se mantuvo hielo seco durante el tiempo de prueba para garantizar el enfriamiento final de los condensables.

En ausencia de información se estimó que el número de vueltas de la tubería dentro de la trampa fuera de 10 con el fin de asegurar un tiempo de residencia elevado de los vapores aumentando así el tiempo de contacto de la tubería con el hielo seco y garantizando la condensación total del bio-oil y del agua por disminución de la temperatura del vapor. Por heurística, este tiempo de residencia es de 25s lo que se consideró aceptable [referenciarse al Anexo B].

Finalmente, una vez terminado el recorrido del gas (principalmente nitrógeno) y condensables dentro de la parte superior de la trampa, estos últimos se depositan en la sección inferior, la cual se diseñó con un sistema hermético de clamps para facilitar la posterior recolección del biocombustible una vez la prueba culmine.

En esta etapa de condensación se midió la temperatura de los vapores a la entrada de la primera trampa con una termocupla tipo J, con el fin de garantizar que la condensación sólo se realice en las trampas.

#### 2.2.5 Recolección de los gases (5)

El gas libre de condensables se recolectó en una bolsa de muestreo para cromatografía con el fin de realizar un análisis y caracterización off-line. El flujo másico de estos gases es medido por un flujómetro másico para gas Cole-Parmer (0-500 SCCM, calibrado con aire) dispuesto en la salida de las trampas de condensación.

### **2.3 PUESTA EN MARCHA DE LA UNIDAD PILOTO**

#### 2.3.1 Desarrollo de protocolos de carga, prueba de fugas, arranque y parada del reactor

Inicialmente, se diseñaron los protocolos de carga, arranque y parada, los cuales están confinados en el manual técnico del piloto, redactado en el marco de este trabajo [ver Anexo C]. Una copia de este manual se ha ubicado al lado del reactor con el fin de facilitar la manipulación de este para futuros estudios experimentales.

#### 2.3.2 Realización de pruebas experimentales

Se realizaron 10 pruebas utilizando como materia prima bagazo de caña panelera, extraída de la finca Tierra Buena ubicada en Piedecuesta, Santander. El tratamiento dado inició con el secado de la biomasa en una estufa a 80°C por 2 días, posteriormente se realizó un proceso de trituración y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula de 0,4mm. Se utilizó igualmente nitrógeno como gas inerte, de calidad AP grado 4,8 vendido por la empresa Linde de Colombia S.A. Las pruebas se desarrollaron de acuerdo al protocolo de carga, arranque y parada [Anexo C], variando algunas condiciones en el sistema de enfriamiento, en valores de presión y en el tamaño de partícula. Estas variantes con el fin de realizar un

estudio preliminar de la influencia de ciertas condiciones de operación en el rendimiento de bio-oil.

En el transcurso de cada prueba se registraron datos cada minuto de forma manual tanto de temperaturas, flujos de entrada y salida, y presión para poder calcular el balance de masa al final de test y determinar el comportamiento de producción de gases durante la reacción. Es necesario precisar que previo a la ejecución de la primera prueba se realizó una calibración de los dos flujómetros adaptados al sistema [Anexo D].

Igualmente, una vez terminada cada prueba, los efluentes líquidos y sólidos fueron caracterizados y cuantificados.

Se retiró la parte inferior de la trampa en la que se había condensado el bio-oil y se pesó, teniendo en cuenta que dicha trampa fue pesada vacía antes de iniciar la prueba.

Tras disminuir la temperatura del reactor, se realizó la descarga pesando nuevamente la lana de vidrio y la ceniza producida en la degradación térmica. La diferencia entre el peso inicial y final de la lana de vidrio se contabilizó como ceniza en el cálculo de rendimientos del proceso.

### 2.3.3 Verificación de la reproducibilidad del sistema

Se calcularon los rendimientos de bio-oil, gas y bio-char a los ensayos realizados bajo las mismas condiciones de operación y mediante análisis estadísticos se verificó que los datos tuvieran una desviación estándar aceptable. Para dicho análisis se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

$$\bar{X} - 1,96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + 1,96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

#### 2.3.4 Verificación del balance de masa del sistema

Para verificar el balance de masa del sistema, se calcularon las pérdidas en cada una de las pruebas realizadas y se halló la desviación estándar de estos resultados, empleando las ecuaciones citadas previamente.

Las pérdidas se determinaron con base en la cantidad de bagazo alimentado, de la siguiente forma:

$$\frac{Bagazo_{Alimentado}(g) - (Biooil + Gas + Biochar)_{Producidos}(g)}{Bagazo_{Alimentado}(g)} \times 100 = \% \text{ Pérdidas}$$

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES DE REACCIÓN

### 2.4.1 Caracterización del bagazo de caña de azúcar

Se calculó el poder calorífico superior para una muestra de bagazo en una bomba calorimétrica marca Bicasa, el procedimiento se realizó siguiendo la norma ASTM D5865. Se utilizó una muestra de 0.32155 g de bagazo, presurizando con oxígeno a 30 atm. El protocolo a seguir se encuentra en el anexo E.

El análisis próximo se hizo mediante un análisis termogravimétrico (ATG) usando para ello una balanza termogravimétrica ATG 2050 de la marca TA Instruments. El método utilizado corresponde al presentado por la norma ASTM D7582.

Se utilizó una muestra de 13,012 mg de bagazo, en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) (siguiendo el protocolo del Anexo G).

El cálculo del análisis último fue realizado utilizando la correlación de Parikh, Channiwala y Ghosal, la cual permite estimar la cantidad de C, H y O (%p) para diferentes biomásas lignocelulósicas. Finalmente se midió la densidad de la muestra para los dos tamaños de partículas empleados en las pruebas.

#### 2.4.2 Caracterización del bio-oil

El efluente líquido obtenido después de pirólisis está compuesto por dos fases inmiscibles, donde una es mayoritariamente agua producida durante la reacción. La otra fase se denomina bio-oil y corresponde entonces a la fase no miscible en agua. Teniendo presente esta definición, el bio-oil fue obtenido mediante centrifugación a 3000 rpm durante 30 min usando una centrifuga marca Hettiche Zentrifugen (modelo Universal 320 R).

Posteriormente se tomó una pequeña cantidad del bio-oil, así recuperado, y se realizó una medición de poder calorífico superior siguiendo el protocolo para lo mencionado en la caracterización de bagazo.

Se midió, igualmente, el pH de las muestras empleando tiras de papel indicador de pH y la densidad de la muestra resultante, con un picnómetro de 2 ml.

Por último, se tomó otra porción del bio-oil para su caracterización química. Para ello se realizó una cromatografía extractiva, usando como fase estacionaria sílica gel, con el fin de separar las fracciones de bio-oil en función de la polaridad de sus componentes. Para ello se utilizaron como fase móvil tres solventes; diclorometano, acetato de etilo y metanol, predefinidos mediante cromatografía de capa fina (CCF).

Durante la cromatografía extractiva, los cortes de bio-oil junto con los solventes usados para su separación son recuperados en tubos de ensayo continuamente. Estos son analizados por CCF simultáneamente con la cromatografía extractiva con el fin de determinar el momento de cambio de solvente durante el proceso de extracción [Anexo F].

Las fracciones de bio-oil, así obtenidas, fueron analizadas por cromatografía GC/MS (columna HP5) con el fin de identificar la presencia de los principales compuestos en cada fracción. El método utilizado fue: temperatura del horno 50°C por 2 min, rampa de 5°C/min hasta 290°C durante 2 min (tiempo total 52 min),

inyector 270°C, flujo gas transportador helio: 0,8747 ml/min, modo Split 100:2,1 y detector a 270°C.

#### 2.4.3 Caracterización de los gases

Los gases fueron recuperados en bolsas de muestreo herméticamente selladas durante el pico más alto de producción [ver Anexo K]. La muestra de gas recolectada fue analizada por cromatografía GC/SM (columna HP5) en el que se analizó la composición química. El método usado fue el siguiente: temperatura del horno 27°C por 20 min, inyector 250°C, flujo gas portador helio: 0.87 ml/min, modo split 20:1 y detector a 250°C.

#### 2.4.4 Caracterización de los sólidos

Se realizó un análisis próximo mediante una prueba de ATG empleando el protocolo mencionado anteriormente para el análisis del bagazo, así como un análisis elemental. A su vez se midió la densidad de la muestra y se observó su estructura en un microscopio óptico Labophot-2 marca Nikon con objetivos de 4 y 10 y un microscopio electrónico FEG-SEM. Este último permitió igualmente el análisis de la muestra sólida (biochar).

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1 VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA**

Se realizaron cuatro pruebas bajo condiciones constantes de operación, con el fin de garantizar la reproducibilidad en el sistema diseñado. Las condiciones de operación para estas pruebas fueron: temperatura: 500 °C, presión: 1bar (relativa), masa de bagazo de caña: 29,04g, diámetro de partícula: 4 mm y flujo de nitrógeno: 150 ml/min. La Tabla 8 presenta los resultados obtenidos de rendimientos de bio-oil, gases y bio-char (sólidos) obtenidos durante el proceso de pirólisis.

*Tabla 8. Pruebas de reproducibilidad realizadas bajo condiciones de presión, temperatura, sistema de condensación y tamaño de partícula constantes*

<b>No. Prueba</b>	<b>Bio-oil(%p)</b>	<b>Gas(%p)</b>	<b>Biochar(%p)</b>	<b>Arreglo</b>
7	40,32	15,43	34,37	1 trampa + Intercambiador de calor
8	34,85	18,60	44,15	1 trampa + Intercambiador de calor
9	41,32	14,78	33,95	1 trampa + Intercambiador de calor
10	44,77	15,15	35,33	1 trampa + Intercambiador de calor

Como se observa en la Tabla 8, la comparación entre las tres primeras pruebas muestra que la prueba No. 8 tiene una mayor divergencia en los valores de rendimientos con respecto a las otras, a pesar de que las condiciones de operación fueron las mismas. Debido a esta diferencia se procedió a realizar una cuarta prueba (prueba No. 10) con el fin de descartar o no un posible error experimental (analítico o humano) durante el desarrollo de la prueba No. 8.

Los rendimientos obtenidos en la prueba No. 10 son próximos a los obtenidos con las pruebas 7 y 9, lo que permite suponer que la prueba 8 debe contener errores experimentales que se ven reflejados en el cálculo de los rendimientos. Se atribuyen estas desviaciones a la dificultad en la toma de datos durante el proceso de pirólisis, lo cual se hace cada minuto y de manera manual.

En consecuencia, para el cálculo de la reproducibilidad se suprimió la muestra número 8 y se determinó el valor de la desviación estándar y de los intervalos de confianza de cada rendimiento utilizando las otras tres pruebas.

La tabla 9 muestra, la desviación estándar y los intervalos de confianza calculados para cada uno de los rendimientos (bio-oil, gases, biochar).

*Tabla 9. Intervalos de confianza del 95% de las pruebas de reproducibilidad*

	$\bar{X}$ [%p]	$\sigma$ [%p]
Bio-oil	40,310	$\pm 2,329$
Gas	15,693	$\pm 0,479$
Biochar	34,546	$\pm 0,708$

### 3.2 VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA

En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos del balance de masa para las tres pruebas reproducibles desarrolladas bajo condiciones idénticas de presión, temperatura, sistema de enfriamiento y tamaño de partícula. Se puede observar que las mayores pérdidas experimentadas alcanzan un 9,94%p con respecto a la cantidad de bagazo alimentado al reactor, considerando que dichas pérdidas son debidas a las fallas humanas en cuanto a la toma de datos, manipulación de las muestras, calibración de los instrumentos empleados así como a la imprecisión de los equipos. La desviación estándar de dichas pérdidas es de 2,975, demostrando la precisión en el cálculo de las mismas.

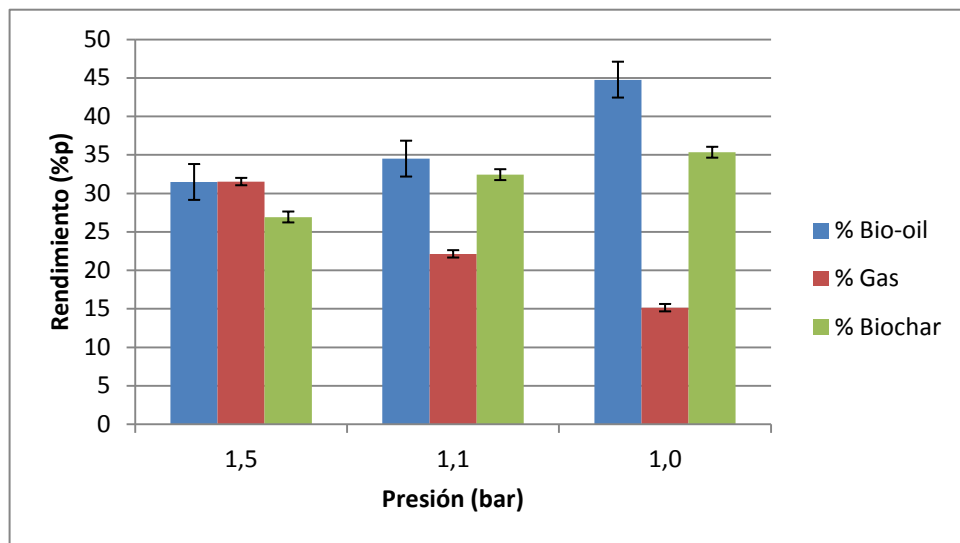
*Tabla 10. Balance da masa de las pruebas de reproducibilidad*

No. Prueba	Bio-oil [g]	Gas [g]	Biochar [g]	% Pérdidas
7	11,710	4,481	9,980	9,881
8	10,12	5,401	12,82	2,409
9	12	4,293	9,86	9,942
10	13	4,398	10,26	4,758

### 3.3 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA INFLUENCIA DE CIERTAS VARIABLES DE OPERACIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO DE BIO-OIL

La figura 3 relaciona los rendimientos obtenidos en bio-oil, biochar y gas de las pruebas realizadas a diferentes presiones, manteniendo constante la temperatura de 500° C y el flujo de alimentación de nitrógeno de 150 ml/min.

