

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO OIL A PARTIR DE
RAQUIS DE PALMA DE ACEITE POR PIRÓLISIS INTERMEDIA**

SINDY YURANY TARAZONA CARDENAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO OIL A PARTIR DE
RAQUIS DE PALMA DE ACEITE POR PIRÓLISIS INTERMEDIA**

SINDY YURANY TARAZONA CARDENAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

**María Paola Maradei García
Ing. Química Ph.D**

Co-director:

**Juan Sebastián Vecino Mantilla
Ing. Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

Dedicado

A Dios, por ser mi guía y permitirme alcanzar una meta más en mi vida junto a mi hermosa familia.

A mis padres, Teresa y Miguel, por ser el motor de mi vida, el impulso constante para luchar, por regalarme el amor incondicional y entregarme lo mejor de sí mismos.

A mis hermanos, Jose, Carlos y Cristian, por acompañarme siempre, brindarme su amor incondicional y animarme a ser cada día mejor.

A Henry, por ser más que un novio un amigo incondicional que siempre ha confiado y creído en mí, dándome fuerza, afecto y apoyo cuando lo he necesitado.

A todos mis compañeros de Ingeniería Química que me acompañaron en este proceso, compartiendo buenos y malos momentos.

A mis amigos y maestros que han hecho parte de mi vida regalándome valiosas enseñanzas.

Sindy

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la escuela de Ingeniería Química por darme la oportunidad de formarme como una profesional integral.

A la profesora María Paola Maradei García, por permitirme hacer parte de este proyecto, por compartirme sus conocimientos y brindarme su orientación y apoyo durante todo el proceso investigativo.

Al ingeniero Juan Sebastián Vecino Mantilla por su paciencia, colaboración y fiel compañía, gracias por impulsarme a seguir adelante y escucharme en mis interminables historias.

Al Centro Integrado de Laboratorios de Ingeniería Química (CLIQ), especialmente a la química Nathalia Bedoya por su ayuda, disposición y apoyo en este proyecto. También al ingeniero Guillermo Aceros por su gran colaboración.

Al Laboratorio de Procesos de la escuela de Ingeniería Química, a los técnicos Wilson Carreño y Eduardo Carreño por su especial ayuda y colaboración.

Al Laboratorio francés SOCOR ANALYSE ENVIRONNEMENTALE por el soporte tecnológico prestado.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1 METODOLOGÍA	18
1.1 DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO	18
1.2 ACTIVIDADES PRELIMINARES.....	19
1.2.1 Caracterización del raquis de palma.....	20
1.2.2 Selección metodología Simplex.....	21
1.3 PUESTA EN MARCHA	22
1.3.1 Protocolos de operación	22
1.3.2 Verificación de la reproducibilidad y cierre de balances.....	22
1.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
1.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ENERGÉTICA DEL BIO-OIL	24
2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL RAQUIS DE PALMA	24
2.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL.....	26
2.3 ANÁLISIS DE LAS VARIABLES INFLUYENTES EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL.....	28
2.3.1 Análisis estadístico	28
2.4 ESTUDIO DE LA TENDENCIA DE LOS RENDIMIENTOS DE BIO-OIL	32
2.4.1 Tendencia del rendimiento de bio-oil	32
2.4.2 Tendencia del rendimiento de la fase acuosa.....	33
2.4.3 Tendencia del rendimiento de fase orgánica	35
2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL BIO-OIL.....	36
2.6 PODER CALORÍFICO DEL BIO-OIL.....	37
CONCLUSIONES	39
RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	41
BIBLIOGRAFÍA EN ORDEN ALFABÉTICO	44
ANEXOS	47

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Tendencia del rendimiento de bio-oil en función de la temperatura y el tiempo de residencia.....	33
Gráfica 2. Tendencia del rendimiento de la fase acuosa en función de la temperatura y el tiempo de residencia.	34
Gráfica 3. Tendencia del rendimiento de la fase orgánica en función de la temperatura y el tiempo de residencia.	35
Gráfica 4. Poder Calorífico Superior del bio-oil obtenido en cada prueba.....	37

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad piloto de pirólisis de biomasa.....	18
Figura 2. Metodología desarrollada en el proyecto.	20

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones reportadas para los mejores rendimientos de bio-oil	17
Tabla 2. Análisis para la caracterización de raquis de palma	20
Tabla 3. Condiciones de las pruebas iniciales de la metodología SIMPLEX.....	22
Tabla 4. Propiedades del raquis de palma.	25
Tabla 5. Densidad aparente y fracción hueca para cada diámetro de partícula. ...	26
Tabla 6. Resultados de la optimización del proceso de producción de raquis de palma.....	27
Tabla 7. Rendimientos de la fase acuosa y orgánica del bio-oil obtenido en las pruebas de optimización.	28
Tabla 8. Análisis de varianza sobre las variables de la optimización.	29
Tabla 9. Análisis estadístico sobre cada factor del modelo ajustado.....	30
Tabla 10. Análisis de varianza del modelo ajustado.....	31
Tabla 11. Características físicas del bio-oil obtenido en cada prueba.....	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Metodología SIMPLEX	47
ANEXO B. Protocolos de operación de la unidad piloto de pirólisis	50
ANEXO C. Protocolo de separación de fases del bio-oil	55
ANEXO D. Tabla de toma de datos	56
ANEXO E. Tabla de reporte de resultados	57
ANEXO F. Resultados de las pruebas de la pirólisis	58
ANEXO G. Desarrollo experimental de la metodología SIMPLEX.....	59

RESUMÉN

TITULO: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE RAQUIS DE PALMA POR PIRÓLISIS INTERMEDIA*

AUTOR: SINDY YURANY TARAZONA CARDENAS**

PALABRAS CLAVES: Optimización, metodología simplex, rendimiento de bio-oil, raquis de palma, temperatura, tiempo de residencia tamaño de partícula.

En este estudio se optimizó el proceso de producción de bio-oil a partir de raquis de palma por pirólisis intermedia para identificar las mejores condiciones de temperatura, tiempo de residencia de los vapores y diámetro de partícula que maximicen el rendimiento del bio-oil. Los experimentos se desarrollaron en un reactor de lecho fijo, bajo la metodología simplex, que determinó que se había encontrado el óptimo pasada la realización de 9 ensayos. Las condiciones óptimas halladas fueron temperatura de 540°C, tiempo de residencia de los vapores de 31,26s y diámetro de partícula menores a 0,5mm para el máximo rendimiento de bio-oil de 48,39%. El bio-oil está constituido por dos fases, una fase orgánica que flota sobre una fase acuosa. Además, se midieron las propiedades del bio-oil producido en cada prueba, se obtuvo un pH ácido (3,44-3,88), densidades entre 914 y 988kg/m³ y poderes caloríficos entre 28,22 y 34,91MJ/kg. Los resultados del ANOVA muestran que la variable más influyente sobre el rendimiento del bio-oil es la temperatura, seguida por el tiempo de residencia, mientras que el diámetro de partícula no tiene un efecto significativo. Los datos se ajustaron a un polinomio de segundo orden que explica adecuadamente la variabilidad de los datos (R² de 98,56%).

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de ingeniería Química. Directora PhD. María Paola Maradei García. Codirector Ing. Juan Sebastián Vecino Mantilla.

ABSTRACT

TITLE: OPTIMIZATION OF THE PROCESS BIO-OIL PRODUCTION FROM EMPTY FRUIT BUNCHES PALM BY INTERMEDIATE PYROLYSIS*

AUTHOR: SINDY YURANY TARAZONA CARDENAS**

KEYWORDS: Optimization, simplex methodology, bio-oil yield, empty fruit bunches palm, temperature, residence time, particle size.

In this study the process of production of bio-oil from empty fruit bunches palm by intermediate pyrolysis was optimized to find the best conditions of temperature, vapors residence time and particle size that maximize bio-oil yield. The experiments were conducted using a fix-bed reactor. The simplex method was applied to experimental tests and the optimal conditions found to be at the temperature of 540°C, vapor residence time of 31,26s and particle size less than 0,5mm, the maximum yield of bio-oil was 48,39%. The bio-oil consists of two phases; an organic phase floats above an aqueous phase. In addition, the physics properties on bio-oil produced in each test were measured, pH obtained is acid (3,44-3,88), densities are between 914 and 988kg/m³ and calorific values between 28,22 and 34,91MJ/kg. ANOVA results show that the temperature is the most important variable on the bio-oil yield, followed by residence time, while the particle size does not have a significant effect. The data were fit to a second order polynomial that adequately explains the data variability (R² value of 98,56%).

* Thesis

** Faculty of Engineering Physic-Chemical. School of Chemical Engineering. Director PhD. María Paola Maradei García. Co-director Ms. Juan Sebastián Vecino Mantilla.

INTRODUCCIÓN

Debido al aumento de la demanda energética mundial y a los problemas que genera el consumo de combustibles fósiles, los gobiernos y la academia se han visto en la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía. La energía almacenada en la biomasa puede ser transformada en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos mediante procesos de conversión energéticos [1].

De esta forma, se ha planteado el uso de la biomasa residual, del sector industrial, forestal, agrícola y otros, para la elaboración de biocombustibles producto de la transformación bioquímica o termoquímica, como una buena alternativa energética sostenible, renovable, eficiente, rentable y con menores emisiones contaminantes [2].

De los biocombustibles provenientes de la biomasa residual se resaltan el bioetanol, biometanol, biodiesel, el biogás y el bio-oil [3]. La selección de la tecnología de conversión y el producto final dependen de algunas propiedades de la biomasa como el poder calorífico, composición química, el contenido de humedad, entre otros [4].

Como se había mencionado antes, los dos tipos principales de tecnologías son la bioquímica y la termoquímica. Los procesos de bioconversión son muy selectivos, requieren condiciones de operación específicas (suaves) para no afectar la vida de los microorganismos, los rendimientos de los productos son bajos, necesitan largos tiempos de reacción y el diseño y control del proceso deben ser mucho más precisos. Mientras que en la termoconversión se puede trabajar a diferentes condiciones de operación, se obtienen varios productos (mezclas complejas de distintos compuestos) y los tiempos de reacción no son tan largos [5].