*Figura 3. Variación de rendimiento de bio-oil, cenizas y gas de pirólisis con la presión de operación, a temperatura, tamaño de partícula y sistema de enfriamiento constantes.*

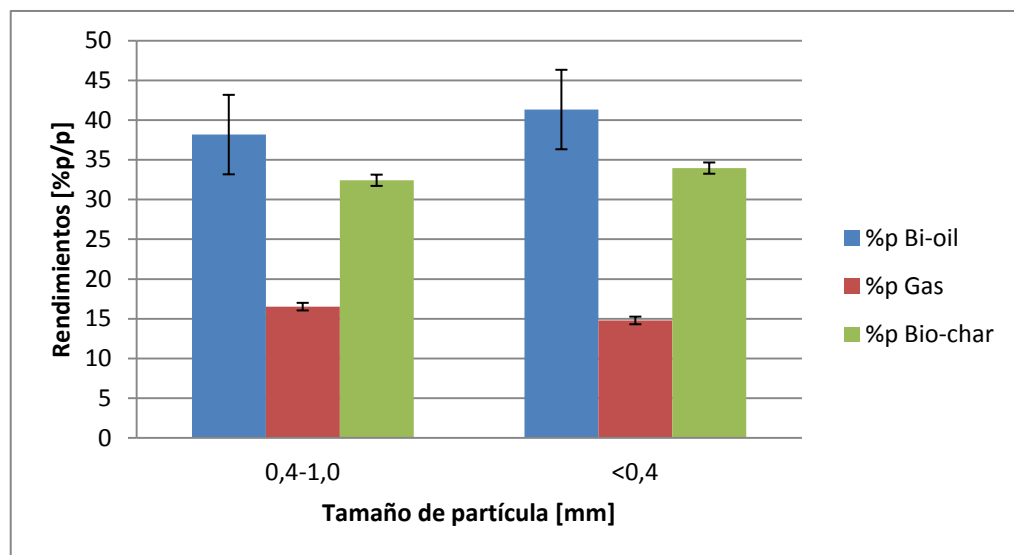


De los resultados obtenidos se observó que la mayor diferencia en los rendimientos hallados se experimenta entre las pruebas realizadas a presiones de 1,5 y de 1 bar relativo, por lo cual el análisis se desarrollo en función de dichas presiones de operación. Es así como se puede afirmar que la presión a la cual se obtienen los mayores rendimientos de bio-oil es la equivalente a 1 bar (relativo). Esto puede tener su razón si suponemos que, debido a la baja temperatura en salida del reactor (130°C) y al aumento de la temperatura de condensación de los volátiles a presiones altas, los vapores (bio-oil) tienen más posibilidad de condensar inmediatamente salen del reactor y por gravedad descender a éste

para sufrir un craqueo secundario formando más gases ligeros y disminuyendo la producción de bio-oil.

De esta forma, se procedió a analizar el mejor tamaño de partícula manteniendo constantes: la presión del sistema en 1 bar (relativo), el arreglo de enfriamiento constituido por el Intercambiador de calor y la primera trampa de condensación así como las condiciones iniciales de temperatura y flujo de nitrógeno. En la figura 4 se muestran los resultados de las pruebas realizadas bajo estas condiciones

*Figura 4. Variación de rendimientos de bio-oil, biochar y gas de pirólisis con el tamaño de partícula, a temperatura, presión y sistema de enfriamiento constante*



Se observó que los tamaños de partícula empleados no afectaron considerablemente los rendimientos de bio-oil, por lo cual no se podría afirmar si uno es mejor que otro. Lo anterior coincide con lo reportado en la literatura [Ertas, 2010].

Por otra parte, se estudio el mejor arreglo de enfriamiento a emplear en el proceso de condensación del bio-oil. Para ello se compararon 2 pruebas más, en las que se mantuvo constante la presión (1bar relativo), la temperatura (500°C), el flujo de entrada de nitrógeno (150ml/min) y el diámetro de partícula (<0,4mm). Se

emplearon 2 sistemas de enfriamiento, en el primero se uso el bypass del intercambiador de calor y las dos trampas de condensación y en el segundo, se uso el intercambiador de calor y la primera trampa de condensación. Los resultados se muestran en la tabla 11.

*Tabla 11. Variación de rendimientos de bio-oil, cenizas y gas de pirólisis con el sistema de enfriamiento a temperatura, presión y tamaño de partícula constante*

No. Prueba	Sistema de enfriamiento	Peso de biomasa[g]	Bi-oil	Gas	Ceniza
6	Bypass+2Trampas	29,04	35,46	14,31	30,68
10	IC + 1ª trampa	29,04	44,77	15,15	35,33

Como se puede observar el uso del intercambiador de calor permite la disminución de la temperatura de los gases a la salida del reactor y facilita la condensación del bio-oil en las trampas. Por el contrario, cuando se abre el paso por el *bypass* los gases pasan rápidamente por las trampas de condensación sin un enfriamiento previo, disminuyendo la cantidad de condensados recuperados.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA

El poder calorífico superior del bagazo de caña obtenido fue de 15,08 MJ/kg, similar al reportado en la literatura [RINCÓN, 2009 y Escalante *et al.*]. Los resultados del análisis próximo [ver Anexo G] y último son mostrados en la Tabla 12. Estos presentan una buena aproximación con los datos reportados en la bibliografía [ASADULLAH *et al.*, 2007 y Escalante *et al.*].

*Tabla 12. Análisis próximo y último de bagazo de caña*

Análisis Próximo		Análisis Ultimo	
Parámetros	Valor (%p)	Parámetros	Valor (%p)
Humedad	9,92	C	41,53
Carbón Fijo	7,38	H	5,40
Volátiles	80,94	O	40,77
Cenizas	1,76		

Es necesario precisar que la densidad aparente de las partículas de bagazo cuyo diámetro es menor de 0,4 mm fue de 0,121g/ml mientras que el de las partículas con diámetro entre 0,4 – 1,0 mm fue de 0,16 g/ml. La diferencia en la densidad aparente se debe a que las partículas más pequeñas presentan una menor esfericidad y eso les impide compactarse mejor en el lecho, luego entre menor es el diámetro de partícula habrá más espacio vacío entre ellas [MEMBRILLO, 2008].

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL

Algunas de las principales propiedades fisicoquímicas del bio-oil obtenido se resumen en la tabla 13. Se han comparado los datos obtenidos con los reportados en la literatura que avalan la funcionalidad de este biocombustible como una posible alternativa en la sustitución de combustibles fósiles.

*Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas del bio-oil*

Propiedad	Valor
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	1,17
pH	2,7
Poder calorífico [MJ/kg]	8,8
Porcentaje de agua	38,85%

#### 3.5.1 Poder calorífico

El poder calorífico medido fue de 8,8 MJ/kg, inferior al valor reportado en la literatura [GARCIA. *et al.*, 2002], lo cual se atribuye a las fallas en el sistema de calentamiento que originaron la condensación de la mayoría de los compuestos pesados a la salida del reactor y en las paredes de la tubería.

#### 3.5.2 pH del bio-oil

El pH medido de aproximadamente 2,7, demuestra la acidez del bio-oil, que coincide con la reportada en la bibliografía [GARCIA. *et al.*, 2002; ERTAS, 2010] y es debida a la presencia de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

### 3.5.3 Densidad del bio-oil

La densidad calculada del bio-oil a condiciones estándar fue de 1,17 g/cm<sup>3</sup> lo cual coincide con los valores reportados en la bibliografía que varían entre 1,1 y 1,2 g/cm<sup>3</sup> [ABNISA *et al.*, 2011; ERTAS, 2010]. Comparado con la densidad del diesel que varía entre 0,84 y 0,85 g/cm<sup>3</sup>, se puede observar que es un poco más denso, lo cual se debe a los compuestos pesados cuyas cadenas podrían romperse si se trabajara a temperaturas mayores.

### 3.5.4 Análisis cromatográfico del bio-oil

En la tabla 14 se presentan los principales compuestos químicos del bio-oil hallados en el análisis cromatográfico, teniendo en cuenta la presencia de ciertas trazas como el ácido 1-2-bencenodicarboxílico, el 2-metoxi-bencenoetanol, el 1-2-furiletanona, el ácido eicosanóico metil éster y el ácido octadecanoico, que por su bajo contenido no se han incluido. Los espectros másicos de cada solvente empleado se pueden observar en los Anexos H, I y J.

*Tabla 14. Composición química del bio-oil*

Compuesto	Soluble en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Soluble en Acetato de etilo	Soluble en MeOH	
Metanol	x	x		NAr
Acetona	x			NAr
Diclorometano	x	x	x	NAr
Hexano	x	x	x	NAr
Acetato de etilo	x	x	x	NoAr
Tolueno	x		x	Ar
2-Furancarboxaldehido	x		x	ArO
Metil hexadecanoato		x		NAr
Metil octadecanoato		x		NAr
Metil octadec-7-enoato		x		NAr
5-Metil-2-Furancarboxaldehido			x	ArO
Ácido acético			x	NAr
Fenol			x	ArO
2-Metil fenol			x	ArO
Alcohol bencílico			x	NAr
2-Metoxi fenol			x	ArO
4-Etil fenol			x	ArO

Los compuestos se han clasificado en aromáticos oxigenados (ArO) y no aromáticos (NAr). La presencia de compuestos aromáticos oxigenados se puede explicar por la degradación térmica de componentes oxigenados presentes en la materia prima (bagazo de caña), así como por la baja temperatura alcanzada por los gases a la salida del reactor que favoreció su producción. Algunos de estos compuestos, como los fenoles y los aldehídos se consideran indeseables ya que, generalmente, son responsables de la inestabilidad térmica del bio-oil. A su vez, la presencia de oxígeno en el biocombustible es la responsable de un bajo poder calorífico y puede ocasionar problemas de corrosión, por lo cual sería necesario hacer un tratamiento adicional como la hidrodeshidrogenación (HDO) para removerlo. Este análisis coincide con el reportado en la bibliografía [OZBAY, 2008]

### **3.6 CARACTERIZACIÓN DE GASES**

Para el muestreo de gases, inicialmente se determinó el momento de máxima producción durante el proceso de reacción. Para ello se tuvo en cuenta la variación en la producción de gases con respecto a la temperatura de reacción durante el tiempo de calentamiento del horno. Estos datos corresponden a los reportados en el flujómetro másico a la salida del sistema. En el Anexo L se muestra la evolución de la producción de gases en función de la temperatura del horno para la prueba No. 10. Como se puede observar, la mayor producción de gases se da a partir de los 350 °C aproximadamente. Basados en la literatura esto puede explicarse por la completa degradación térmica, que se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 300 – 400 °C, de la celulosa y hemicelulosa así como parte de la lignina presentes en el bagazo [García, 2007].

Se realizó el análisis de cromatografía de los gases a diferente temperatura de inyección en la columna con el fin de verificar los compuestos químicos presentes en la muestra. Sin embargo, como se observa en el Anexo L, no fue posible hacer una separación completa debido al tipo de columna disponible para el análisis.

### 3.7 CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

De acuerdo al análisis próximo realizado al bio-char [Anexo M], se encontraron porcentajes de humedad de 4,7%p; de carbón fijo y materiales volátiles de 88,66%p y de ceniza de 6,64%p. Aunque el análisis termogravimétrico se realizó por duplicado, siguiendo el protocolo mencionado con anterioridad en la caracterización del bagazo, no fue posible separar los porcentajes de carbón fijo y material volátil presentes en la muestra, atribuyendo dicha situación a posibles fallas en el método o en el equipo. El porcentaje calculado de ceniza es similar al reportado en la literatura [GARCÍA *et al.*, 2002]. A su vez se realizó el análisis último del biochar [Anexo N] encontrando porcentajes de C y O de 87,8 y 12,2%p, respectivamente, como se puede observar no fue posible determinar la cantidad de H presente en la muestra.

La densidad de la muestra fue de 0,0712 g/ml debida a la alta porosidad del bio-char, lo cual indica que podría emplearse de forma muy efectiva como carbón activado, aunque se recomienda realizar un análisis más profundo al respecto puesto que se desconoce por el momento su superficie activa disponible.

Las imágenes obtenidas en el análisis de microscopía electrónica FEG-SEM [Anexo N] y por microscopía óptica [Anexo O] realizado a las muestras de bio-char y de bagazo, permiten observar en primera instancia la presencia de ciertas partículas en forma de aguja, con baja esfericidad que afectan la homogeneidad del lecho empleado en cada uno de los ensayos, cuya presencia se atribuye a su paso vertical por cada uno de los tamices empleados. A su vez, es importante resaltar que la estructura de las partículas de bagazo se mantiene constante a pesar de experimentarse una degradación térmica completa del material lignocelulósico. Además de evidenciarse por su coloración oscura la presencia de alto contenido de carbono en las partículas de biochar tal como se confirma con el análisis último.

## 4. CONCLUSIONES

Los rendimientos obtenidos, las pérdidas en el cierre de los balances y las características fisicoquímicas del bio-oil obtenido, permiten concluir que el diseño realizado cumple con los requerimientos planteados en el proyecto, en cuanto a la producción de este biocombustible de segunda generación a partir de biomasa. A su vez, las desviaciones estándar halladas en las pruebas realizadas bajo las mismas condiciones de operación demuestran la garantía de productibilidad en el sistema, haciendo posible la ejecución de pruebas posteriores en pro de la optimización del proceso.

## 5. RECOMENDACIONES

El montaje del piloto es la base inicial para una serie de pruebas que se realizarán en el marco del proyecto de Energías que lidera el CEIAM, en consecuencia, nos permitimos dar algunas recomendaciones para la mejor adaptación del sistema, teniendo presente lo observado durante esta etapa de validación de la unidad piloto.

Aunque la temperatura del reactor fue de 500°C, se observó que los gases a la salida de éste en ningún caso superaron los 150°C, lo cual se atribuye al rápido enfriamiento de estos inmediatamente salen del reactor. Por esta razón se recomienda la instalación de un cordón de calentamiento que deberá ser ubicado sobre la tubería que conduce los gases hasta la entrada del intercambiador, evitando de esta forma la producción de gases con bajo poder calorífico.

Debido a la dificultad que se tuvo para mantener la presión constante durante todo el ensayo, se recomienda añadir al sistema unas válvulas de regulación fina a la entrada y a la salida de los gases que faciliten el control de los flujos.

## BIBLIOGRAFÍA

- ABNISA FAISAL, et al. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1863-1872.
- ALMEIDA GAMARRA N.R. Ensayos preliminares de pirólisis de residuos sólidos municipales para obtención de biocombustibles. Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia. 2004. Consultado el 16 de agosto de 2011. Disponible: [http://dspace.uniandes.edu.co/xmlui/bitstream/handle/1992/907/balkema%20pyrolysis%20\(Nick%20Almeida\).pdf?sequence=1](http://dspace.uniandes.edu.co/xmlui/bitstream/handle/1992/907/balkema%20pyrolysis%20(Nick%20Almeida).pdf?sequence=1)
- ASADULLAH M., et al. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel* 86 (2007) 2514–2520.
- BRINGEZU STEFAN, et al. Hacia la producción y el uso sustentable de los recursos: Evaluación de los biocombustibles. Consultada el 25 de agosto de 2011. Disponible: [http://www.unep.fr/energy/bioenergy/documents/pdf/FullSummary\\_SP\\_16.10.pdf](http://www.unep.fr/energy/bioenergy/documents/pdf/FullSummary_SP_16.10.pdf)
- CASTILLO M. EDGAR F. Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano. 2008.
- CORPOICA. CORPORACION COLOMBIANA DE INVESTIGACION AGROPECUARIA. Bibliografía sobre biocombustible, (2008) Pag.3
- DEMIRAL I., GÜLMEZOGLU A., & SENSÖZ S. Production of Biofuel from Soft Shell of Pistachio (*Pistacia vera* L.). *Chemical Engineering Communications*, 2009. 196: 1, 104 — 115.

- DEMIRBAS AYHAN. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 14–34
- DYNAMOTIVE. Bioenergía, oportunidades y riesgos. Consultado el 25 de enero de 2012. Disponible: [http://www.ceid.edu.ar/biblioteca/biocombustibles/dynamotive\\_bioenergia\\_biooil.pdf](http://www.ceid.edu.ar/biblioteca/biocombustibles/dynamotive_bioenergia_biooil.pdf)
- ENERGIA RENOVABLES. Consultado el 12 de Abril de 2012. Disponible en: <http://www.ecopuerto.com/bicentenario/informes/EnergiasRenovables.pdf>
- ERTAS M., & HAKKI M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88 (2010) 22–29.
- ESCALANTE Humberto, et Al. Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia.
- FERDI GERCEL HASAN. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake. *Biomass and Bioenergy* 23 (2002) 307 – 314
- GARCÍA-PÉREZ M., et al. Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass Comparison between product yields and bio-oil properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 78 (2007) 104–116.
- GARCÍA-PÉREZ M., CHAALA A., & ROY C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65 (2002) 111 – 136.
- GÓMEZ ALEXANDER, KLOSE WOLFGANG Y RINCÓN SONIA. Pirólisis de Biomasa – Cuesco de palma de aceite. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. 2008. Consultado el 18 de octubre de 2011. Disponible en: <http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf>
- JAKOB MAX. Heat transfer. Ed. Jhon Wiley & Sons, Inc. 1999. Chapter 34, pag (227-260). Volume II.

KERN DONALD Q. Process heat transfer. Ed. Mac Graw-Hill Book Company. Inc. 1950. Chapter 7, pag (127-166)

MEMBRILLO VENEGAS ISABEL DE LA LUZ. Efecto de la tipificación del bagazo de caña sobre el perfil de producción de enzimas lignocelulolíticas de *Pleurotus ostreatus*. Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa. 2008.

MULLANEY HENRY. Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country. 2001.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Biocombustibles, fuente de desarrollo sostenible para Colombia. Consultado el 25 de agosto del 2011. Disponible: <http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/archivosEventos/4828.pdf>

OZBAY NURGÜL, et al. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. Energy 33 (2008) 1233 – 1240.

PARIKH JIGISHA, CHANNIWALA S.A., GHOSAL G.K. A correlation for calculating elemental composition from proxy mate analysis of biomass materials. Fuel 86 (2007) 1710–1719.

PROEXPORT. Sector Biocombustibles. 2011. Consultada el 20 de febrero de 2012 Disponible: [http://www.botschaft-kolumbien.de/descargas\\_proexport/berlin\\_2011/espanol/inversion/agroindustria/perfil\\_biocombustibles.pdf](http://www.botschaft-kolumbien.de/descargas_proexport/berlin_2011/espanol/inversion/agroindustria/perfil_biocombustibles.pdf)

PLUMBING SUPPLY. Consultada el 20 de agosto. de 2011. Disponible en <http://www.plumbingsupply.com/interceptors-index.html>

RINCÓN SONIA. Generación energética a partir de biomasa residual colombiana. Foro de innovación “Environment for life” (2009).

- SENSÖZ SEVGI, ANGIN DILEK. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology* 99 (2008) 5492–5497
- SENSÖZ SEVGI, ANGIN DILEK. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils. *Bioresource Technology* 99 (2008) 5498–5504.
- TEWFIK SHADIA, et al. Bio-Oil From Rice Straw By Pyrolysis: Experimental And Techno-Economic Investigations. *Journal of American Science* 2011; 7(2): 59-67.
- UBA - FACULTAD DE INGENIERIA. Técnicas energéticas 67.56. Bio-oil. Consultada el 12 de abril de 2012. Disponible: [http://materias.fi.uba.ar/6756/BioOil1C\\_07.pdf](http://materias.fi.uba.ar/6756/BioOil1C_07.pdf)

## ANEXOS

### ANEXO A. Diseño intercambiador de calor

Con el objetivo de disminuir la temperatura de los gases a la salida del reactor se diseñó un intercambiador de tubo y carcasa como se indica en los siguientes pasos:

1. Es necesario tener fijos unos parámetros para llevar a cabo el diseño como las temperaturas tanto de entrada como de salida, conocer las propiedades de ambos fluidos, la conductividad del material del intercambiador y definir que fluido va por la carcasa y cual va por los tubos.

Propiedades	Agua		Gas	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Flujo másico [kg/s]	3,58127E-05	3,58127E-05	1,3663E-06	1,3663E-06
Temperatura [K]	295	297	773	573
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	997,55	994,7745	0,45477737	0,6382288
Viscosidad [N*s/m <sup>2</sup> ]	1,00E-03	7,92E-04	3,40E-05	2,78E-05
Calor específico [J/kg*K]	4180	4178	1116,03981	1074,78267
Cond. Térmica [W/m*K]	0,6048	0,6174	0,09922259	0,1279595

Tubos	Gas
Carcasa	Agua

2. Fijar el número de pasos por tubo y por carcasa. Calcular el F y comprobar si  $F \geq 0.75$ , de lo contrario aumentar el número de pasos por la carcasa.

$$F = \frac{\Delta T_{lm}}{\Delta T_{lm,cc}} = \frac{\sqrt[3]{R^2 + 1}}{\delta \cdot \ln \left[ \frac{2 - P \cdot (R + 1 - \sqrt[3]{R^2 + 1})}{2 - P \cdot (R + 1 + \sqrt[3]{R^2 + 1})} \right]}$$

$$\delta = \frac{R-1}{\ln \left[ \frac{1-P}{1-P \cdot R} \right]} \text{ Para } R \neq 1 \text{ y } \delta = \frac{1-P}{P} \text{ Para } R = 1$$

Pasos por el tubo	1
Pasos por la carcasa	1

$P$	0,0209205
$R$	20
$\delta$	36,4790349
$F$	0,99745565

3. Calcular el Q con los datos del gas ya que su flujo de entrada es conocido, y el LMTD con las siguientes ecuaciones. Conocido el Q se puede hallar el valor de flujo de agua.

$$Q = \dot{m}_c C p_c (T_{cs} - T_{ce}) = \dot{m}_f C p_f (T_{fs} - T_{fe}) = UAF (LMTD)$$

$$LMTD = \frac{(T_{ce} - T_{fs}) - (T_{cs} - T_{fe})}{\ln \left[ \frac{T_{ce} - T_{fs}}{T_{cs} - T_{fe}} \right]}$$

$Q [J/s]$	0,299322811
$LMTD [K]$	368,1688361

4. Suponer el valor de un U para calcular el  $A_0$  con los datos anteriores.

$$A = \frac{Q}{U_s \cdot LMTD}$$

$U_s [W/m^2 \cdot K]$	0,051057564
$A_0 [m^2]$	0,015923286

5. Fijar el diámetro de los tubos tanto interno como externo.

$D_{ex} [m]$	0,006365
$D_i [m]$	0,004365

6. Calcular el número de tubos necesarios para el diámetro fijado en el punto anterior.

$$NTT = \frac{A_0}{\pi \cdot d_{ex} \cdot L}$$

$NTT$	3,9815706
-------	-----------

7. Elegir la distribución de los tubos (triangular o cuadrada) y calcular el diámetro de la carcasa según la ecuación.

$$D_c = 2 \cdot H \cdot \sqrt{\frac{N_{Tubos} \cdot Pasos_{Tubos}}{\pi}}$$

$H [m]$	0,00795625
$D_c [m]$	0,01791392

8. Fijar una separación entre los bafles.

Espacio entre bafles [m]	0,033333333
--------------------------	-------------

9. Calcular los coeficientes de transferencia de calor promedio del lado del tubo y del lado de la carcasa con su respectiva ecuación.

$$Nu = \frac{h_{tub} D}{k_c}$$

En los tubos:

$$\text{Régimen Laminar: } Nu = 3.66 + \frac{0.065 (D/L) Re Pr}{[1 + 0.04 (D/L) Re Pr]^{2/3}}$$

$$\text{Régimen de Transición y Turbulento: } Nu = \frac{(f/8) (Re - 1000) Pr}{1 + 12.7 (f/8)^{0.5} (Pr^{2/3} - 1)}$$

$$\text{para: } 0.5 \leq Pr \leq 2000 ; 3000 \leq Re \leq 5 * 10^6$$

$$\text{y donde: } f = [0.790 \ln(Re) - 1.64]^{-2} \text{ para } 10^4 \leq Re \leq 10^6$$

En la carcasa:

$$Nu = \frac{h_{car} \times D_e}{k_f} = 0.36 \times \left( \frac{D_e \times m_{car}}{\mu} \right)^{0.55} \cdot \left( \frac{C_p \times \mu}{k_f} \right)^{\frac{1}{3}}$$

	Tubos	Carcasa
<i>Pr</i>	0,298156475	6,14369759
<i>Re</i>	12,88983503	2,83326457
<i>Nu</i>	3,665439881	0,99213906

10. Calcular el UA con la siguiente ecuación conocidos los coeficientes de transferencia del paso anterior.

$$UA = \frac{1}{\frac{1}{h_{tub} * A_{tub} * NTT} + \frac{\ln [D_{ex}/D_i]}{2 \pi * L * k_t * NTT} + \frac{1}{h_{car} * A_{car} * NTT} + F_e}$$

$h_{tub}$	95,3862857
$h_{car}$	96,2716399
$UA$	0,00061564

11. Con el U supuesto al inicio se halla el  $A_n$  y se define una tolerancia para encontrar el A verdadera.

$$A_n = \frac{UA}{U_s}$$

$$E = \frac{A - A_n}{A}$$

Con una tolerancia  $< 0,05$  el área obtenida es:

$A_n [m^2]$	0,015175108
E	0,046986439

## ANEXO B. Cálculo del número de vueltas en las trampas de enfriamiento

1. Con las dimensiones de la parte superior de la trampa, se calcula el volumen correspondiente:

- Diámetro: 10 cm
- Altura: 15 cm

$$V = \frac{(d)^2 * \pi * h}{2}$$

$$V = \frac{(10)^2 * \pi * 15}{2} = 1178.1 \text{ cm}^3$$

2. Se halla el área transversal del tubín:

- Diámetro del tubín: 0.635 cm

$$A_T = \frac{(d)^2 * \pi}{2}$$

$$A_T = \frac{(0,635)^2 * \pi}{2} = 0,32 \text{ cm}^2$$

3. Se calcula la velocidad del fluido:

- Caudal : 5 cm<sup>3</sup>/s
- $A_T = 0,32 \text{ cm}^2$

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{5 \text{ cm}^3/\text{s}}{0,32 \text{ cm}^2} = 15.78 \text{ cm/s}$$