En los procesos de termoconversión están la pirólisis, la gasificación y la combustión. La combustión es la oxidación total de la materia orgánica por el

oxígeno del aire liberando calor, esta tecnología está bien establecida comercialmente. Por otro lado, la gasificación es la reacción de productos orgánicos a alta temperatura en presencia de bajas cantidades de oxidantes y aunque ha sido investigada por muchos años, existen pocas unidades que operan con éxito usando biomasa como materia prima [6]. Finalmente, se tiene la pirólisis definida por Yaman *et al.* [7] como la descomposición térmica directa de la matriz orgánica (celulosa, hemicelulosa y lignina) en ausencia de oxígeno.

Actualmente, se considera a la pirólisis como una tecnología muy prometedora debido a que en un mismo proceso es posible obtener simultáneamente productos sólidos (biochar), gaseosos (syngas) y líquidos (bio-oil), además, este último, se ha demostrado que tiene propiedades similares al petróleo crudo y podría utilizarse como un sustituto de éste.[8].

Dependiendo de las condiciones de operación, la pirólisis de la biomasa se clasifica en 4 tipos: lenta, intermedia, rápida y flash. Según el tipo, la proporción de los productos se ve afectada. En la pirólisis lenta se favorece la producción de carbón debido a las bajas temperaturas y largos tiempos de residencia de los vapores, mientras que en la pirólisis rápida y flash se manejan altas temperaturas y tiempos de residencia muy cortos, propiciando así, la producción de vapores y gases. Para la pirólisis intermedia se requieren temperaturas moderadas y cortos tiempos de residencia, aumentando de ésta forma el rendimiento de productos líquidos (bio-oil) [6].

El bio-oil presenta varias ventajas, por ejemplo la facilidad de transporte y almacenamiento. Además, actualmente su uso no es sólo como biocombustible, también pueden ser empleados para la extracción de compuestos químicos y síntesis de productos [9, 10,11].

El bio-oil, también llamado aceite de la pirólisis, es normalmente de un color marrón oscuro y tiene un olor humeante distintivo; es una mezcla compleja de hidrocarburos oxigenados con una importante cantidad de agua que proviene del

contenido de humedad original de la biomasa y como subproducto de las reacciones que ocurren en la pirólisis [12].

La aplicación más investigada del bio-oil es como sustituto de combustibles derivados del petróleo; ha sido probado en motores, turbinas y quemadores por varios autores y también, tiene otras aplicaciones potenciales debido a su composición química [10]. De hecho, los grupos funcionales más abundantes presentes en el bio-oil son el grupo carbonilo, el grupo carboxílico y fenólico, que pueden ser convertidos en productos de química fina con alto valor agregado.

De ahí, el interés en hallar las condiciones de operación más favorables (temperatura, diámetro de partícula, tiempo de residencia de los gases, flujo de nitrógeno, rampa de calentamiento, presión, entre otras) que permitan maximizar el rendimiento de bio-oil.

El presente estudio se enfoca entonces en optimizar la producción de bio-oil a partir de pirólisis intermedia de raquis de palma de aceite con miras a hallar las mejores condiciones de operación que maximicen su rendimiento, así como en analizar la influencia de éstas en la producción de bio-oil. Esto se fundamenta en el interés del uso del raquis de palma como alternativa química y energética para el departamento de Santander, dándole un uso apropiado a las 232,627kt/año de raquis que la industria de aceite de palma genera en el departamento [13,14].

La Tabla 1 muestra las condiciones reportadas para obtener los mejores rendimientos a partir de diferentes biomásas. Las condiciones óptimas están determinadas por la forma en que cada factor afecta el proceso de pirólisis, en el caso de la temperatura, es primordial en el proceso, ya que es la encargada de la descomposición térmica de la biomasa. Temperaturas muy elevadas craquean el bio-oil haciendo que su rendimiento disminuya y aumenten los productos gaseosos [15]. El rendimiento de bio-oil suele ser mayor entre 400 y 550 °C, el efecto de la temperatura obliga al material volátil presente en la biomasa a salir de la misma.

Tabla 1. Condiciones reportadas para los mejores rendimientos de bio-oil

Bio Masa	Temperatura [°C]	Flujo N₂ [ml/min]	Diámetro de partícula [mm]	Rampa de calentamiento [°C/min]	Rendimiento bio-oil [%p]	Ref.
Tuza de mazorca	500	100	0,43-0,60	40	26,44	[15]
Residuos de laurel	500	100	0,42-0,85	10	21,91	[16]
Cáscara de palma	500	2000	1,70-2,00	N.R.	46,40	[17]
Bagazo de Caña	530	N.R.	0,45	50	31,00	[18]

Otro parámetro importante es el tiempo de residencia de los vapores en la zona de calentamiento que determina los productos finales que se obtendrán, mayores tiempos de residencia permiten el craqueo de los primeros productos de la pirólisis favoreciendo el rendimiento de syngas, mientras que tiempos de residencia cortos ocasionan que el gas de arrastre elimine rápidamente los volátiles de la zona caliente evitando reacciones secundarias [16].

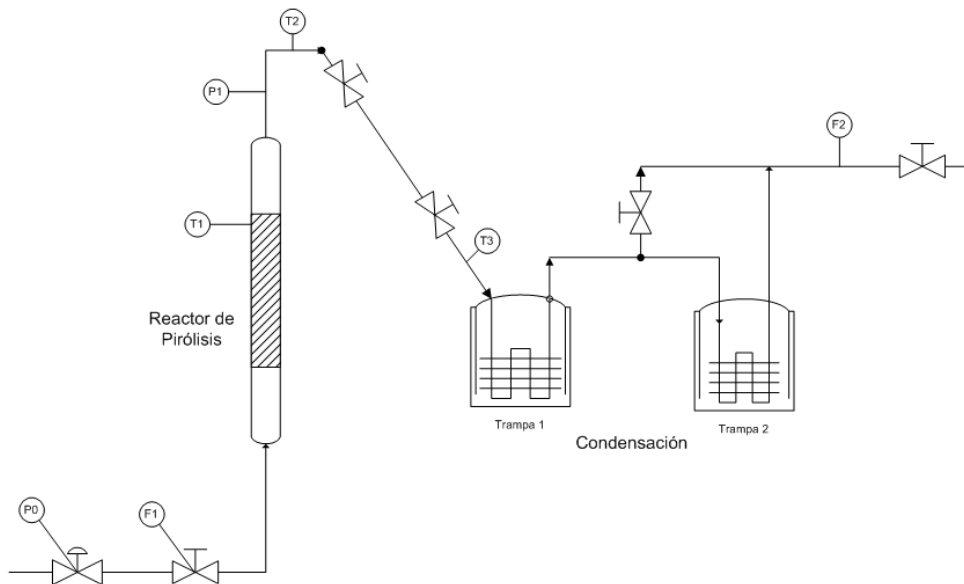
Por otra parte, sobre el diámetro de partícula autores como Kim *et al.* [19] han hallado que pequeños tamaños de partícula favorecen la transferencia de calor a través del lecho. De hecho, un incremento en el diámetro de partícula ocasiona grandes gradientes de temperatura que hace que incremente el rendimiento del residuo sólido y disminuyan los productos líquidos y gaseosos.

1 METODOLOGÍA

1.1 DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO

La unidad piloto de pirólisis utilizada en el desarrollo del proyecto se detalla en la Figura 1. Fue diseñada y montada por Calderón M. y Torres A. [20], posteriormente Álvarez P. [21] realizó algunas modificaciones.

Figura 1. Unidad piloto de pirólisis de biomasa.



Fuente: autora.

El nitrógeno, gas responsable de la formación de la atmosfera inerte, es alimentado al reactor por la parte inferior, su entrada se regula por medio de una válvula on-off.

El reactor está fabricado en acero inoxidable 316L, tiene 54cm de longitud, un diámetro interno de 3,5cm y diámetro externo 3,9cm. Para evitar el arrastre de material sólido tiene instaladas rejillas a la entrada y la salida. El calentamiento dentro del piloto está a cargo de un horno tubular eléctrico que tiene una potencia máxima de 2400W a 220V, maneja rampas de calentamiento promedio de 33°C/min y está construido en ladrillo refractario con carcasa de acero inoxidable.

Luego de que ocurre la pirólisis en el reactor, el gas de arrastre (N_2) conduce los gases y vapores producidos hacia la tubería de la salida, donde se ubica un manómetro de marca Cole-Parmer que mide la presión del sistema. La tubería de salida que va desde el reactor hasta el sistema de enfriamiento cuenta con un cordón de calentamiento, para evitar la previa condensación del bio-oil y el retorno de éste al reactor, el cordón alcanza una temperatura de $300^\circ C$.

Finalmente la mezcla de gases y vapores pasa por las trampas de enfriamiento 1 y 2, elaboradas en acero inoxidable, en las que se carga hielo y CO_2 sólido (hielo seco), respectivamente. En las trampas se recogen los vapores condensables (agua y bio-oil) y los gases siguen su paso a un medidor de flujo de marca de Cole-Parmer (rango: 0-640ml/min), y siguen hacia la salida de la unidad piloto. Con este flujómetro se lleva registro de los gases de síntesis producidos durante la prueba, este registro es importante para la posterior cuantificación de los gases en el cierre del balance de masa. La salida de la unidad piloto está dotada con una válvula de aguja con el objetivo de controlar el flujo de los gases.

1.2 ACTIVIDADES PRELIMINARES

En la Figura 2 se muestra la metodología empleada durante el desarrollo del estudio.

Figura 2. Metodología desarrollada en el proyecto.



Fuente: autora.

1.2.1 Caracterización del raquis de palma

En la Tabla 2 se presentan las pruebas realizadas al raquis de palma: determinación del poder calorífico superior (PCS) y del poder calorífico inferior (PCI), análisis próximo, análisis último, contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, cálculo de la densidad real y la densidad aparente de los diferentes diámetros de partícula.

Tabla 2. Análisis para la caracterización de raquis de palma

Tipo de análisis	Variable	Norma	Laboratorio
Análisis Próximo	Volátiles	ASTM D7582-10	CILIQ
	Carbón fijo		
	Cenizas		
Análisis elemental	C	XP CEN/TS 15104	SOCOR ANALYSE ENVIRONNEMENTALE
	H		
	O		
	N		
Análisis	Extracción	ASTM D1110-56(77)	Laboratorio de

Estructural	Acuosa		Investigación de
	Extracción	ASTM D1110-56(77)	Ingeniería Química
	Orgánica		
	Holocelulosa	ASTM D1104-56(78)	
	Celulosa	ASTM D1103-60(77)	
	Lignina	ASTM D1106-96(2007)	
Análisis de Inorgánicos	Compuestos inorgánicos	EN 15297- EN 15290	SOCOR ANALYSE ENVIRONNEMENTALE
	Otros parámetros	PCI	ASTM D240
	PCS		
	Densidad real	BS EN 1936	Laboratorio de
	Densidad aparente	CEN/TS 15103	Investigación de Ingeniería Química

Fuente: autora.

1.2.2 Selección metodología Simplex

Para la optimización del proceso de pirólisis se escogieron tres parámetros: la temperatura (T), el tiempo de residencia de los gases (τ) y el diámetro de partícula de la biomasa (Dp), con el fin de conocer su influencia sobre la variable de respuesta, el rendimiento de bio-oil (%Rend.).

Según la metodología SIMPLEX empleada (cf. Anexo A), cada parámetro representa una dimensión (k) en un espacio factorial, y el SIMPLEX estará definido por (k+1) puntos en el espacio, de esta manera se tiene un espacio factorial 3D (T, τ , Dp) y SIMPLEX de (3+1) puntos (tetraedros), cada punto de los tetraedros corresponde a las condiciones de (T, τ , Dp) a las que debe ser realizada una prueba.

Los puntos del tetraedro inicial se escogieron según los datos encontrados en la literatura (reportados en la Tabla 1) de las mejores condiciones de (T, τ , Dp) para obtener bio-oil, con el fin de iniciar la metodología SIMPLEX en una región

cercana al óptimo. Las condiciones de las 4 primeras pruebas (R1, R2, R3, R4) se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de las pruebas iniciales de la metodología SIMPLEX

Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo de residencia [s]	Diámetro de partícula [mm]
R1	500	47,24	$D_p < 0,50$
R2	480	23,50	$0,50 < D_p < 0,85$
R3	460	49,20	$0,85 < D_p < 1,00$
R4	520	49,95	$1,00 < D_p < 1,40$

A partir de los resultados, se evalúa la variable de respuesta, se rechaza el peor de los 4 puntos y se calculan las condiciones de la siguiente prueba (R5), así sucesivamente. Los criterios de parada usados fueron: el límite de operación del equipo y las variaciones poco significativas del rendimiento del bio-oil comparadas con los rendimientos anteriores y además, el consumo energético, ya que se prefiere obtener el alto rendimiento a las temperaturas más bajas posibles.

1.3 PUESTA EN MARCHA

1.3.1 Protocolos de operación

Antes de empezar a realizar las pruebas se estudiaron los protocolos de la unidad piloto de pirólisis, estos incluyen protocolos de carga, prueba de fugas, arranque, parada y descarga del reactor, se pueden consultar en el anexo B, además del protocolo de separación de fases, detallado en el anexo C.

1.3.2 Verificación de la reproducibilidad y cierre de balances

Con miras a reducir la inercia del sistema y evitar un desarrollo experimental inadecuado, se realizaron pruebas preliminares para verificar la reproducibilidad y

cierre de balances con duplicados a las mismas condiciones de temperatura, flujo de N_2 y diámetro de partícula. El criterio para comenzar las pruebas experimentales fue el cierre del balance de masa por encima del 90%p.

1.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La recolección del raquis de palma se hizo de plantaciones del norte del departamento de Santander. La biomasa recibió un pretratamiento físico que comenzó con el secado a 105°C en una estufa durante 24 horas. Luego, se realizó el corte, molienda y tamizado, utilizando tijeras, un molino de cuchillas marca WILEY Modelo 0.3 y tamices marca TYLER (ASTM E-11), se emplearon mallas número 35, 20, 18 y 14, para obtener una distribución de diámetro de partícula como los presentados en la Tabla 3, establecidos previamente a partir de la literatura [16,21,22]. Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre, de calidad AP grado 5.0 vendido por la empresa Linde de Colombia S.A.

Todas las pruebas experimentales fueron desarrolladas a 100kPa relativos de presión (1bar relativo), con una altura del lecho de 25cm y siguiendo los protocolos de la unidad piloto de pirólisis.

Además, se calculó el tiempo de residencia de los vapores teniendo en cuenta la velocidad superficial del gas de arrastre, la porosidad y el volumen del lecho, la temperatura y presión en el reactor y las condiciones a las que se mide el flujo de nitrógeno a la salida de la unidad piloto [21]. Para calcular la masa total de gas producido se empleó un peso molecular promedio (38g/mol) reportado por García *et al.* [18] para gases de pirólisis de bagazo de caña de azúcar.

En el desarrollo de las pruebas se tomaron cada 2 minutos los valores del flujo a la salida del piloto y de la temperatura del reactor, estos datos se reportaban en la tabla de datos que se puede consultar en el anexo D. Una vez terminada la prueba

(siguiendo los protocolos) se pasa a la separación de fases (cf. anexo C) y se llena el reporte de resultados (cf. anexo E).

1.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ENERGÉTICA DEL BIO-OIL

El bio-oil obtenido está constituido por una fase orgánica (oscura) y una fase acuosa (clara). La separación de estas fases se realizó mediante una extracción líquido-líquido utilizando como agente extractor diclorometano de calidad analítica, vendido por Merck.

Por otra parte, un pHmetro de marca Schott Instruments fue empleado para medir el pH de la fase acuosa obtenida, estos valores se asumieron como el pH del bio-oil para cada muestra. También, se cuantificó la densidad de cada una de las fases usando un picnómetro de 1ml. Las mediciones del pH y de la densidad se realizaron basadas en las normas ASTM E70 y D4052 respectivamente.

Para la caracterización energética se midió el PCS de las fases orgánicas en un calorímetro PARR 6220, se utilizó ácido benzoico como ayudante para la combustión, basados en el método ASTM D240.

2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL RAQUIS DE PALMA

La Tabla 4 contiene los análisis realizados para la caracterización del raquis de palma. El PCS del raquis encontrado fue 20,85 MJ/kg similar al reportado por Sulaiman *et al.* [23], y el PCI fue 19,55MJ/kg que está relativamente por encima del hallado por Escalante *et al.* [13]. El raquis de palma tiene mayor densidad energética al comparar con otras biomasa como el bagazo de caña que tiene un PCS aproximadamente de 15,08MJ/kg [21] y los residuos de laurel con un PCS de 19,77MJ/kg [16].

En el análisis próximo se encontró un contenido de humedad del 8,86%p, los demás parámetros se reportan en base seca en la Tabla 4 con un alto contenido de volátiles, este resultado es semejante al encontrado por Khor *et al.* [24], aunque el raquis utilizado en este estudio tiene mayor contenido de cenizas. Comparando con el bagazo de caña de azúcar [21], el raquis tiene menos humedad que el bagazo, menor contenido de volátiles, mayor cantidad de carbono fijo y un porcentaje de cenizas mayor, debido a esto el rendimiento de bio-oil podría verse afectado al usar como materia prima una biomasa o la otra.

Respecto al análisis elemental, sobresale el mayor contenido de carbono que de oxígeno. Del análisis estructural se observa un bajo contenido de lignina comparado con el de celulosa y hemicelulosa. Éstos análisis coinciden con los resultados hallados por Khor *et al.* [24] en la caracterización de fibras de raquis de palma.

Tabla 4. Propiedades del raquis de palma.

Análisis Próximo base seca [%p]*	Análisis Último [%p]	Análisis Estructural base seca libre de extraíbles[%p]**	Análisis de Inorgánicos [ppm]
Volátiles	81,01	C 50,1	Celulosa 37,11
Carbón fijo	12,23	H 6,31	Hemicelulos 38,96
Cenizas	6,76	O 42,99	Lignina 23,92
		N 0,60	
			K 14854
			Ca 1084
			Mg 1028
			P 666
			Si 1588

El análisis de inorgánicos muestra la presencia de 16 metales en el raquis, en la Tabla 4 se presentan los que están en mayor cantidad. Comparando con los resultados de contenido de inorgánicos del bagazo de caña utilizado por Alvarez

[21] para su estudio, se observa que el bagazo tiene un contenido considerablemente menor de estos elementos, aunque los más abundantes sean los mismos (K, Ca, Mg, P, Si).

La densidad real del raquis encontrada fue $1176,45\text{kg/m}^3$, en la Tabla 5 se encuentran las densidades aparentes para cada diámetro de partícula, con estos datos se calculó la porosidad, como $\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}\right)$ [25].

Tabla 5. Densidad aparente y fracción hueca para cada diámetro de partícula.

Diámetro de partícula [mm]	Densidad aparente [kg/m^3]	Porosidad
Dp<0,50	359,2 $0\pm 13,30$	0,70
0,50<Dp<0,85	394,00 $\pm 14,20$	0,67
0,85<Dp<1,00	371,30 $\pm 7,20$	0,68
1,00<Dp<1,40	337,30 $\pm 7,30$	0,71

Las densidades aparentes halladas son mayores que las de bagazo de caña encontradas por Alvarez [21], esto indica que el raquis de palma contiene más masa por unidad de volumen, esta densidad determinaba la cantidad de raquis de palma a cargar para cada prueba realizada.