4. Se supone un tiempo de residencia suficiente para garantizar el intercambio calórico en la trampa y la consecuente condensación del bio-oil. Se halla la longitud del tubin. El tiempo supuesto fue de 25 s

$$L = v * t = 15,78 \frac{\text{cm}}{\text{s}} * 25 = 394,70 \text{ cm}$$

5. Finalmente, se halla el número de vueltas mediante la relación entre el volumen de la sección superior de la trampa y el volumen del tubin, por donde pasan los gases.

$$V_t = A_T * L = 0.32 \text{ cm}^2 * 394,70 \text{ cm} = 125 \text{ cm}^3$$

$$N = \frac{V}{V_t} = \frac{1178,1 \text{ cm}^3}{125 \text{ cm}^3} = 9.4 \text{ vueltas} \approx 10 \text{ vueltas}$$

## **ANEXO C. Manual piloto**

# **MANUAL TECNICO DEL REACTOR DE PIROLISIS**

**LABORATORIO B-03**

**ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

Realizado por:

Maria Fernanda Calderón

Astrid Lorena Torres

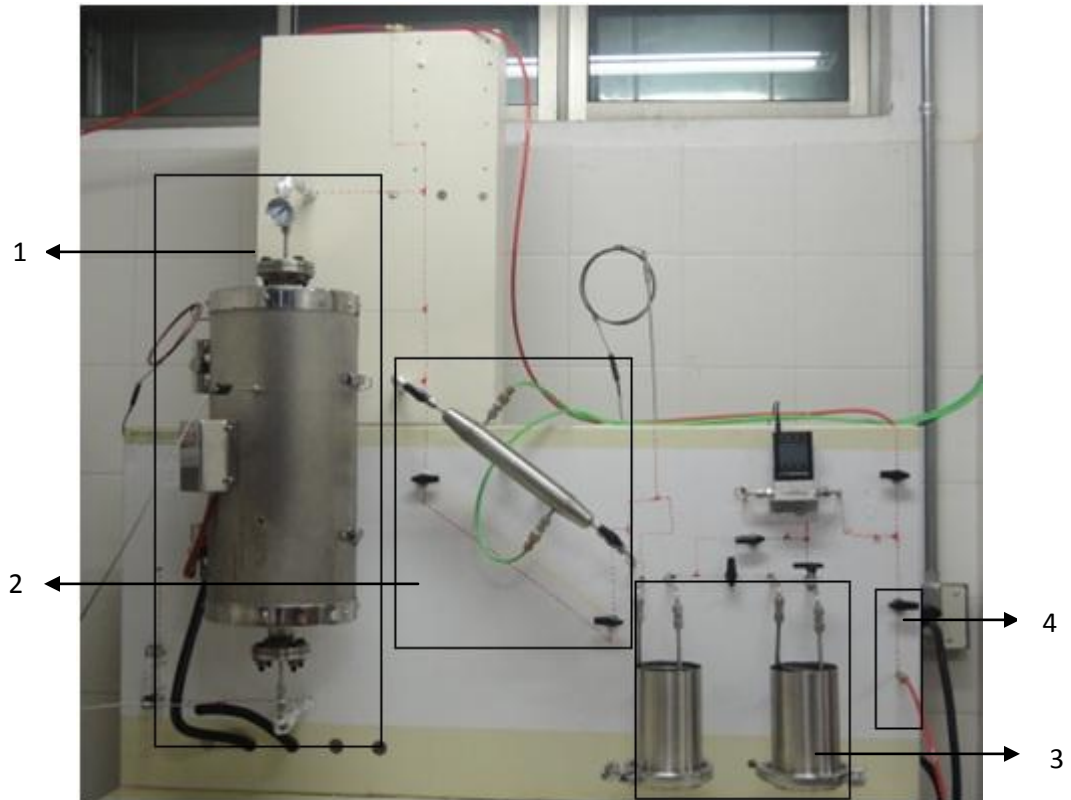
Verificado por:

Maria Paola Maradei G.

Profesor

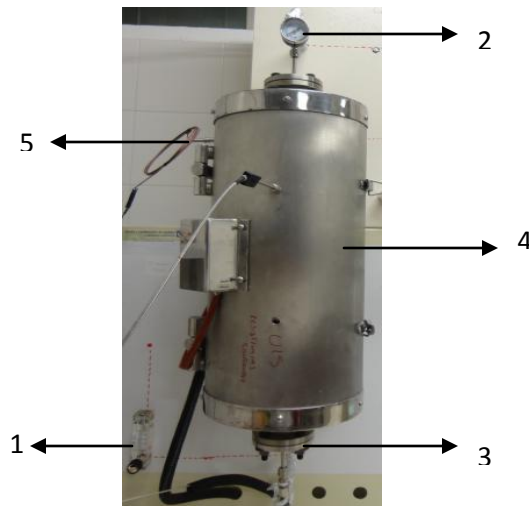
## DESCRIPTIVO DEL SISTEMA

Figura 1. Montaje completo



Como se observa en la figura 1, el sistema consta básicamente de una zona de calentamiento en la que se lleva a cabo la reacción de pirólisis (1), una zona de enfriamiento (2), una zona de condensación (3) y una zona de recolección de gases (4). A continuación se verá en detalle los equipos y el funcionamiento de cada uno de ellos en las zonas descritas anteriormente.

## 1. Zona de reacción



En esta zona ocurre la reacción de pirólisis de la biomasa residual. El gas inerte es alimentado al sistema a una presión no mayor a los 2 bares, el valor máximo resistido por las mangueras es de 120 Psi. Los dispositivos empleados en esta sección son:

- 1.1. Regulador de flujo volumétrico, marca Cole-Parmer, permite controlar el flujo de nitrógeno (gas inerte) a la entrada del reactor en un rango de 0,04-0,5 LPM, soporta una presión y temperatura máxima de 100 Psig (690 KPa) y 65 °C respectivamente.



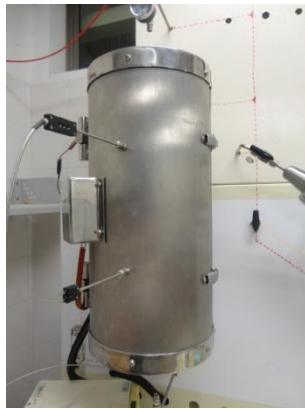
1.2. Manómetro, marca Cole-Parmer, mide la presión del sistema en bares o psi, soporta una presión máxima de 100 Psi, entrada 1 1/2"-1/8" NPT - CBM.



1.3. Reactor, en su interior se lleva a cabo la reacción pirolítica de la biomasa residual a una temperatura aproximada de 500°C. Está elaborado en acero inoxidable 316L, con diámetro interno de 3,5 cm y diámetro externo de 3,9 cm. Su longitud es de 54 cm, tiene instaladas internamente 2 rejillas con el propósito de evitar la salida del material sólido depositado y cuenta con un sistema de sellado de tornillos en sus extremos.



1.4. Horno tubular eléctrico, es la unidad responsable de la transferencia calórica al reactor. Elaborado en ladrillo refractario con carcasa de acero inoxidable con una potencia máxima de 2400W a 220V, de 50 cm de longitud y 4 cm de diámetro. Aunque el sistema cuenta con 2 zonas de calentamiento, se realizaron los ajustes eléctricos pertinentes para homogeneizarlo, de tal forma que se garantiza una transferencia de calor conductiva uniforme a lo largo de las paredes del reactor. La velocidad de calentamiento es de 20° C/min.

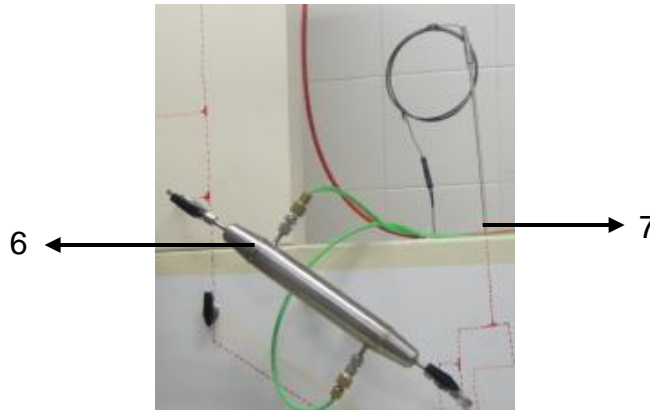


1.5. Termocupla tipo J (1/8" NPT, rango de temperatura -190 a 649 °C), mide la temperatura de la reacción y se encuentra conectada con el indicador controlador tipo TZ4ST marca Autonics, en el que se define el *set point* de temperatura del sistema.

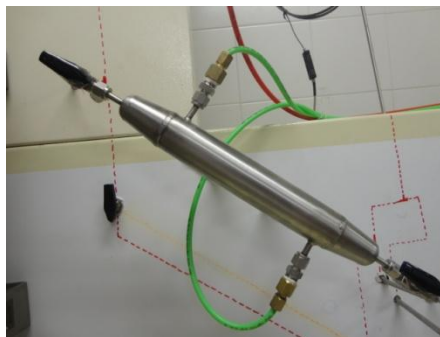
## 2. Zona de enfriamiento

En esta etapa del proceso [Figura 3] se busca disminuir la temperatura de los vapores producidos en la etapa anterior desde 500°C hasta 300°C, para ello se cuenta con:

*Figura 3. Zona de enfriamiento*



2.1. Intercambiador de calor de tubo y carcasa, elaborado en acero inoxidable con 4 tubos, cada uno con un área de  $6,34 \text{ cm}^2$ , y utilizando como fluido de enfriamiento agua a temperatura ambiente. Este intercambiador se encuentra ubicado de forma inclinada después del reactor para evitar una posible acumulación de condensados.



2.2. Termocupla tipo J (1/8" NPT, Pipe fitting, rango de temperatura  $-190$  a  $871$  °C), mide la temperatura de los vapores a la salida del intercambiador de tal forma que se pueda controlar la no condensación en esta etapa del proceso.

En esta sección se cuenta con un bypass que permite el paso directo de los vapores que salen del reactor a la zona de condensación, en caso que no se necesite o no se desee usar el intercambiador de calor.

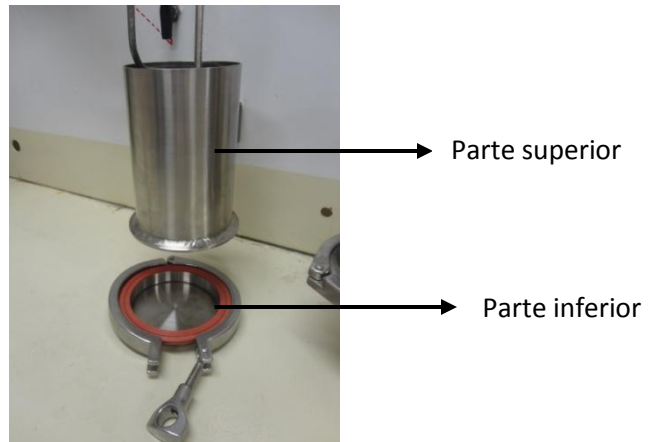
### 3. Zona de condensación

Después de reducir la temperatura de los vapores producto de la pirólisis, los condensables (agua y bio-oil) deben ser recuperados en trampas de enfriamiento a muy baja temperatura, para ello se diseñaron:

*Figura 4. Zona de Condensación*



Trampas de enfriamiento idénticas, montadas en el piloto en serie, elaboradas en acero inoxidable, constituidas por dos secciones; la parte superior con 15 cm de altura y 5,08 de radio y la parte inferior, removible, con 2 cm de altura y 5,08 cm de radio. La parte inferior cuenta con un sistema hermético de clamps que lo une a la sección superior de la trampa.



En la parte superior, la tubería en la que se transportan los vapores atraviesa cada trampa en forma de serpentín de arriba hacia abajo, el cual está dispuesto al interior de la trampa o recipiente cilíndrico en el que se debe mantener hielo seco durante el tiempo de prueba para garantizar el enfriamiento final de los condensables.

El número de vueltas de la tubería dentro de la trampa es de 10 con el fin de asegurar un tiempo de residencia elevado de los vapores en la tubería que se encuentra en contacto con el hielo seco y garantizando la condensación total del bio-oil y del agua. Finalmente, una vez terminado el recorrido del gas (principalmente nitrógeno) y condensables dentro de la parte superior de la trampa, estos últimos se depositan en la sección inferior para la posterior recolección de biocombustibles, una vez la prueba haya terminado.



Teniendo en cuenta la igualdad de las trampas de enfriamiento, se diseñó un bypass que permite el paso directo de los vapores de la primera trampa a la zona

de recolección de gases, en caso que no sea necesario o no se desee emplear la segunda trampa de enfriamiento

#### 4. Zona de recolección de gases

En esta etapa se cuenta con un flujómetro másico (9) para gas marca Cole-Parmer, dispuesto a la salida de las trampas de condensación para el registro del flujo másico de los gases de síntesis. El flujómetro acepta volúmenes entre 0-500 SCCM calibrado con aire. El gas libre de condensables puede ser recolectado en una bolsa de muestreo para cromatografía para su análisis y caracterización off-line.