2.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL

En el desarrollo de la metodología SIMPLEX, el criterio de parada determinó que se había encontrado el óptimo pasada la realización de nueve ensayos. La Tabla 6 contiene las condiciones de operación y los rendimientos de bio-oil promedio para cada una de las pruebas llevadas a cabo en la optimización realizada por la metodología SIMPLEX. En los anexos F y G se presenta información más detallada de los rendimientos de todos los productos de la pirólisis y su desarrollo experimental.

Se encontró que las condiciones óptimas para la producción de bio-oil (prueba R5) se logran a una temperatura de 540°C, tiempo de residencia de 31,26s y diámetro de partícula menor a 0,50mm. En esas condiciones el rendimiento obtenido fue 48,39%p, el cual es 11,75% superior al obtenido en las peores condiciones de producción (prueba R3).

Al comparar con los resultados presentados por Alvarez [21] para pirólisis intermedia de bagazo de caña, que obtuvo un máximo rendimiento de bio-oil del 53,56%p, el margen de diferencia es aproximadamente del 5,17%p, las condiciones óptimas halladas en ese estudio fueron: temperatura de 513°C, tiempo de residencia de 78,72s y diámetros de partícula de 0,85-1,00mm. El bajo rendimiento alcanzado del bio-oil de raquis de palma respecto al del bagazo de caña se podría atribuir al alto contenido inorgánicos presentes en el raquis, éstos tienen un efecto catalítico en las reacciones secundarias de la pirólisis haciendo que disminuya el rendimiento de bio-oil [6]. Otro factor importante que aumenta el rendimiento de bio-oil es el contenido de volátiles, en donde el bagazo supera en un 9,01% al contenido de volátiles del raquis.

Tabla 6. Resultados de la optimización del proceso de producción de raquis de palma.

Prueba	Temperatura [°C]	Diámetro de partícula [mm]	Tiempo de residencia [s]	Rendimiento de bio-oil [%p]
R1	500	Dp<0,50	47,24	39,63 ± 0,80
R2	480	0,50<Dp<0,85	23,50	39,88± 0,59
R3	460	0,85<Dp<1,00	49,20	36,64± 0,62
R4	520	1,00<Dp<1,40	49,95	41,06 ± 0,98
R5	540	Dp<0,50	31,26	48,39 ± 0,20
R6	527	1,00<Dp<1,40	22,58	45,68 ± 0,08
R7	578	1,00<Dp<1,40	45,69	45,72 ± 0,86
R8	577	0,85<Dp<1,00	16,40	46,50 ± 0,56
R9	603	Dp<0,50	39,66	46,91 ± 0,02

En la tabla 7 se presentan los rendimientos de las fases orgánica y acuosa en base a la cantidad de raquis de palma cargada al reactor, la suma de los rendimientos de cada fase resulta en el rendimiento de bio-oil total. En este estudio coincidieron las condiciones del óptimo rendimiento de bio-oil (prueba R5), con condiciones más favorables para obtener el mayor rendimiento de la fase orgánica, sin embargo, más adelante se describen con más detalle las tendencias de cada fase.

Tabla 7. Rendimientos de la fase acuosa y orgánica del bio-oil obtenido en las pruebas de optimización.

Prueba	Fase acuosa [%p]	Fase orgánica [%p]
R1	24,92 ± 1,28	13,33 ± 3,91
R2	29,97 ± 0,01	9,91 ± 0,60
R3	27,78 ± 0,35	8,87 ± 0,28
R4	32,27 ± 0,91	8,80 ± 0,06
R5	30,74 ± 0,02	17,66 ± 0,22
R6	34,19 ± 0,38	11,48 ± 0,47
R7	34,89 ± 0,85	10,84 ± 0,01
R8	32,24 ± 1,23	13,66 ± 0,66
R9	32,51 ± 1,16	14,39 ± 1,19

2.3 ANÁLISIS DE LAS VARIABLES INFLUYENTES EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL

2.3.1 Análisis estadístico

Para determinar la significancia estadística en el rendimiento de bio-oil de cada una de las variables utilizadas en el proceso de optimización, se escogió de los Modelos Lineales Generalizados (MGL) el análisis de varianza (ANOVA) empleando el software estadístico Statgraphics Centurion XV, que arroja los resultados que se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis de varianza sobre las variables de la optimización.

Variable	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
T	157,311	1	157,311	38,94	<0,001
Dp	0,013	1	0,013	<0,001	0,956
τ	21,596	1	21,596	5,350	0,037
Residuo	56,562	14	4,040		
Total	267,015	17			

(Corregido)

En el análisis ANOVA se escogió un nivel de significancia del 5% y la suma de cuadrados tipo III, de esta manera, la contribución individual de cada variable se midió eliminando los efectos de las demás. El valor-P de la temperatura indica que esta variable tiene el mayor efecto sobre el rendimiento de bio-oil con un 95% de nivel de confianza. Por otra parte, el tiempo de residencia también satisface el nivel de confianza ya que su valor-P es inferior a 0,05 pero su aporte es menos significativo que el de la temperatura. Finalmente, el valor-P del diámetro de partícula revela que no se puede eliminar la hipótesis nula y por tanto, esta variable no tiene un efecto significativo en el rendimiento del bio-oil en el rango de operación de este estudio.

Con el fin de evaluar un buen modelo que explique el comportamiento de los datos, Tamunaidu *et al.* [26] sugieren ajustar los datos de los resultados experimentales a una ecuación polinómica de grado superior, por ejemplo interacciones entre dos factores, cuadrados y así sucesivamente. Abnisa *et al.* [17] aplicaron este ajuste con éxito al análisis estadístico del rendimiento de bio-oil de cáscara de palma utilizando interacciones entre dos factores y cuadrados.

El modelo se estimó mediante la función Forward Selection en la opción regresión múltiple del software Statgraphics Centurion XV, esta función ajusta un modelo que incluye sólo las variables más influyentes, empieza desde cero y va

seleccionando gradualmente los factores que agreguen significancia al modelo. En cada paso la herramienta evalúa la significancia de cada variable e introduce la más significativa, así hasta determinar que las que no son tenidas en cuenta, no tengan un aporte importante en la variable de respuesta.

Al software se introdujeron los factores (T, τ , Dp), las interacciones entre ellos (T-Dp, T- τ , Dp- τ) y los cuadrados (T², τ^2 , Dp²), y éste determinó en 6 pasos que el diámetro de partícula, la interacción temperatura-diámetro de partícula y el cuadrado del diámetro de partícula, no tienen un efecto importante, por tanto son eliminados del modelo. En la Tabla 9 se muestra el análisis que determina la significancia de las variables del modelo.

Tabla 9. Análisis estadístico sobre cada factor del modelo ajustado.

Parámetro	Estimado	Error Estándar	Estadístico-T	Valor-P
Constante	-214,1240	25,2565	-8,4780	<0,001
T	73,4627E-02	859,0770E-04	8,5514	<0,001
τ	2,9404	36,6870E-02	8,0148	<0,001
τ*Dp	54,0260E-03	115,1670E-04	4,6911	0,0007
τ*τ	-25,0646E-03	25,1653E-04	-9,9600	<0,001
T*T	-5,4665E-04	7,7510E-05	-7,0526	<0,001
T*τ	-25,5607E-04	4,2537E-04	-6,0199	0,0001
R²=98,56%	R²_{ajustado}= 97,77%			

La ecuación **(1)** corresponde al modelo polinomial de segundo orden ajustado con las variables más significativas en el rendimiento del bio-oil.

$$\%Rend = -214,1240 + 54,0260 * 10^{-3} * D_p \tau + 2,9404 * \tau + 73,4627 * 10^{-2} * T - 25,5607 * 10^{-4} * T\tau - 25,0646 * 10^{-3} * \tau^2 - 5,4665 * T^2 \quad \mathbf{(1)}$$

El modelo hallado estadísticamente explica la variabilidad de los datos en un 98,56%. Se probó su significancia mediante un ANOVA, los resultados se

presentan en la Tabla 10 y muestran que el modelo es significativo, de esta forma, se confirma que cada factor incluido en el modelo si tiene una efecto significativo en el rendimiento del bio-oil con un 95% de confianza.

Tabla 10. Análisis de varianza del modelo ajustado.

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	263,1630	6	43,8605	125,2300	<0,001
Residual	3,8527	11	0,3502		
Total	267,0150	17			
(Corregido)					

De manera similar, otros autores han estudiado el efecto de estos parámetros obteniendo las mismas tendencias en el efecto sobre el rendimiento del bio-oil. Ertas *et al.* [16] estudiaron la producción de bio-oil y bio-char por pirólisis de residuos de laurel en un reactor de lecho fijo, encontraron que la temperatura y el flujo de nitrógeno (por lo tanto el tiempo de residencia) tienen un efecto fuerte sobre los rendimientos y éstos son independientes del diámetro de partícula.

En la pirólisis intermedia de bagazo de caña Alvarez [21] halló que la temperatura es la variable que tiene mayor influencia en el rendimiento de bio-oil, mientras que el tiempo de residencia tiene una influencia moderada y el tamaño de partícula no tiene un aporte considerable.

Kim *et al.* [19] investigaron la influencia de los parámetros de operación en el rendimiento de bio-oil de la cáscara de nuez de palma de aceite y hallaron que el factor más significativo es la temperatura de reacción.

Sukiran *et al.* [27] estudiaron la pirólisis de raquis de palma en un rango de temperatura de 300 hasta 700°C y diámetros de partícula desde menores a 0,09mm a 0,25mm, ellos determinaron que el parámetro más importante es la

temperatura de reacción y que el diámetro de partícula no tiene influencia significativa en el rendimiento.

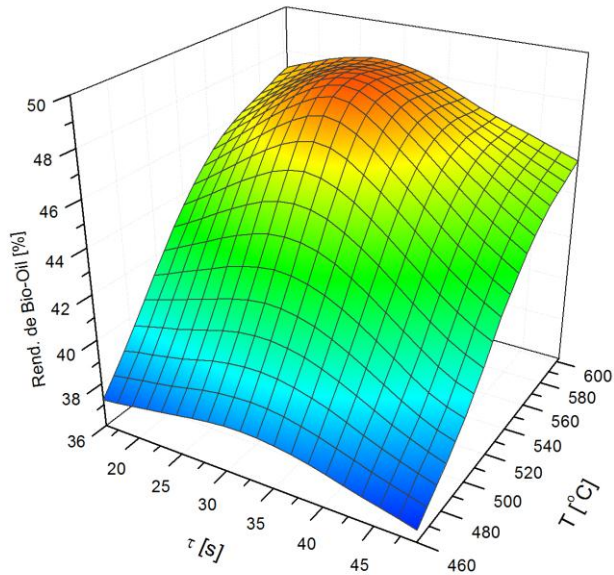
2.4 ESTUDIO DE LA TENDENCIA DE LOS RENDIMIENTOS DE BIO-OIL

De acuerdo con lo hallado en el ANOVA la variable más influyente en el rendimiento del bio-oil es la temperatura seguida del tiempo de residencia, por esta razón se graficó la tendencia que sigue el bio-oil en función de la temperatura y el tiempo de residencia, con el fin de observar el efecto de estos conjuntos de variables, obviando el efecto del diámetro de partícula. Con este fin, se utilizaron los resultados obtenidos y se realizaron las gráficas en el software Origin Pro 8.

2.4.1 Tendencia del rendimiento de bio-oil

En la Figura 3 se puede apreciar la tendencia del rendimiento del bio-oil con respecto a las parejas de variables temperatura- tiempo de residencia. De la superficie obtenida se puede resaltar que a temperaturas moderadas y tiempos de residencia medios se favorece el rendimiento de bio-oil, esto concuerda con las condiciones óptimas halladas por Alvarez [21] en la pirólisis intermedia de bagazo de caña.

Gráfica 1. Tendencia del rendimiento de bio-oil en función de la temperatura y el tiempo de residencia.

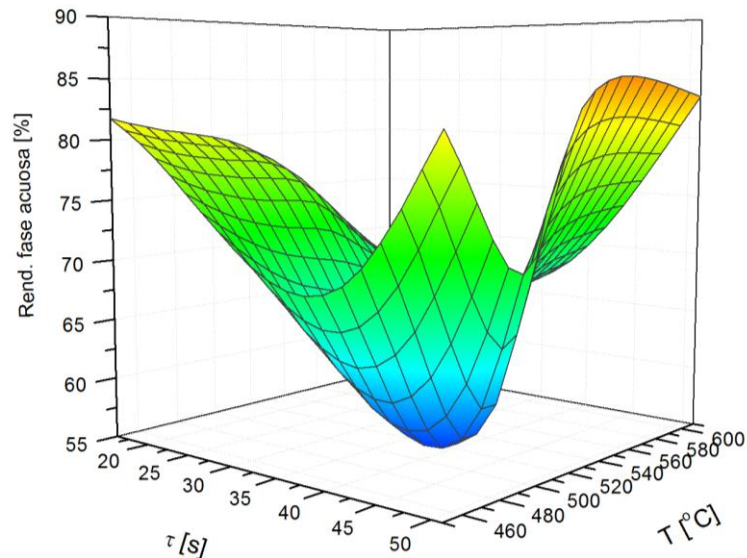


Fuente: autora.

2.4.2 Tendencia del rendimiento de la fase acuosa

La Figura 4 muestra la superficie que exhiben la tendencia del rendimiento de la fase acuosa con relación a la temperatura y el tiempo de residencia. Se observa que las condiciones menos favorables para obtener esta fase son temperaturas bajas y tiempos de residencia medios. Dicha tendencia, se debe a que en los tiempos de residencia medios los vapores producidos en la pirólisis no permanecen por mucho tiempo en la zona de calentamiento y no alcanzan a sufrir un craqueo térmico que favorezca la formación de compuestos ligeros, principalmente dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos C_1-C_4 . [19].

Gráfica 2. Tendencia del rendimiento de la fase acuosa en función de la temperatura y el tiempo de residencia.



Fuente: autora.

El aumento de la fase acuosa se favorece con la descomposición secundaria de los productos de la descomposición primaria de la biomasa. Las reacciones secundarias como la repolimerización, recondensación y craqueo térmico son catalizadas por las cenizas, es decir, los compuestos inorgánicos presentes en la materia prima [15]. La presencia de estos metales ocasiona un alto contenido de agua e incremento en los rendimientos de gas y residuo sólido [28]. Particularmente el potasio es el que mejor cataliza las reacciones secundarias [29], en el análisis de inorgánicos del raquis de palma se encontró que el potasio es el más abundante (14854ppm), esto contribuye al alto rendimiento de la fase acuosa, el mayor rendimiento alcanzado en la fase acuosa fue 78,58%p del bio-oil producido.

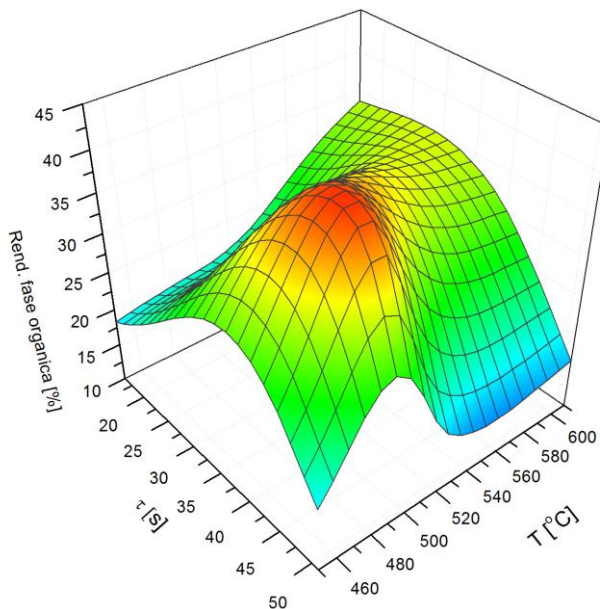
La influencia de los inorgánicos en la fase acuosa se evidencia al comparar con el bagazo de caña [21] que tiene cantidades mucho menores de metales, del potasio que es que está presente en mayor cantidad sólo contiene 1642ppm, por ejemplo

a condiciones de temperatura 460°C, con tiempo de residencia de 49,20s y diámetro de partícula de 0,85-1,0mm, el raquis alcanza un rendimiento de 75,81% en la fase acuosa, mientras que el bagazo sólo alcanza un 67,35% de esta fase.

2.4.3 Tendencia del rendimiento de fase orgánica

En la Figura 5 se observa la tendencia del rendimiento de la fase orgánica obtenida respecto a las variables temperatura-tiempo de residencia. Se observa que la fase orgánica se favorece a temperaturas más bajas que el rendimiento del bio-oil, pero en el mismo rango para el tiempo de residencia. Esto puede ser debido a que el incremento de la temperatura en un mismo tiempo de residencia favorece las reacciones secundarias, lo que origina un aumento en la fase acuosa del bio-oil [27].

Gráfica 3. Tendencia del rendimiento de la fase orgánica en función de la temperatura y el tiempo de residencia.



Fuente: autora.

2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL BIO-OIL

La Tabla 11 presenta las propiedades físicas medidas al bio-oil producido en el desarrollo experimental del proceso de optimización, los errores en la medición de estas propiedades se deben a errores de tipo aleatorio.

Tabla 11. Características físicas del bio-oil obtenido en cada prueba

Prueba	pH	Densidad [kg/m ³]	
		Fase Acuosa	Fase Orgánica
R1	3,84 ± 0,06	975,80 ± 0,42	914,40 ± 4,52
R2	3,58 ± 0,03	975,40 ± 0,42	948,10 ± 24,20
R3	3,55 ± 0,03	975,60 ± 0,57	957,70 ± 6,50
R4	3,58 ± 0,04	976,50 ± 2,19	952,50 ± 8,49
R5	3,94 ± 0,04	972,05 ± 0,63	958,15 ± 11,24
R6	3,44 ± 0,03	978,30 ± 2,40	956,54 ± 8,49
R7	3,59 ± 0,002	985,90 ± 2,47	966,50 ± 1,49
R8	3,65 ± 0,08	975,60 ± 0,99	971,00 ± 4,03
R9	3,88 ± 0,003	988,00 ± 1,20	982,00 ± 4,24

El valor del pH de la fase acuosa varía entre 3,40 y 4,00, indicando el carácter ácido del bio-oil proveniente de biomasa, en el bagazo de caña el pH está en el rango de 2,00 a 2,40 [21]. Esto se debe a que la fase acuosa del bio-oil es rica en ácidos, azúcares y otros compuestos de alta polaridad [18]. Debido a la presencia de ácidos orgánicos el bio-oil es corrosivo, especialmente a temperaturas elevadas y con el incremento del contenido de agua [10]. Esto representa una desventaja, ya que limita el uso de los materiales comunes de construcción como aceros al carbón y el aluminio [10].