*Figura 5. Zona de recolección de gases.*



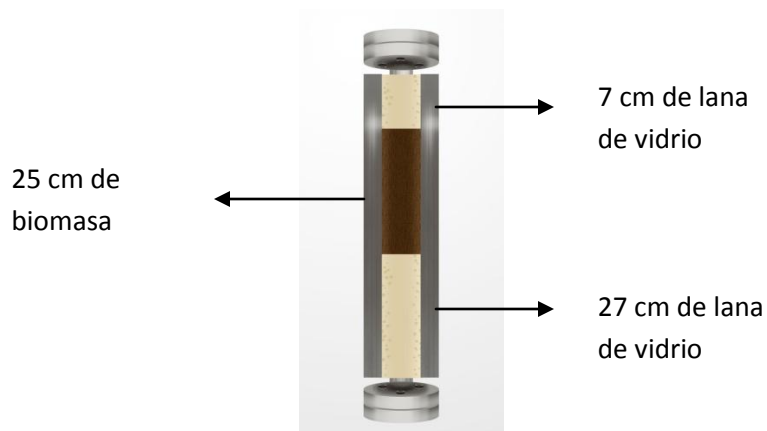
## PROTOSCOLOS DE ARRANQUE Y PARADA

### 1. Protocolo de carga

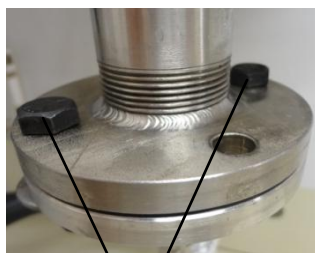
Para cargar el reactor con la biomasa es necesario colocar en ambos extremos de éste, lana de vidrio para evitar que se arrastre parte del bagazo durante la inyección de nitrógeno al proceso de pirólisis. Basados en los reportes de la literatura, la cantidad de bagazo a usar es la correspondiente a una altura de 25 cm lo que equivale a 29,04 g ( $240 \text{ cm}^3$ ) de biomasa residual con un tamaño de partícula  $<0,4 \text{ mm}$ .



El reactor es subdividido en 3 secciones (ver imagen) contando del fondo a la cabeza del reactor, estas son: una sección de precalentamiento del gas inerte, una sección de reactivo y una sección de salida de vapores. En la sección de precalentamiento se coloca una longitud de 27 cm de lana de vidrio o de cuarzo, posteriormente se rellena la sección de reactivo con 25 cm de biomasa y finalmente se rellena la sección de salidas de vapores del reactor nuevamente con lana de vidrio o cuarzo (aproximadamente 7 cm) y se procede a cerrar el reactor.



Para cerrar el reactor, inicialmente se debe ubicar el empaque de asbesto necesario para garantizar un sellado hermético del mismo. A continuación se ubica la tapa encima del empaque verificando que los orificios de los tornillos concuerden con los ubicados en el extremo del reactor. El procedimiento de ajuste de tornillos se realiza siempre en forma de cruz, ajustando suavemente los tornillos opuestos hasta ubicarlos todos y posteriormente cerrar fuertemente (siempre en modo cruz) tratando de utilizar la misma fuerza de ajuste en cada uno.



Sellado en cruz

## 2. Protocolo de arranque

Se procede a ubicar el reactor en el sistema, procurando un empalme adecuado en la tubería para evitar pérdidas por fugas. Inmediatamente después se cierra la chaqueta de calentamiento alrededor del reactor y se aseguran los clips de

seguridad dispuestos para ello. Antes de comenzar el calentamiento del reactor se debe realizar una prueba de fugas descrita en el ítem siguiente para prevenir futuras pérdidas de masa y bajos rendimientos en el proceso.

Tras finalizar la prueba de fugas, se debe abrir las válvulas de salida (V9) y de entrada de gas (V1) al sistema para calibrar el flujómetro de entrada de nitrógeno y garantizar una correcta toma de datos en cuanto a la cantidad de gases formados en el proceso de pirólisis. Durante este tiempo la válvula de salida (V9) debe permanecer cerrada.

El procedimiento de calibración es el siguiente: se fija el flujo volumétrico que se desea trabajar en el ensayo usando para ello el flujómetro másico de la sección de recolección de gases y se toma la medida mostrada en la escala métrica del flujómetro volumétrico de la sección de reacción.

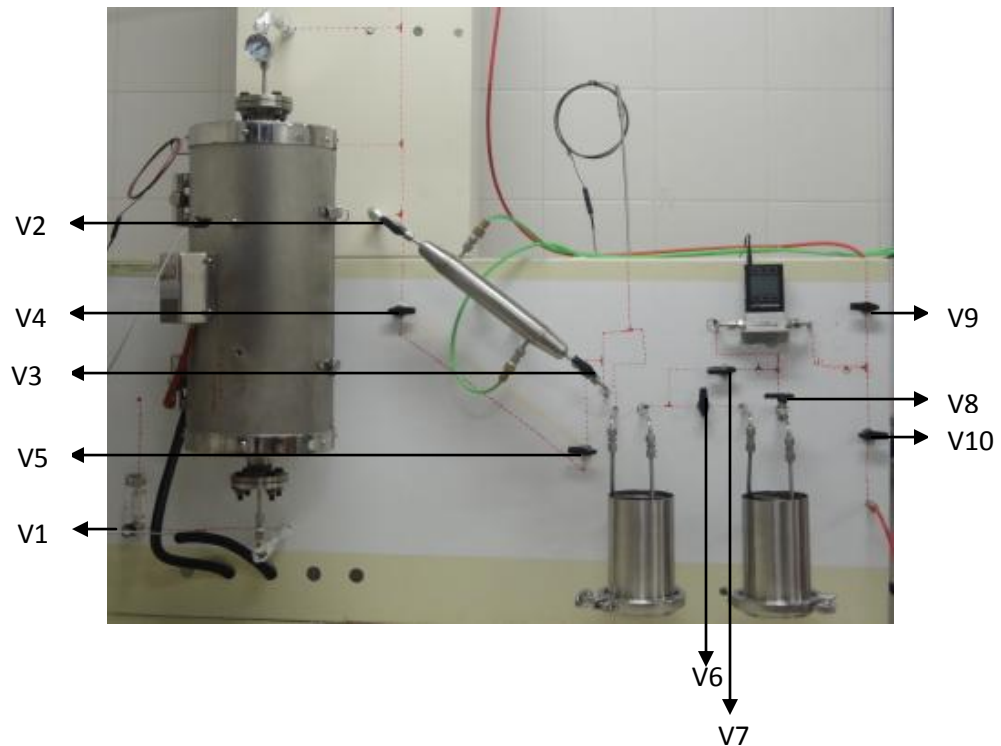
Una vez se ha logrado la calibración de los dispositivos reguladores del flujo de gas, se debe proceder al calentamiento del reactor. Al iniciar se debe asegurar que se mantenga la medida de flujo tomada durante la calibración y se procede a iniciar el calentamiento del reactor. Se enciende el horno, fijando el set point de temperatura a la que se desea realizar la prueba, y se procede a la toma de datos registrados en los transmisores de temperatura y del flujómetro másico cada minuto, esto con el fin de facilitar los balances de masa futuros y verificar la velocidad de calentamiento de la chaqueta.

### **3. Protocolo de parada**

Una vez transcurrido el tiempo de residencia de la prueba de pirólisis se debe apagar y dejar enfriar el horno para realizar la descarga del reactor (entre 1 y 2 horas a condiciones normales de 25 °C y presión atmosférica). Cuando se llegue a temperatura ambiente se debe cerrar el paso de nitrógeno al reactor (V1) y el paso de agua al intercambiador de calor.

Una vez la temperatura del reactor es inferior a 40 °C se procede a descargar el reactor, para ello se abre el extremo superior teniendo en cuenta que los tornillos que las sujetan deben extraerse en forma de cruz. Una vez vacío el reactor se debe hacer una limpieza correcta del mismo, así como de los demás unidades empeladas en el proceso. Para ello se lava con tolueno u otro solvente disponible para este fin.

#### 4. Prueba de fugas



Con el fin de garantizar la eficiencia del proceso y evitar pérdidas de presión, es necesario realizar una prueba de fugas en todo el sistema antes de iniciar la pirólisis usando una solución de agua y jabón, la cual se aplica en todas las uniones del sistema y podrá observarse la formación de burbujas de jabón en donde se presenten escapes de gas.

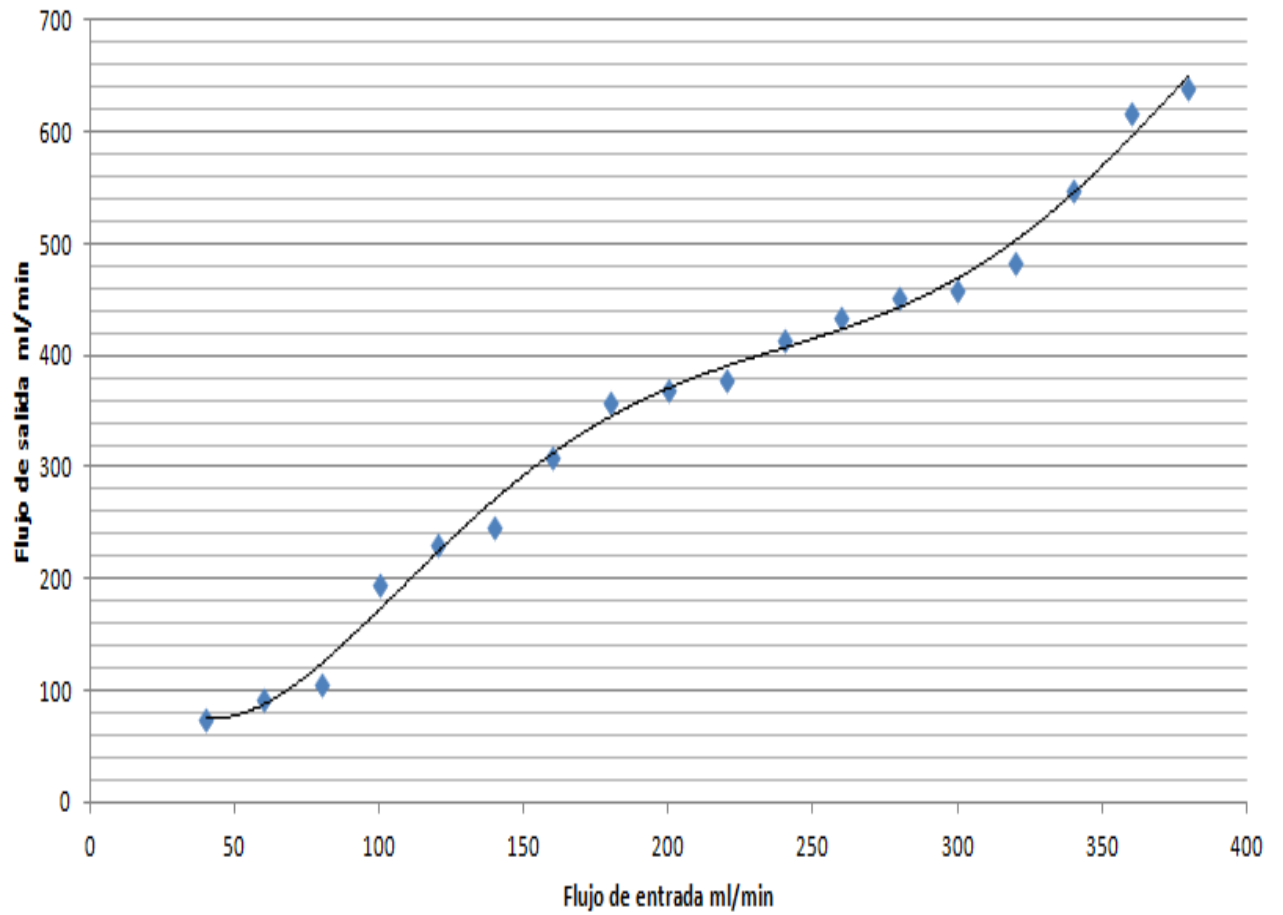
En primer lugar se debe cargar el reactor con la biomasa de acuerdo con las indicaciones del ensayo que se desea realizar. Igualmente se debe verificar que todas las válvulas del sistema se encuentren cerradas.

Se procede entonces a abrir el paso de nitrógeno lentamente manteniendo cerradas las válvulas de bypass (V4, V5) y del intercambiador (V2, V3) para poder revisar las fugas desde la entrada pasando por el flujómetro hasta la entrada del intercambiador. Luego se abre el paso del intercambiador (V2, V3) manteniendo cerrado el bypass (V4, V5), observando si se mantiene la presión del manómetro y viceversa, se abre el bypass (V4, V5) y se cierra el intercambiador (V2, V3). Puede que en algunos casos se baje un poco la presión mientras se llena el vacío de los tubos lo cual no indica que sea por fugas. De la misma forma se hace para la sección de las trampas de condensación, primero se abre la válvula que conecta las dos trampas (V6) y luego se abre el bypass (V7) dejando cerrada la segunda trampa (V6, V8).

Una vez el sistema bajo presión, se asegura que las válvulas de salida de gases, tanto a la atmósfera (V9) como para muestreo (V10), ubicadas después del flujómetro másico en la zona de recolección de gases, estén cerradas. Posteriormente se cierra la entrada de nitrógeno (V1) y se mantiene el sistema bajo presión durante mínimo 6 horas.

La prueba de fugas debe realizarse a una presión 2 veces mayor que la presión de operación. Se garantiza que el sistema está libre de fugas cuando la disminución de la presión no es mayor del 10%.

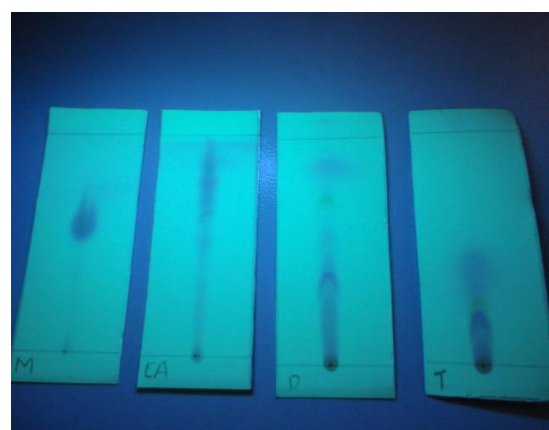
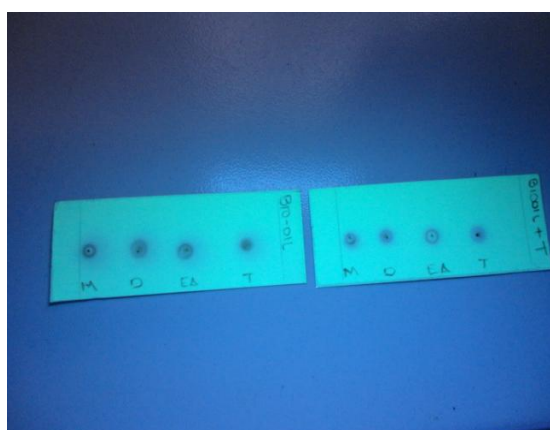
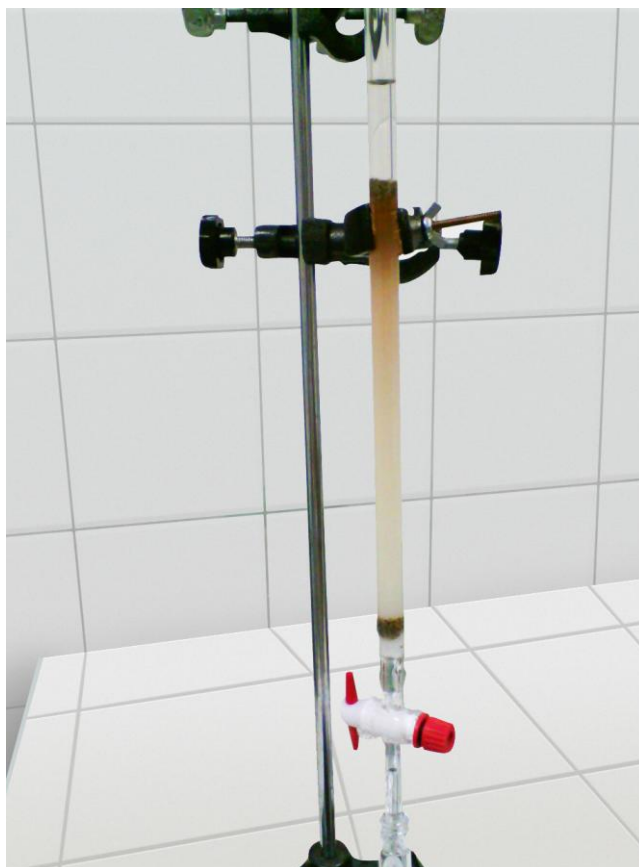
### ANEXO D. Curva de calibración flujos de entrada y salida



## **ANEXO E. Protocolo cálculo de poder calorífico**

- Llenar el recipiente calorimétrico con agua a una temperatura no mayor a 2 °C de la temperatura ambiente, comprobando que no haya fugas en la bomba. Una vez puesto el recipiente en la chaqueta encender los agitadores.
- Dejar estabilizar la temperatura del recipiente calorimétrico durante 30s para luego si encender la chispa.
- Verificar el cambio de temperatura registrando esos valores para posteriores cálculos. Una vez se estabiliza nuevamente la temperatura, se da por terminada la prueba.
- Abrir el recipiente calorimétrico, sacando la bomba y dejando salir la presión a una velocidad uniforme. Medir la cantidad de alambre sobrante para posteriores cálculos.

## ANEXO F. Cromatografía extractiva y de capa fina del bio-oil



## **ANEXO G.** Protocolo análisis próximo del bagazo de caña por ATG

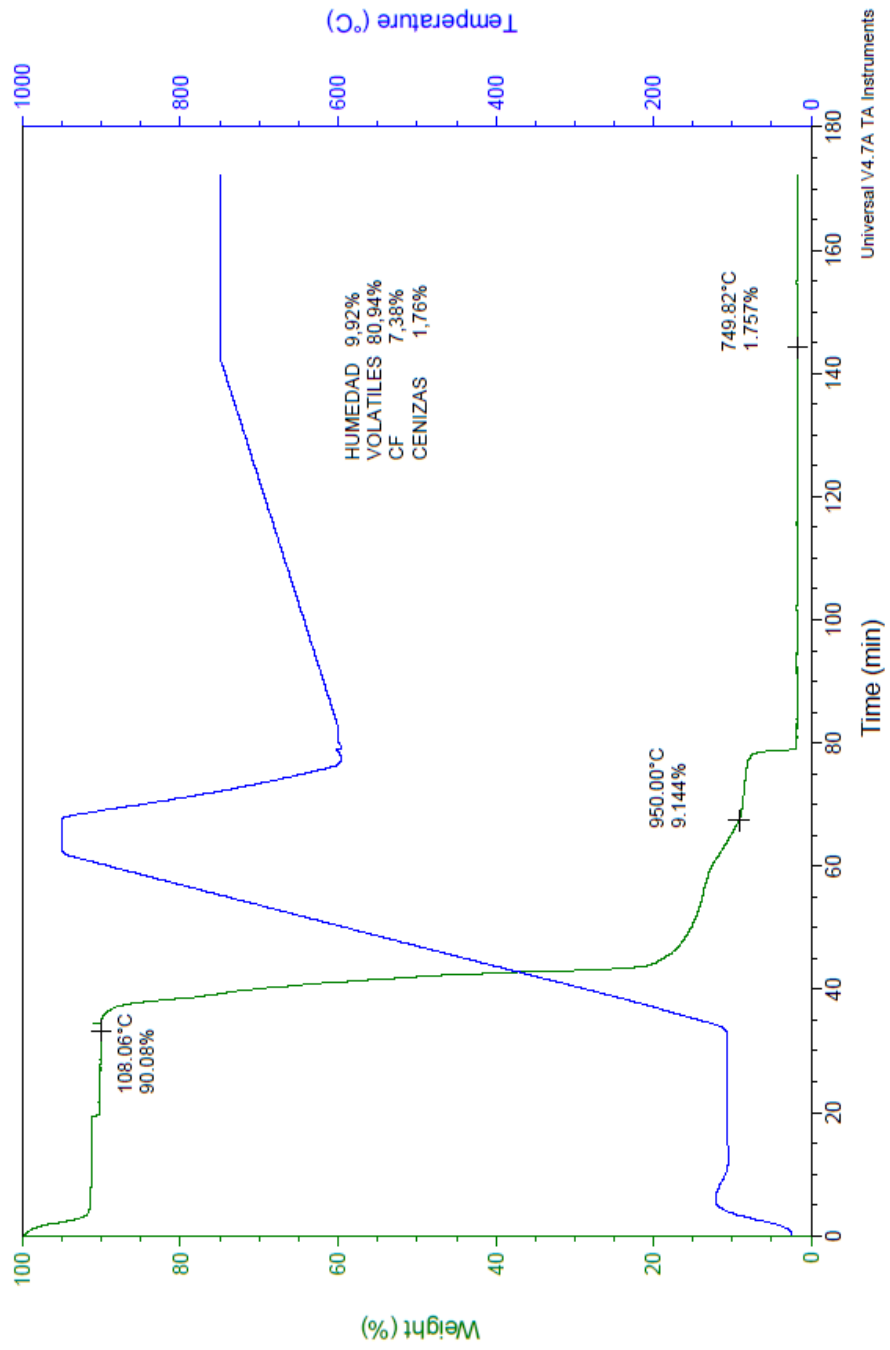
Protocolo:

- Rampa de 30°C/min hasta 107°C; isoterma durante 30.00 min
- Rampa de 30°C/min hasta 950°C; isoterma de 7 min
- Diminución de temperatura hasta 600°C
- Rampa de 2,5°C/min hasta 750.00°C; isoterma de 30 min

Sample: Bagazo de ca\_a volatiles #3  
Size: 11.2880 mg  
Method: Humedad- Volatiles bagazo  
Comment: en nitrogeno

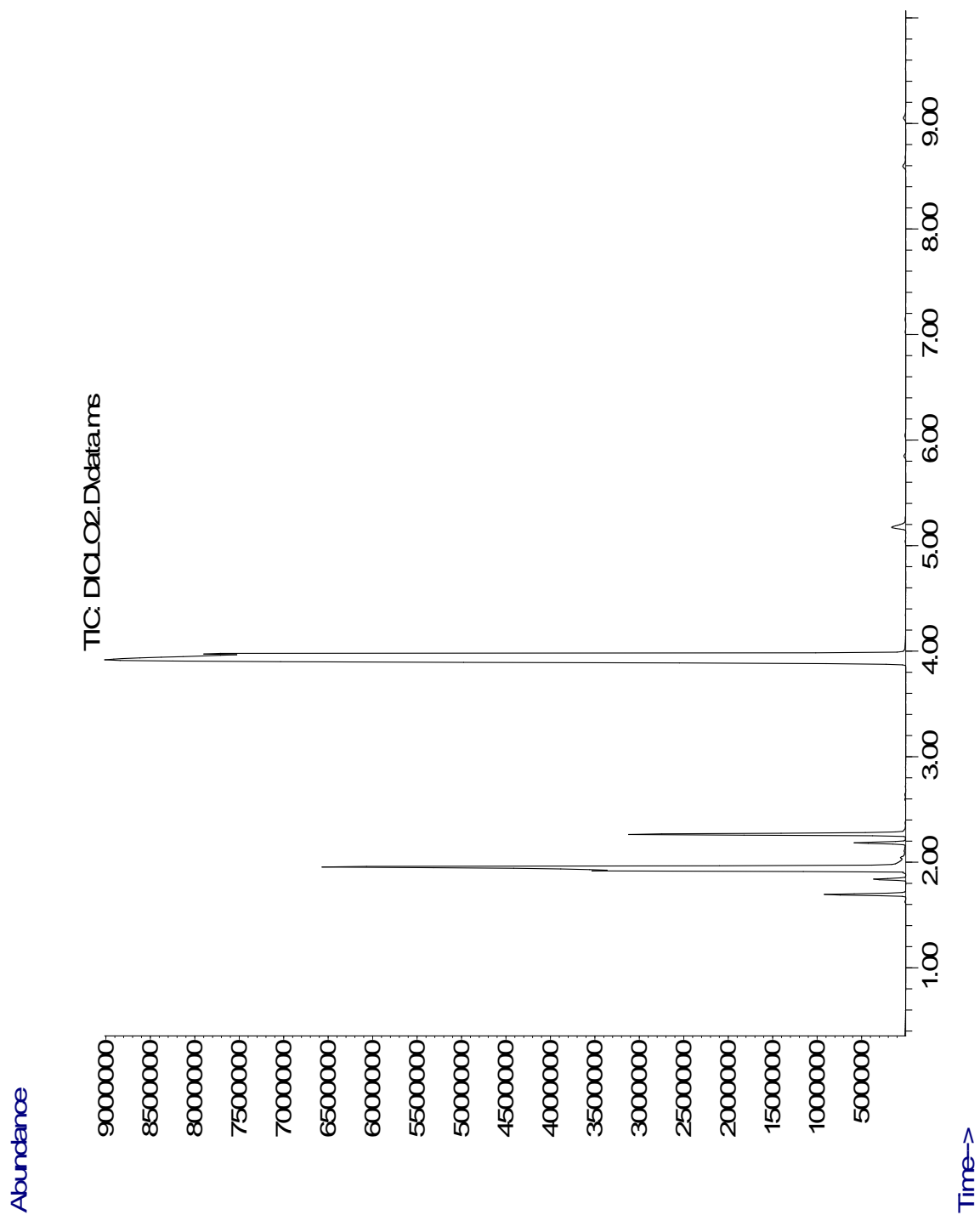
### TGA

File: C:\...Bagazo de ca-a volatiles -3.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 01-Mar-2012 09:14  
Instrument: 2050 TGA V5.1A