El bio-oil consiste en dos fases, [15, 18, 24, 29], una fase orgánica (oscura) que, para el caso del raquis de palma, flota sobre una fase acuosa (clara) debido a que la fase orgánica tiene una densidad menor que la acuosa. En general, las densidades estudiadas están entre 914 y 988kg/m³. Sukiran *et al.* [27] también

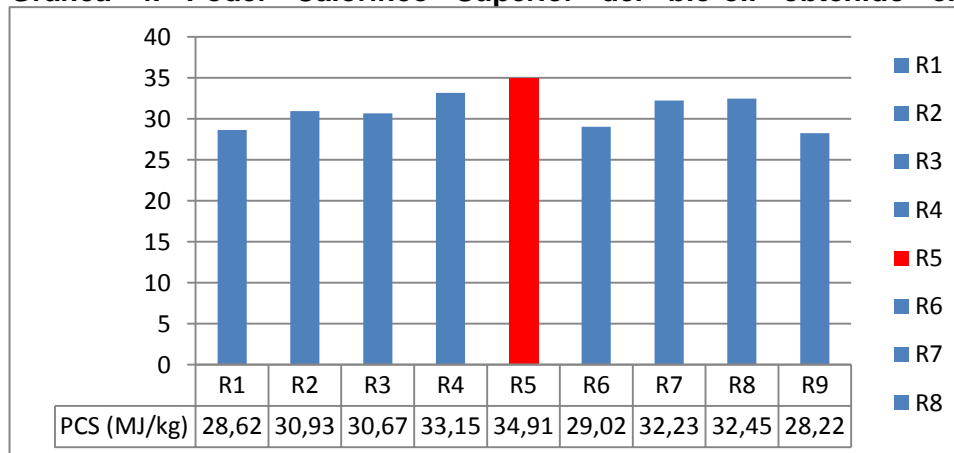
hallaron para bio-oil de raquis de palma densidades entre 900-1000kg/m³. En otras biomásas se obtiene bio-oil con densidades mayores, en el bagazo de caña [21] la densidad de la fase acuosa se encuentra entre 1028 y 1037kg/m³ y la de la fase orgánica está entre 1071 a 1098kg/m³, para bio-oil de residuos de laurel la densidad es de 1133kg/m³ [16].

Del mismo modo, al comparar con la norma ASTM D7544-12 de las especificaciones estándares para el biocombustible líquido de la pirólisis, se observa que las densidades obtenidas están por debajo del valor especificado (1100-1300kg/m³). Sin embargo, los resultados obtenidos con el bio-oil de raquis de palma son superiores a los delimitados por la norma ASTM D975-12a sobre las especificaciones de aceites combustibles que establece la densidad máxima permitida en 876 kg/m³.

2.6 PODER CALORÍFICO DEL BIO-OIL

En la caracterización energética se midió el PCS de la fase orgánica obtenida en cada prueba, los valores se muestran en la Gráfica 4, cabe resaltar que en la prueba en que se alcanzó el mejor rendimiento de bio-oil (R5) se obtuvo el mayor PCS

Gráfica 4. Poder Calorífico Superior del bio-oil obtenido en cada prueba.



Fuente: autora.

El mayor PCS fue 34,91MJ/kg, supera la especificación de la norma ASTM D-7544-12 que establece que debe ser mínimo de 15MJ/kg para combustibles líquidos de la pirólisis, Abdullah *et al.* [29] hallaron un resultado similar para bio-oil de raquis de palma con un PCS de 36,06MJ/kg, mientras que para bio-oil proveniente de otras biomásas se han hallado valores más bajos, por ejemplo para bagazo de caña, Alvarez [21] encontró un PCS de 21,75MJ/kg, para tuza de mazorca Dermiral *et al.* [15] obtuvieron 26,22MJ/kg y para residuos de laurel Ertas *et al.* [16] hallaron un PCS de 31,04MJ/kg.

Es muy interesante que el mayor PCS es cercano al PCS del petróleo (42MJ/kg), es decir, que se requiere 1,20kg de bio-oil para alcanzar la energía proporcionada por 1kg de petróleo, esto indica que la densidad energética del bio-oil no esta tan alejada de los combustibles fósiles.

El bio-oil tiene PCS relativamente alto en relación con el bio-oil de otras biomásas, sin embargo, presenta desventajas para su uso como combustible, debido al alto contenido de oxígeno que está presente en más de 300 compuestos. El bio-oil es inestable, el alto contenido de agua hace que disminuya el PCS y aumente el tiempo de comenzar la ignición. Además, debido a la presencia de compuestos no volátiles, es un biocombustible no flamable y necesita de un auxiliar para comenzar la ignición [10, 11].

Debido a los inconvenientes que puede presentar el bio-oil como combustible, es válido explorar los métodos de separación de los compuestos químicos presentes, especialmente los fenoles, que tienen muchas aplicaciones en la industria química para producir fertilizantes, preservantes y saborizantes para comidas, insecticidas, fungicidas, entre otros [10].

CONCLUSIONES

Cumpliendo con el objetivo principal de este proyecto se hallaron las condiciones óptimas para el máximo rendimiento de bio-oil a partir de pirólisis intermedia de raquis de palma empleando la metodología SIMPLEX. El máximo rendimiento de bio-oil hallado fue 48,39%p, obtenido a temperatura de 540°C, tiempo de residencia de 31,26s y diámetros de partícula menores a 0,50mm.

En la optimización de la pirólisis de raquis de palma la temperatura es la variable más importante. La producción del bio-oil se ve favorecida por temperaturas moderadas, tiempos de residencia cortos y es independiente de los diámetros de partícula utilizados en este estudio.

En la prueba que obtuvo el rendimiento óptimo de bio-oil, se presentó mayor rendimiento de la fase orgánica y el mayor poder calorífico. Por otro lado, se observó un pH ácido en todas las pruebas, por lo tanto, según la norma ASTM D7544 se deben seleccionar materiales idóneos resistentes a la corrosión. La densidad hallada es ligeramente superior a la de combustibles derivados del petróleo.

RECOMENDACIONES

Realizar un nuevo estudio que emplee un rango de diámetros de partículas más amplio que el utilizado, para estudiar con más profundidad la influencia de ésta variable sobre el rendimiento de bio-oil.

Además, se aconseja realizar un pretratamiento a la biomasa inicial para eliminar los elementos inorgánicos presentes, debido a que éstos elementos catalizan las reacciones secundarias disminuyendo el rendimiento del bio-oil.

Por otra parte, se recomienda desarrollar investigaciones para mejorar las propiedades del bio-oil como combustible, ya que su alta densidad, bajo pH, retraso en el tiempo de ignición, entre otras características, hacen que no sean tan buen combustible.

Debido al uso potencial de bio-oil como materia prima para obtener compuestos químicos, se sugiere explorar a cerca de los métodos de separación de éstos compuestos del bio-oil, por ejemplo, extraer ácidos orgánicos de la fase acuosa y fenoles de la fase orgánica, pensando en la idea de una biorrefinería que permita obtener a partir de bio-oil energía, combustibles y compuestos químicos con aplicaciones de alto valor agregado.

13. ESCALANTE H, *et al.* *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. Ediciones Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2010.
14. Ministerio de Agricultura y desarrollo Rural. (2010). *Evaluaciones Agropecuarias Santander*.
15. DEMIRAL I, ERYAZICI A, ŞENSÖZ S. *Bio-oil production from pyrolysis of corncob (Zea mays L.)*. *Biomass and Bioenergy*. 2012, 36: 43-49.
16. ERTAŞ M, HAKKI A. *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*. 2010, 88: 22-29.
17. ABNISA F, WAN DAUD W, SAHU J. *Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology*. *Biomass and Energy*. 2011; 35: 3604-3616.
18. GARCÍA M, CHAALA A, ROY C. *Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002, 65: 111–136.
19. KIM S, JUNG S, KIM J. *Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds*. *Bioresource Technology*. 2010, 101: 9294-9300.
20. CALDERÓN M, TORRES A. *Diseño y puesta en marcha del montaje de una planata piloto a escala laboratorio para producción de bio-oil a partir de biomasa mediante pirólisis*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2012.
21. ÁLVAREZ G.P. *Optimización del proceso de producción de bio-oil a partir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2012.
22. ONAY O, METE O. *Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.)*. *Biomass and Energy*. 2004, 26: 289 – 299.
23. SULAIMAN F, ABDULLAH N. *Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm*. *Energy*. 2011, 36: 2352-2359.

24. KHOR K, LIM K, ZAINAL A. *Characterization of Bio-Oil: A By-Product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches*. American Journal of Applied Sciences 6. 2009, 9: 1647-1652.
25. MEDINA J, VAZQUEZ G. *Análisis experimental del movimiento de partículas en un tubo de lecho fluidizado*. Tecnología Ciencia y Educación. 1992, 8: 41-48.
26. TAMUNAIDU P, BHATIA S. *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies*. Bioresource Technology. 2007, 98: 3593-3601.
27. SUKIRAN M, CHIN C, ABU N. *Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches*. American Journal of Applied Sciences 6. 2009, 5: 869-875.
28. SCOTT D, PATERSON L, PISKORZ J, RADLEIN D. *Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001, 57 169-176.
29. ABDULLAH N, GERHAUSER H. *Bio-oil derived from empty fruit bunches*. Fuel. 2008; 87: 2606-2613.

BIBLIOGRAFÍA EN ORDEN ALFABÉTICO

ABDULLAH N, GERHAUSER H. *Bio-oil derived from empty fruit bunches*. Fuel. 2008; 87: 2606-2613.

ABNISA F, WAN DAUD W, SAHU J. *Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology*. Biomass and Energy. 2011; 35: 3604-3616.

ÁLVAREZ G.P. *Optimización del proceso de producción de bio-oil a partir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2012.

BRIDGWATER, A. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Energy. 2011, XXX: 1-27.

-----,----- . Biomass and Energy. 2012, 38: 68-94.

CALDERÓN M, TORRES A. *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*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2012.

CZERNIK S, BRIDGWATER A. *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy and Fuel. 2004, 18: 590-598.

DEMIRAL I, ERYAZICI A, ŞENSÖZ S. *Bio-oil production from pyrolysis of corncob (Zea mays L.)*. Biomass and Bioenergy. 2012, 36: 43-49.

DEMIRBAS, A. *Fuels from Biomass*. En: *Biofuels*. Editorial Springer, Inglaterra, 2009: 43-59.

----- . *Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review*. Applied Energy. 2009, 86: S108-S117.

----- *Fuels from Biomass*. En: *Biofuels*. Editorial Springer, Inglaterra, 2009: 43-59.

ERTAŞ M, HAKKI A. *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. 2010, 88: 22-29.

ESCALANTE H, *et al.* *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. Ediciones Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2010.

GARCÍA M, CHAALA A, ROY C. *Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2002, 65: 111–136.

KHOR K, LIM K, ZAINAL A. *Characterization of Bio-Oil: A By-Product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches*. American Journal of Applied Sciences 6. 2009, 9: 1647-1652.

KIM S, JUNG S, KIM J. *Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds*. Bioresource Technology. 2010, 101: 9294-9300.

MCKENDRY P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Biosource Technology. 2002, 83: 37-46.

----- *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource Technology. 2002, 83: 47-54.

MEDINA J, VAZQUEZ G. *Análisis experimental del movimiento de partículas en un tubo de lecho fluidizado*. Tecnología Ciencia y Educación. 1992, 8: 41-48.

MEIER D, FAIX O. *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials- a review*. Biosource Technology. 1999, 68: 71-77.

-----, VAN DE BELD B, BRIDGWATER A, ELLIOTT D, OASMAA A, PRETO F. *State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013, 20: 619-641.

Ministerio de Agricultura y desarrollo Rural. (2010). Evaluaciones Agropecuarias Santander.

MISSON M, HARON R, AHDMAD M, SAIDINA A. *Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via*. Bioresource Technology. 2009, 100: 2867-2873.

ONAY O, METE O. *Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.)*. Biomass and Energy. 2004, 26: 289 – 299.

PANWAR N, KOTHARI R, TYAGI V. *Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012, 16: 1801-1816.

SCOTT D, PATERSON L, PISKORZ J, RADLEIN D. *Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001, 57 169-176.

SUKIRAN M, CHIN C, ABU N. *Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches*. American Journal of Applied Sciences 6. 2009, 5: 869-875.

SULAIMAN F, ABDULLAH N. *Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm*. Energy. 2011, 36: 2352-2359.

TAMUNAIDU P, BHATIA S. *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies*. Bioresource Technology. 2007, 98: 3593-3601.

YAMAN S. *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*. Energy Conversion and Management. 2004, 45: 651-671.

ANEXOS

ANEXO A. METODOLOGÍA SIMPLEX

Un simplex es una figura geométrica que tiene un número de vértices igual a uno más que el número de dimensiones en el espacio factorial. De manera general, si k es el número de dimensiones en un espacio factorial entonces el simplex estará definido por $k+1$ puntos en dicho espacio. Por ejemplo, si se tienen un espacio de dos dimensiones (2D) el simplex será un triángulo.

Cuando se utiliza un SIMPLEX para la optimización de experimentos, cada vértice corresponde al conjunto de condiciones en que se lleva a cabo una prueba. Los resultados del experimento determinan las condiciones experimentales del siguiente punto.

El SIMPLEX puede moverse en un espacio adyacente al rechazar un vértice, generalmente el vértice que dio la peor respuesta, y proyectar a través de la media de los vértices restantes un nuevo vértice del lado opuesto. Las coordenadas de un vértice pueden ser expresadas de manera concisa usando la notación matemática de un vector.

En la aplicación de la metodología Simplex en la optimización del proceso de producción de pirólisis de bio-oil abarcó un espacio factorial de tres dimensiones (3D): Temperatura (**T**), tiempo de residencia (**τ**) y diámetro de partícula (**Dp**), esto implicó que los SIMPLEX fueran tetraedros. La variable de respuesta fue el rendimiento de bio-oil (**%Rend.**) obtenido en cada prueba.

A continuación se describe el algoritmo desarrollado:

- 1) Se establecieron las condiciones iniciales (T, τ , Dp) para las primeras cuatro pruebas R1-R4, de ésta manera se tuvo el primer SIMPLEX (primer tetraedro).
- 2) Se realizaron las pruebas y se calcularon los rendimientos de bio-oil obtenidos en cada una de ellas.

3) Según el rendimiento obtenido se clasifico cada prueba como: La mejor (B), la segunda mejor (N1), la tercera mejor (N2) y la peor (W).

4) Una vez categorizada las pruebas se utilizó la siguiente hoja de cálculo para determinar las condiciones de la siguiente prueba R5, categorizada como R.

Simplex N°_ → _

	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend. [%]		
Condiciones de operación						
Sumatoria						
$P=S/K$						
W						
P-W						
$R= P+(P-W)$						

Donde,

S es la sumatoria de los factores de las pruebas categorizadas como B, N1 y N2;

P es el promedio de los factores de las pruebas categorizadas como B, N1 y N2;

W es la prueba con el peor rendimiento de bio-oil;

(P-W) es la diferencia entre los factores promedio y los factores de la peor prueba, en la metodología SIMPLEX esta diferencia se proyecta W a través de P para producir la reflexión de un nuevo vértice;

R es la nueva prueba determinada por el método, en la metodología SIMPLEX R es la reflexión de W que pasa por P.

5) Se llevó a cabo la nueva prueba R5 (R) y se obtuvo un rendimiento mayor que el de la peor prueba (W) del primer SIMPLEX, por consiguiente R5 sustituyó a

W del primer SIMPLEX, se categorizaron las nuevas 4 pruebas y se repitió el procedimiento para dar lugar al segundo SIMPLEX.

6) Se regresa al paso 3 para determinar ahora las condiciones a las que se debe realizar la prueba R6 y así, de la misma forma para las siguientes pruebas, hasta optimizar el proceso.

Existen dos criterios de parada de la metodología Simplex, el primero es un criterio matemático y el segundo es un criterio experimental (operacional).

El criterio matemático implica que si la respuesta de R es peor que la de W, se plantea nuevamente el SIMPLEX pero intercambiando las posiciones de W y N2 obteniendo así un R', pero si la respuesta de éste es peor que la de N2 y W se plantea otra vez un nuevo SIMPLEX intercambiando las posiciones de N2 y N1 obteniendo así un R'', pero si la respuesta de éste es peor que la de N1, N2 y W implica que B es el punto óptimo y que N1, N2 y W son puntos frontera que lo rodean. Este criterio está sujeto a las limitaciones físicas del sistema experimental.

En la optimización de la producción de bio-oil los criterios de parada usados fueron experimentales: el límite de operación del equipo y las variaciones poco significativas del rendimiento del bio-oil comparadas con los rendimientos anteriores y además, el consumo energético, ya que se prefiere obtener el alto rendimiento a las temperaturas más bajas posibles.

ANEXO B. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO DE PIRÓLISIS

PROTOCOLO DE CARGA

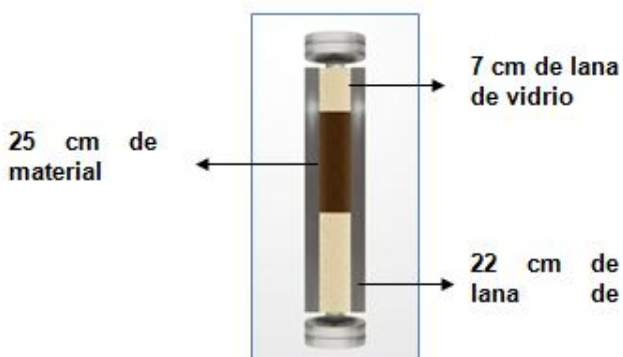
Para cargar el reactor se deben seguir los siguientes pasos:

- 1) Definir el diámetro de partícula para conocer la densidad aparente
- 2) Calcular y pesar la cantidad de masa a cargar en el volumen de carga establecido como $240,53\text{cm}^3$ (altura del lecho 25cm) mediante la siguiente expresión. Llevar registro de la cantidad de masa.

$$m_R = \rho_{apa} \cdot V_T$$

Donde ρ_{apa} . Es la densidad aparente del diámetro de partícula [g/cm^3] y V_T es el volumen total del lecho.

- 3) Cortar y pesar la cantidad de lana de vidrio (empleada como soporte), teniendo en cuenta las especificaciones dadas en la siguiente figura. Llevar registro de los valores de pesos.



- 4) En primer lugar se carga al reactor la lana de vidrio inferior y se ubica la primera rejilla, para luego ser cerrado por esta parte, el cierre debe ser hermético para evitar fugas de gas por esta razón se emplea un empaque de asbesto y se al momento de ajustar los tornillos se hace en forma de cruz.
- 5) Cerrada la parte inferior, se carga la biomasa pesada por la parte de arriba de manera muy sutil para evitar cualquier pérdida de masa. En el momento de

cargar la biomasa se recomienda dar pequeños golpes al reactor para evitar espacios vacíos en el lecho.

- 6) Luego, se cargan los 7cm de lana superior, se coloca la segunda rejilla y se cierra de la misma manera que la parte inferior del reactor, pero utilizando un empaque de grafito reforzado en acero.
- 7) Finalmente, se monta el reactor en el soporte y se conecta a las tuberías de entrada y salida.
- 8) Pesar y se instalan las trampas de enfriamiento. Anotar los pesos iniciales de dichas trampas.

PROTOCOLO DE PRUEBA DE FUGAS

Para garantizar la eficiencia del proceso y evitar pérdidas de presión, una vez cargado y montado el reactor, es necesario realizar una prueba de fugas, como se muestra a continuación.

- 1) Abrir todas las válvulas a excepción de la válvula de salida de gases.
- 2) Abrir el paso de nitrógeno hasta que la presión del sistema aumente a 2bar relativos y luego cerrar el flujómetro que regula la entrada de nitrógeno.
- 3) Aplicar sobre las uniones del sistema una solución de agua/jabón y observar cuidadosamente la posible formación de burbujas.
- 4) Después de verificar que no haya fugas, dejar presurizada la unidad piloto por un tiempo mínimo de 6 horas. Si la disminución de la presión es menor al 10% se garantiza que el sistema esté libre de fugas.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Establecidas las condiciones operacionales de la prueba: temperatura (T), tiempo de residencia (τ) y diámetro de partícula (D_p), se debe seguir la siguiente secuencia.

- 1) Despresurizar el sistema luego de la prueba de fugas, esto se realiza abriendo la válvula de salida de gases a la atmosfera.

2) Calcular el flujo de N₂ a utilizar en la prueba, empleando la siguiente expresión:

$$Q_{N_2} = \left(\frac{A_T h}{\tau} \right) \left(\frac{PT_O}{P_O T} \right) \left(1 - \frac{\rho_{apa}}{\rho_{real}} \right)$$

Donde,

Q_{N_2} : Flujo de nitrógeno [ml/min];

A_T : Área transversal del reactor (9,621cm³);

h : Altura del lecho [cm];

P, T : Presión y temperatura absolutas de operación del reactor [bar, K];

P_O, T_O : Presión y temperatura absolutas a condiciones de medición de flujo (1bar, 298K);

ρ_{apa}, ρ_{real} : Densidad aparente del diámetro de partícula empleado y densidad real de la biomasa [kg/m³].

3) Ajustar la presión del N₂, de tal manera que el manómetro de la unidad indique 1bar relativo de presión.

4) Ajustar el flujo de N₂ al valor calculado y referenciar la ubicación de indicador del flujómetro de alimentación, para mantener el mismo flujo de N₂ durante la prueba.

5) Mientras se estabiliza en flujo de N₂, encender el cordón de calentamiento y cargar las trampas 1 y 2 con hielo normal y con hielo seco, respectivamente.

6) Cuando el flujo de N₂ este estabilizado, encender el horno y fijar el set point de la temperatura a la que se debe realizar la prueba. En el momento de encender el horno se da inicio a la toma de datos, los cuales deben tomarse cada 2 minutos hasta el minuto 70. En anexo C se muestra la tabla de toma de datos.

7) Cuando el horno alcance la temperatura establecida se debe mantener durante aproximadamente 34 minutos, tiempo suficiente para que se lleven a cabo las reacciones que generan la descomposición térmica de la biomasa. Posterior a este tiempo se debe cambiar el set point de la temperatura del horno a 4°C para

que comience a descender. Se recomienda abrir el horno cuando la temperatura sea menor a 250°C para acelerar el enfriamiento.

PROTOCOLO DE DESCARGA

La descarga del reactor se debe realizar cuando la temperatura del horno sea igual o menor a 80°C, se recomienda usar guantes de asbesto protección. Se deben seguir los siguientes pasos:

- 1)** Desmontar el reactor del soporte del horno y abrirlo por la parte superior, los tornillos debe extraerse en forma de cruz.
- 2)** Retirar la lana de vidrio superior y pesarla, registrar el peso final de ésta ya que en ella se queda retenido una parte del bio-oil producido, importante para el cálculo del rendimiento. Utilizar papel aluminio previamente pesado para recoger la lana.
- 3)** Extraer el biochar, si es necesario, dar pequeños golpes al reactor para que el biochar descienda en su totalidad. Pesar de inmediato, se recomienda usar papel aluminio previamente pesado para recolectar el biochar.
- 4)** Abrir la parte inferior del reactor, procediendo de igual manera que en la parte superior. Extraer y pesar la lana de vidrio inferior usando papel aluminio de un peso conocido, en esta lana queda una pequeña cantidad de biochar adherida que se debe cuantificar para el cálculo del rendimiento de este producto.
- 5)** Desmontar las trampas y abrir las uniones de la tubería a la salida y entrada de cada una de ellas, con el fin de hacer pasar N₂ a una presión relativa de 2bar directamente sobre las tuberías de entrada y salida de las trampas para extraer el bio-oil retenido en la tubería. Después comprobar que no hay más bio-oil en las tuberías se procede a pesar cada una de las trampas y registrar su peso.
- 6)** Lavar las tuberías de las trampas con 15ml de diclorometano y emplear nuevamente flujo de N₂ a una presión relativa de 2bar, de esta manera, se remueve la suciedad de la tubería y se da certeza de que el bio-oil producida en la

siguiente prueba será netamente de esa prueba y no una mezcla de las anteriores.

ANEXO C. PROTOCOLO DE SEPARACIÓN DE FASES DEL BIO-OIL

Para la separación de las fases del bio-oil por extracción líquido-líquido se deben seguir los siguientes pasos:

- 1)** Realizar el montaje del embudo para llevar a cabo la decantación.
- 2)** Recoger el bio-oil producido de las trampas y trasvasar al embudo de decantación por medio de una pipeta Pasteur, que se había montado previamente.
- 3)** Adicionar 10ml de diclorometano, tapar y agitar cuidadosamente el embudo para que exista un buen contacto entre el bio-oil y el agente extractor, levantar el tapón del embudo cada tanto para liberar los vapores acumulados y generados por la agitación del diclorometano.
- 4)** Dejar decantar la fase orgánica por aproximadamente 30 minutos, luego, separarla y almacenarla en un tubo de ensayo rotulado previamente. Luego, se saca la fase acuosa y se almacena en un tubo de ensayo rotulado con tapa pesado previamente, para evitar evaporación de los volátiles sellar por fuera con papel parafilm y mantener bajo refrigeración.
- 5)** Pesar el tubo que contiene la fase acuosa para cuantificar por diferencias de peso la cantidad de fase acuosa obtenida.
- 6)** Dejar destapado el tubo de ensayo que contiene la fase orgánica en la campana extractora por aproximadamente 15 días con el fin de dar lugar a la evaporación del diclorometano.
- 7)** Si después de pasados 15 días el diclorometano no se ha evaporado del todo, sumergir el tubo de ensayo en un baño de agua con agitación a 40°C (temperatura de ebullición de diclorometano) para terminar de evaporar el contenido de diclorometano que no haya

ANEXO D. TABLA DE TOMA DE DATOS

PRUEBA N°	Fecha:	Nombre :	
Condiciones de operación			
Diámetro partícula:	Material:	Flujo de N2:	
Densidad aparente:	Long. Lecho:	T de rxn:	
Masa a cargar:	Masa lana sup.:	Trampa 1:	
Tiempo de rnx:	Masa lana inf.:	Trampa 2:	
INICIO DE PRUEBA			
T reactor(°C)	Q N2 (ml/min)	Tiempo (min)	Observaciones

ANEXO E. TABLA DE REPORTE DE RESULTADOS

BIO-OIL		
Trampa 1	Trampa 2	Bio-oil TOTAL
Trampa1 +Bio-oil	Trampa 2 + Bio-oil	%Rendimiento
Al*	Al*+lana sup.+Bio.	
BIO-CHAR		
Alum*	Alum +lana inf. +Char	Char TOTAL
Alum	Alum +Char	%Rendimiento
SYNGAS		
Syngas TOTAL		%Rendimiento
% CIERRE DE BALANCE		

ANEXO F. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LA PIRÓLISIS

Prueba	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rendimientos		
				Bio-oil [%]	Bio-char [%]	Syngas[%]
R1	500	47,24	Dp<0,50	39,63 ± 0,80	36,33 ± 1,31	15,73 ± 0,97
R2	480	23,50	0,50<Dp<0,85	39,88± 0,59	35,86 ± 0,69	14,30 ± 0,25
R3	460	49,20	0,85<Dp<1,00	36,64± 0,62	37,53 ± 1,52	21,23 ± 0,01
R4	520	49,95	1,00<Dp<1,40	41,06 ± 0,98	31,36 ± 0,19	16,97 ± 0,52
R5	540	31,26	Dp<0,50	48,39 ± 0,20	29,63 ± 0,71	17,84 ± 0,01
R6	527	22,58	1,00<Dp<1,40	45,68 ± 0,08	30,60 ± 0,33	13,53 ± 0,15
R7	578	45,69	1,00<Dp<1,40	45,72 ± 0,86	28,42 ± 0,16	17,08 ± 0,15
R8	577	16,40	0,85<Dp<1,00	46,50 ± 0,56	29,49 ± 0,62	10,99 ± 0,18
R9	603	39,66	Dp<0,50	46,91 ± 0,02	30,20 ± 0,52	15,07 ± 0,37

ANEXO G. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA METODOLOGÍA SIMPLEX

Simplex N° 1 → 2	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend, [%]		
Condiciones de operación	520	49,95	1,20	40,19	B	R4
	480	23,50	0,68	39,88	N1	R2
	500	47,24	0,25	39,63	N2	R1
Sumatoria	1500	120,69	2,13			
P=S/K	500	40,23	0,71			
W	460	49,20	0,93	36,64	W	R3
P-W	40	-8,97	-0,22			
R= P+(P-W)	540	31,26	0,49		R	R5

Simplex N° 2 → 3	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend, [%]		
Condiciones de operación	540	31,26	0,49	48,39	B	R5
	520	49,95	1,20	41,06	N1	R4
	480	23,50	0,68	39,88	N2	R2
Sumatoria	1540	104,71	2,37			
P=S/K	513,33	34,90	0,79			
W	500	47,24	0,25	39,63	W	R1
P-W	13	-12,34	0,54			
R= P+(P-W)	527	22,57	1,33		R	R6

Simplex N° 3 → 4		Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
		T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend, [%]		
Condiciones de operación	de	540	31,26	0,49	48,39	B	R5
		527	22,57	1,33	45,68	N1	R6
		520	49,95	1,20	41,06	N2	R4
Sumatoria		1587	103,78	3,02			
P=S/K		529,00	34,59	1,01			
W		480	23,50	0,68	39,88	W	R2
P-W		49	11,09	0,33			
R= P+(P-W)		578	45,69	1,33		R	R7

Simplex N° 4 → 5		Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
		T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend, [%]		
Condiciones de operación	de	540	31,26	0,49	48,39	B	R5
		578	45,69	1,33	45,72	N1	R7
		527	22,58	1,33	45,68	N2	R6
Sumatoria		1645	99,53	3,15			
P=S/K		548,33	33,18	1,05			
W		520	49,95	1,20	41,06	W	R4
P-W		28	-16,78	-0,15			
R= P+(P-W)		577	16,40	0,90		R	R8

Simplex N° 5→6	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T [°C]	τ [s]	Dp [mm]	Rend, [%]		
Condiciones de operación	540	31,26	0,49	48,39	B	R5
	577	16,4	0,90	46,50	N1	R8
	578	45,69	1,33	45,72	N2	R7
Sumatoria	1695	93,35	2,72			
P=S/K	565,00	31,12	0,91			
W	527	22,57	1,33	41,06	W	R6
P-W	38	8,55	-0,42			
R= P+(P-W)	603	39,66	0,80		R	R9