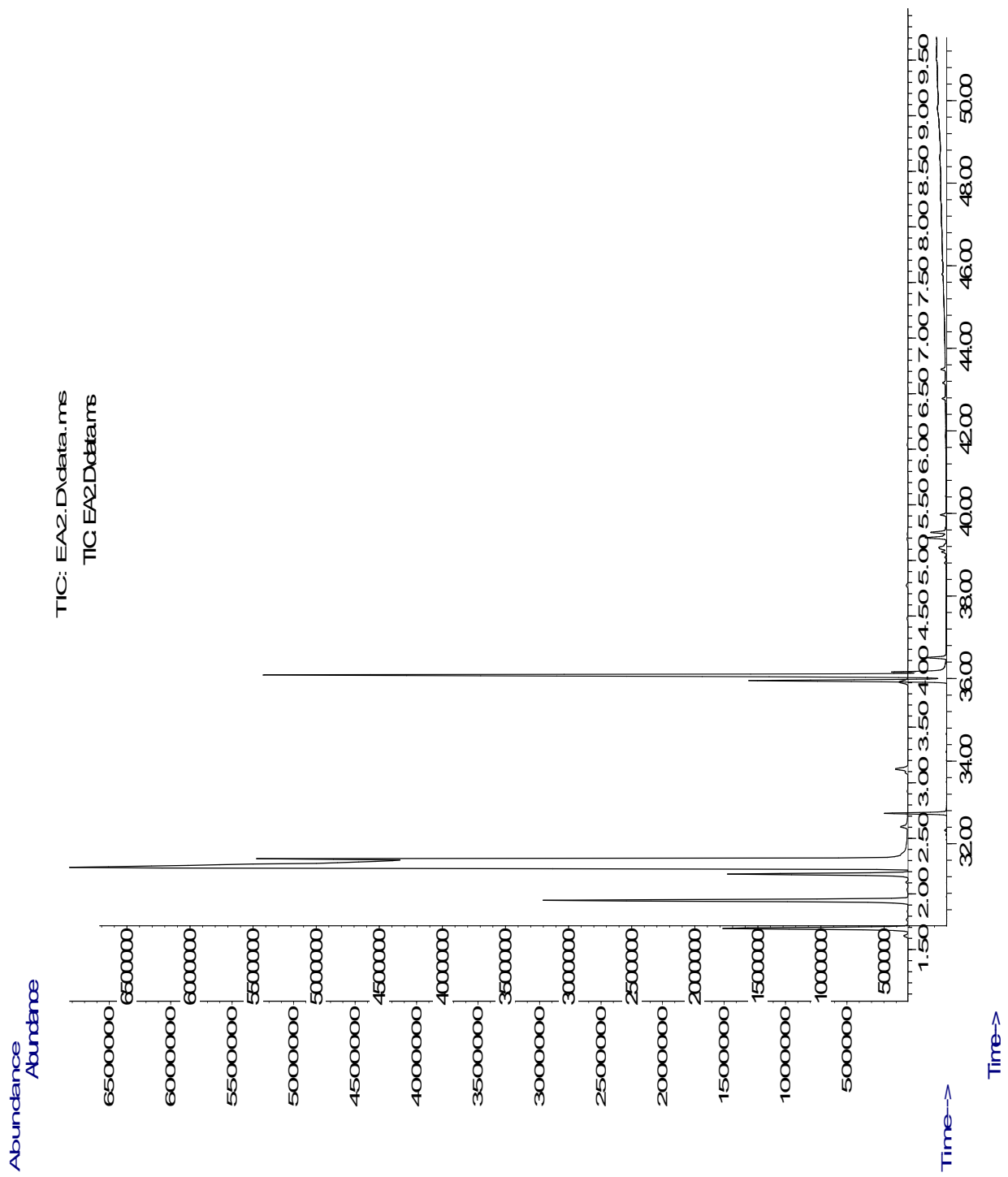


Universal V4.7A TA Instruments

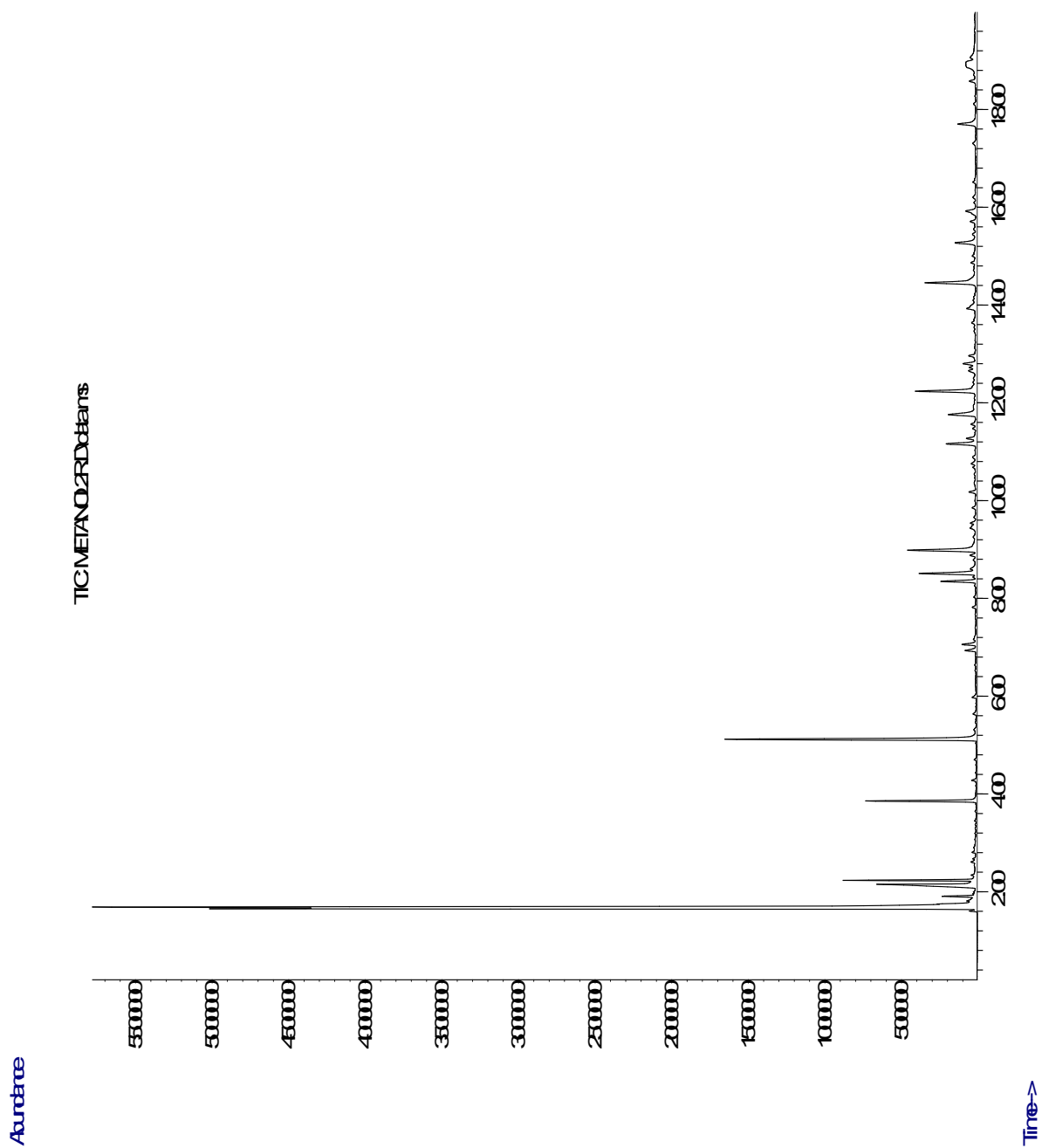
# ANEXO H. Espectro de masa de la fracción de bio-oil soluble en diclorometano



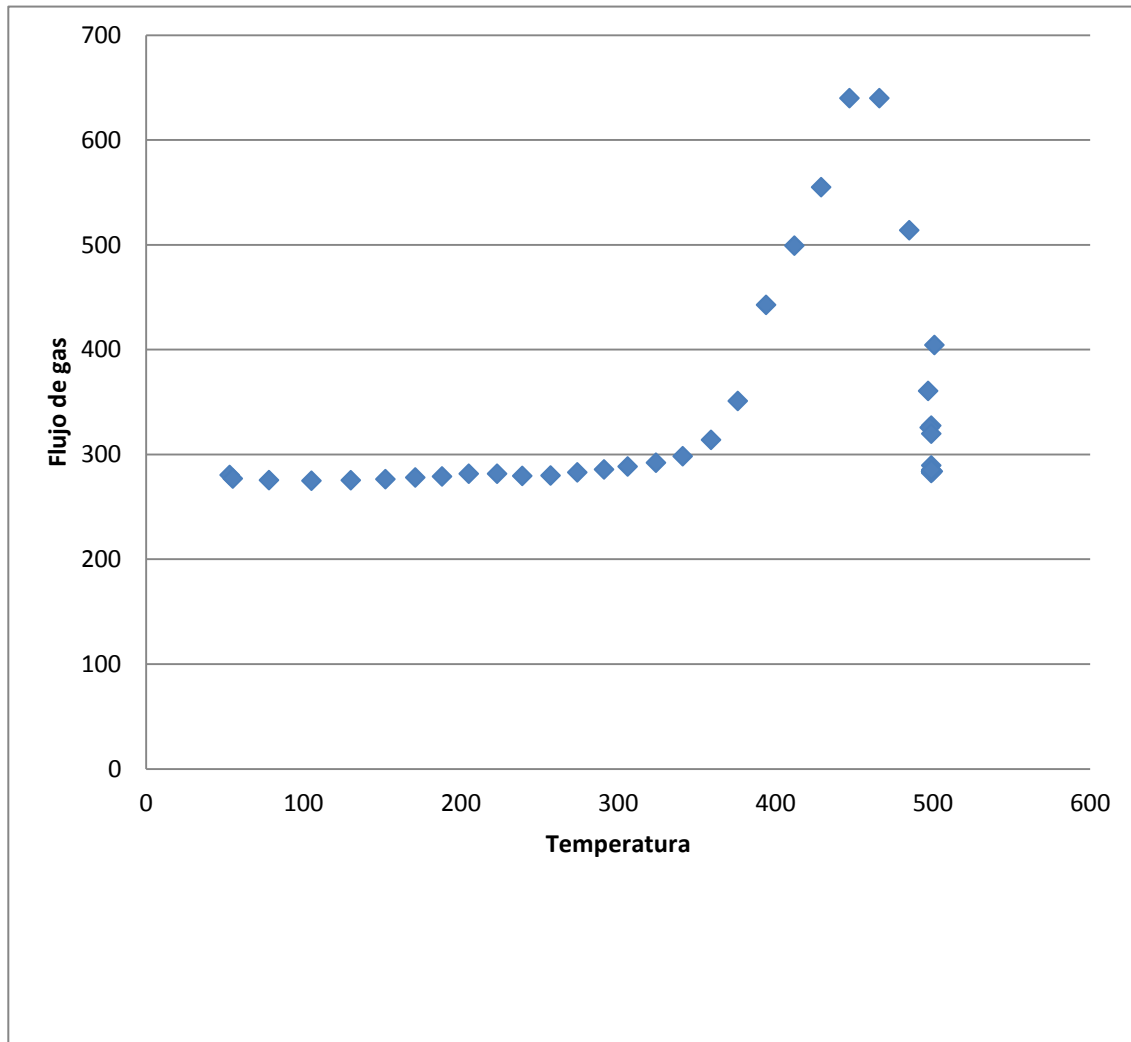
**ANEXO I.** Espectro de masa de la fracción de bio-oil soluble en acetato de etilo



# ANEXO J. Espectro de masa de la fracción de bio-oil soluble en metanol

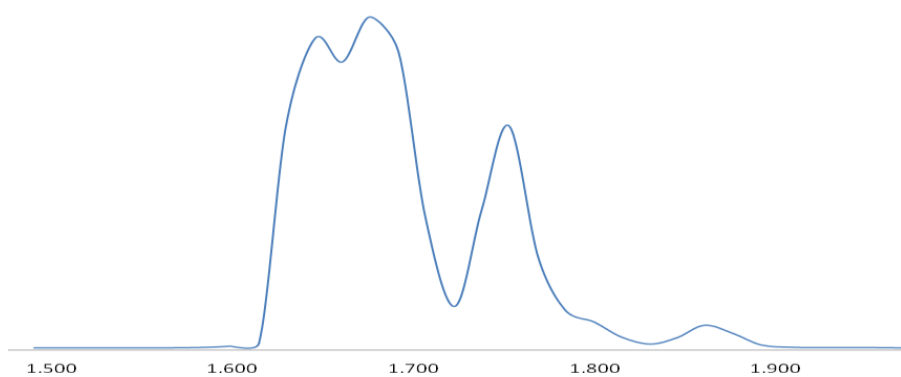


**ANEXO K.** Variación de cantidad de gas producido ante el aumento de la temperatura de operación

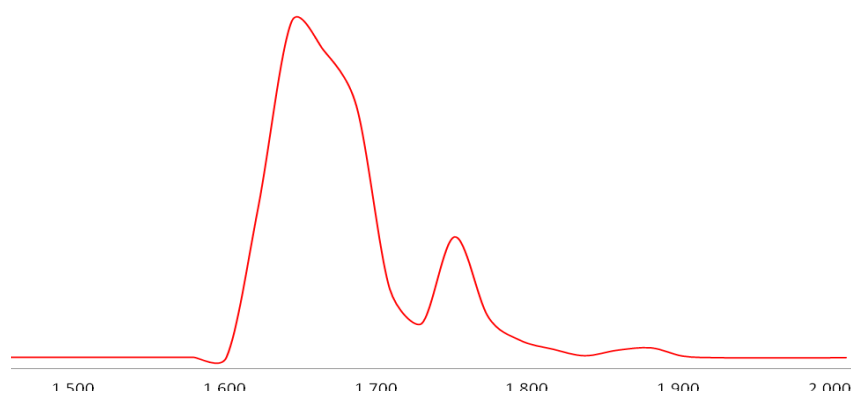


## ANEXO L. Análisis de cromatografía GC/SM de gases de reacción

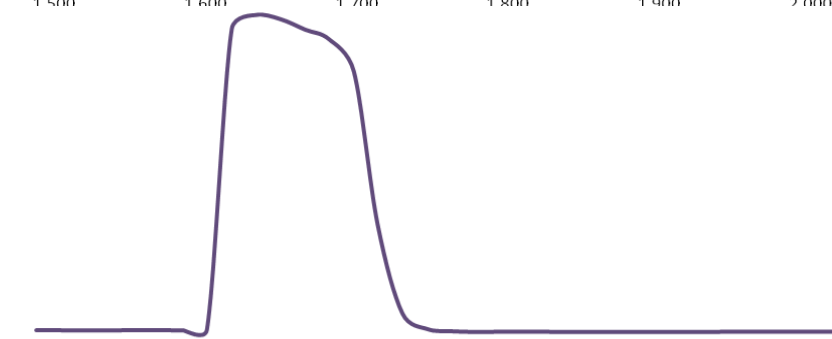
GAS 1. T= 20° C



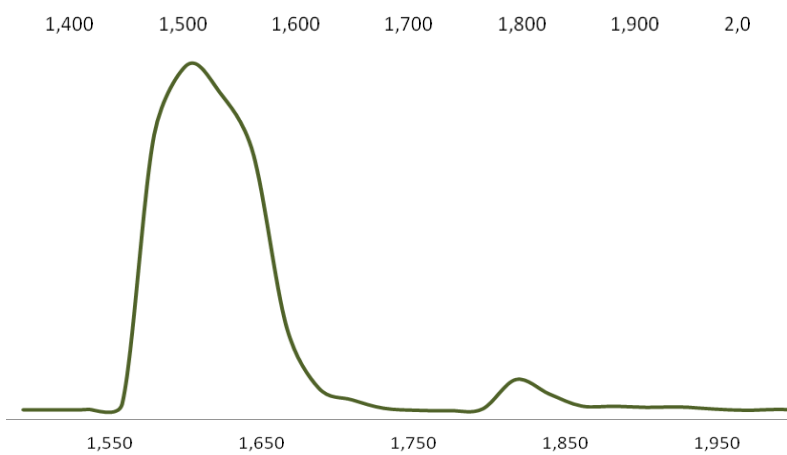
GAS 2. T= 25° C



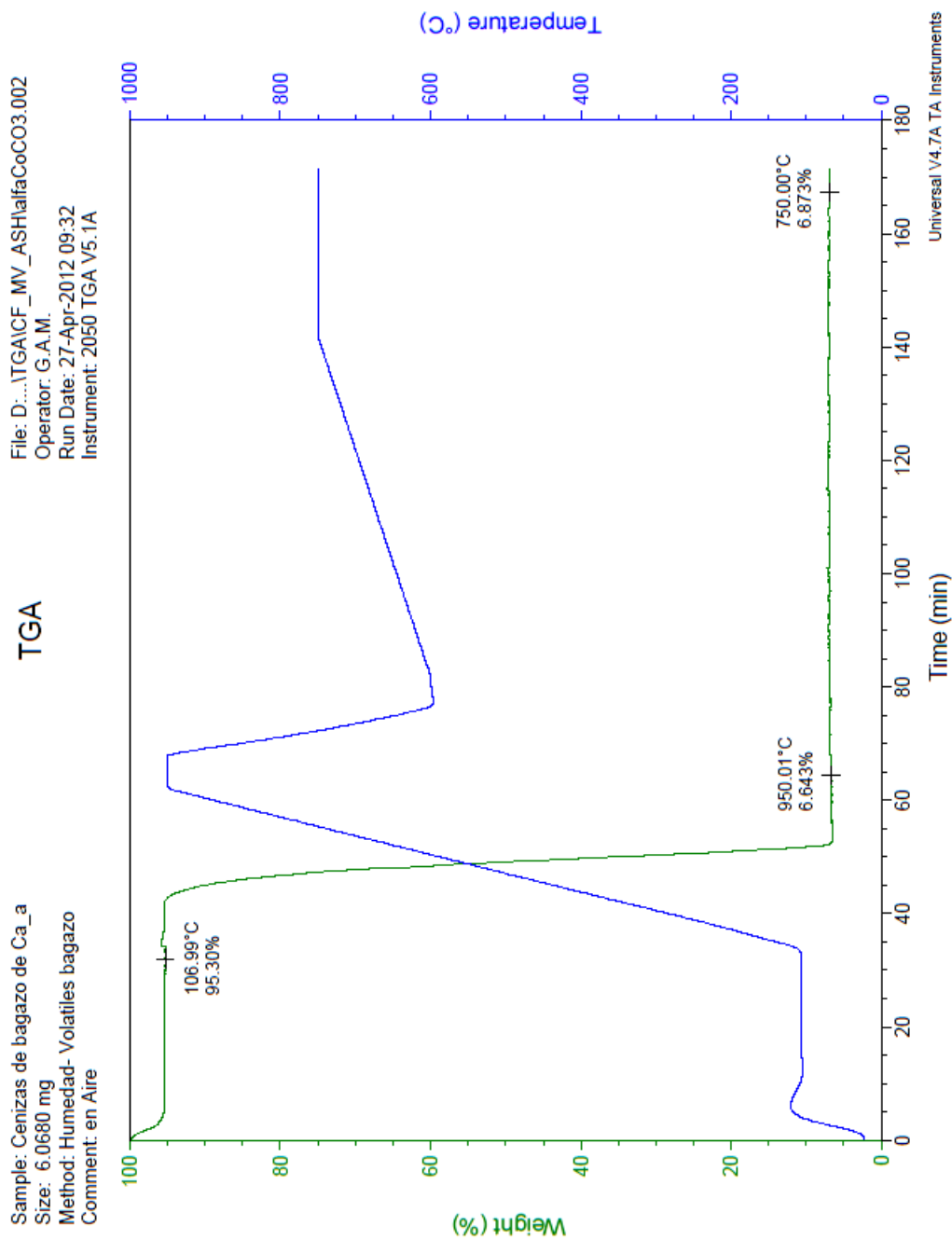
GAS 3. T= 50° C



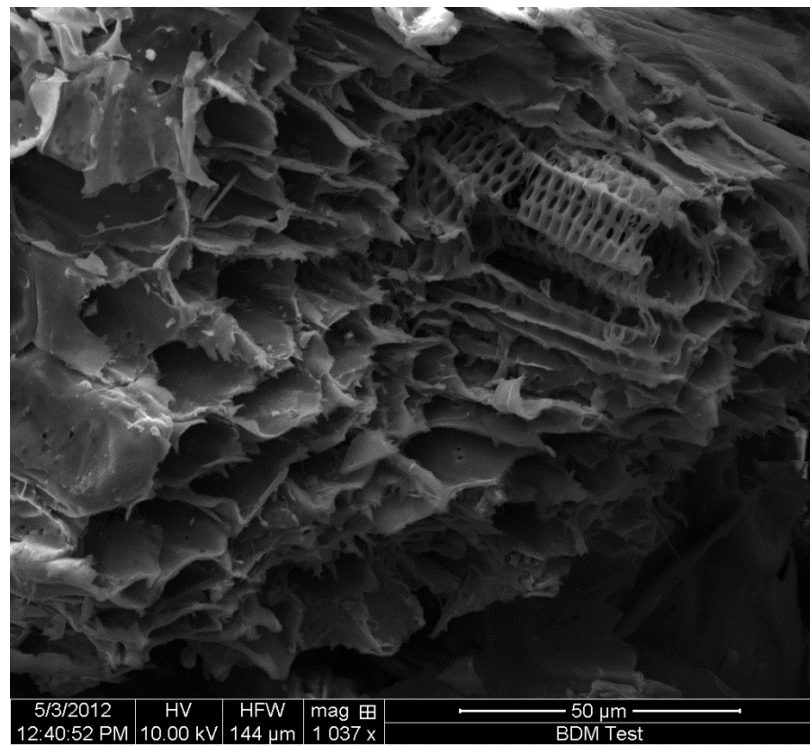
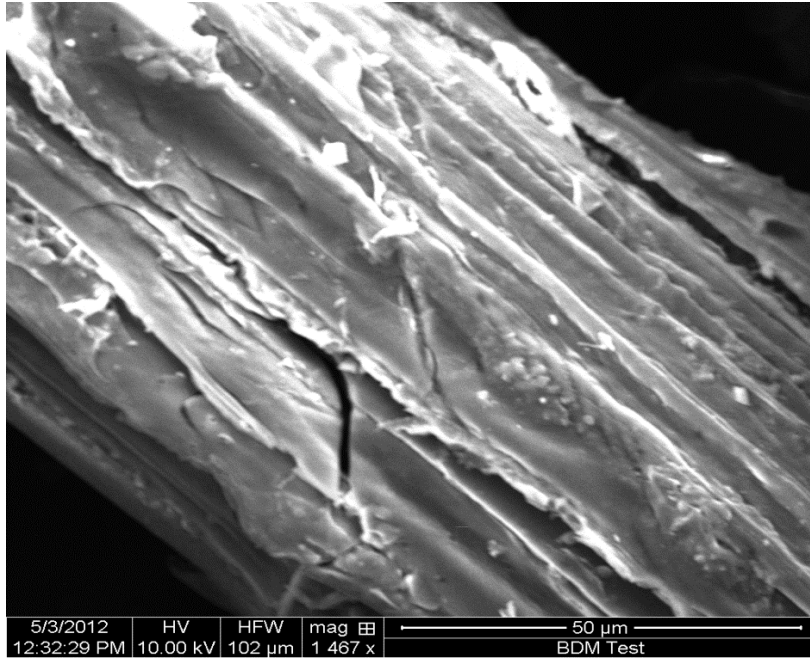
GAS 4. T= 200° C



# ANEXO M. Análisis próximo del biochar por ATG



## ANEXO N. Análisis microscopia electrónica FEG-SEM

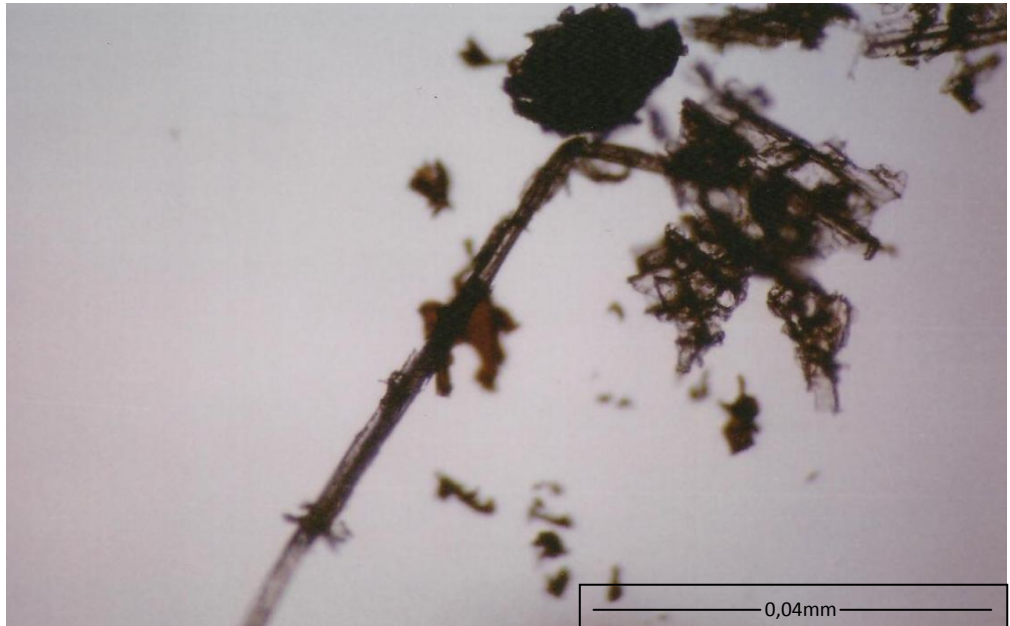


**ANEXO O.** Análisis microscopía óptica de bagazo y biochar

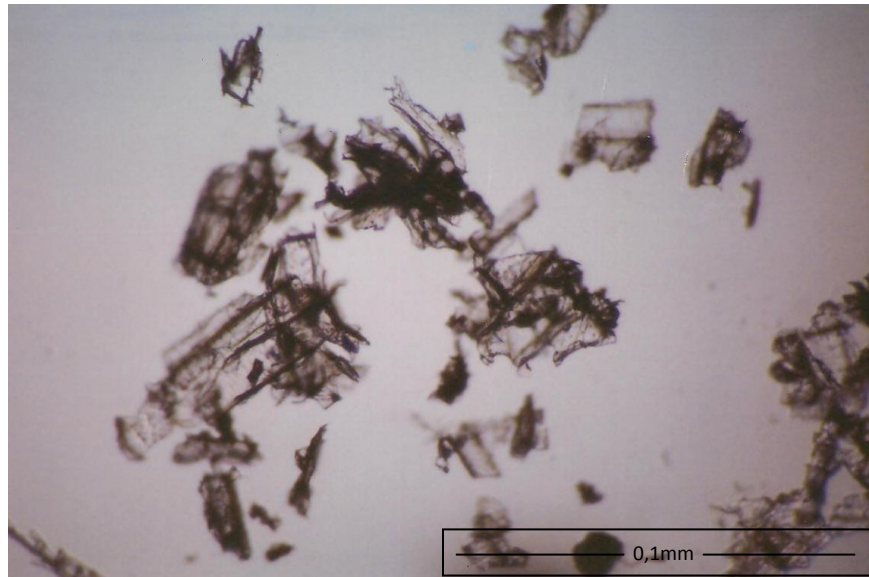
Bagazo:



Biochar:



Bagazo:



Biochar:

