

**DISEÑO Y MONTAJE DE UN REACTOR DE PIROLISIS A ESCALA
LABORATORIO PARA EL TRATAMIENTO DE BIOMASA VEGETAL RESIDUAL
PROCEDENTE DE PLAZAS DE MERCADO DE BUCARAMANGA**

**ANGEL GABRIEL BELTRAN BARRERA
IVAN RODRIGO ROJAS REYES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA, 2014**

**DISEÑO Y MONTAJE DE UN REACTOR DE PIROLISIS A ESCALA
LABORATORIO PARA EL TRATAMIENTO DE BIOMASA VEGETAL RESIDUAL
PROCEDENTE DE PLAZAS DE MERCADO DE BUCARAMANGA**

**ANGEL GABRIEL BELTRAN BARRERA
IVAN RODRIGO ROJAS REYES**

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL

Ingeniero Químico, Msc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA, 2014**

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor **LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL**, director del proyecto, por su ayuda, enseñanza, asesoría y dedicación durante el desarrollo del mismo.

Al Doctor **DIONISIO LAVERDE CATAÑO**, director de escuela de Ingeniería Química, por la atención, apoyo brindados y permitirnos usar las instalaciones y el talento humano de la escuela durante la ejecución del proyecto.

A la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**, por la formación profesional y personal brindada.

A **FERRETERIA SANITUBO, RESISTENCIAS DE ORIENTE LTDA E INDUSTRIAS ACUÑA LTDA**, por la calidad del servicio prestado, asesoría en cuanto a materiales y la elaboración de las unidades operacionales diseñadas.

A **NATHALIA BEDOYA CARVAJAL**, por su ayuda oportuna en el análisis y caracterización de las muestras obtenidas durante el desarrollo de las pruebas experimentales.

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

A **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, gracias por su paciencia y enseñanza.

DEDICATORIA

A Dios, por ayudarnos a terminar esta etapa de nuestras vidas, por estar con nosotros a cada paso y darnos la fuerza y el coraje para hacer este sueño realidad.

A nuestros padres, quienes a lo largo de nuestras vidas han velado por nuestro bienestar y educación siendo nuestro apoyo incondicional en todo momento, depositando su entera confianza en cada reto que se nos presentaba sin dudar ni un solo momento de nuestras capacidades.

Por ellos somos quienes somos ahora.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. METODOLOGIA.....	20
1.1. DISEÑO Y MONTAJE DEL REACTOR.....	22
1.1.1. Carga del reactor.....	23
1.1.2. Calentamiento y Reacción de pirolisis.....	23
1.1.3. Enfriamiento de los gases de salida del reactor.....	25
1.1.4. Recolección de productos.....	25
1.2. PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR.....	25
1.2.1. Realización de pruebas experimentales.....	26
1.3. CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA Y EFLUENTES DE REACCIÓN.....	26
1.3.1. Caracterización de la cascara de piña.....	26
1.3.2. Caracterización de Biocarbón.....	27
1.3.3. Caracterización de Biogás.....	29
1.3.4. Caracterización de Biooil.....	29
1.4. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.....	30
1.5. VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA.....	30
2. RESULTADOS.....	31
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARA DE PIÑA.....	31
2.2. CARACTERIZACIÓN DE BIOCARBÓN.....	31
2.2.1. Biochar como carbón activado.....	32
2.3. CARACTERIZACIÓN DE BIOGÁS.....	33
2.4. CARACTERIZACIÓN DE BIOOIL.....	35
2.5. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.....	37
2.6. VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA.....	38
3. CONCLUSIONES.....	39
4. RECOMENDACIONES.....	40

BIBLIOGRAFIA..... 41
ANEXOS..... 45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características de las tecnologías de pirólisis de biomasa.....	17
Tabla 2. Composición elemental del Biocarbón para diferentes materiales vegetales, obtenido a tres temperaturas diferentes. *Valores libres de humedad y cenizas.....	19
Tabla 3. Características de diseño de diferentes reactores de pirólisis experimentales usados con biomasa residual.....	21
Tabla 4. Rendimientos obtenidos para diferentes efluentes de pirolisis a partir de biomasa residual.....	22
Tabla 5. Análisis próximo mediante prueba TGA para la cascara de piña.....	31
Tabla 6. Análisis próximo mediante prueba TGA para el biochar.....	32
Tabla 7. Composición química del Biogás.....	34
Tabla 8. Composición química del Biooil.....	36
Tabla 9. Pruebas de reproducibilidad, condiciones constantes de operación.....	37
Tabla 10. Tratamiento estadístico de datos e intervalos de confianza del 90% para las pruebas de reproducibilidad.....	38
Tabla 11. Balance de masa de las pruebas de reproducibilidad.....	38

LISTA DE FIGURAS

Pág.

- Figura 1.** Temperaturas de degradación térmica para los materiales lignocelulósicos..... 18
- Figura 2.** Perfil de temperaturas en el horno y reactor, transcurridos 20 minutos de operación para una $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. El cuerpo emisor es mostrado en color blanco; obtenida en COMSOL Multiphysics 3.5a..... 24
- Figura 3.** Distribución de temperaturas para la resistencia y el interior del horno (centro del reactor); obtenida en COMSOL Multiphysics 3.5^a y MATLAB 2011.... 24
- Figura 4.** Concentración vs Absorbancia, para el azul de metileno, a una longitud de onda de 665 nm..... 28
- Figura 5.** Azul de metileno adsorbido [g] en carbón activado. Muestra de 0.2 g para carbones activados, 100 ml de solución de azul de metileno 0.05 g/L..... 33
- Figura 6.** Variabilidad de rendimiento [%P] respecto a desviación estándar..... 37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Manual técnico del reactor de pirólisis.....	45
ANEXO B. Producción y caracterización de carbón activado.....	55
ANEXO C. Análisis próximo para la cáscara de piña por TGA.....	60
ANEXO D. Análisis próximo para el biochar por TGA.....	61
ANEXO E. Espectros de masa obtenidos para el biogás.....	62
ANEXO F. Espectros de masa obtenidos para el biooil.....	65
ANEXO G. Resumen del proceso y productos obtenidos.....	68

RESUMEN

TÍTULO: DISEÑO Y MONTAJE DE UN REACTOR DE PIROLISIS A ESCALA LABORATORIO PARA EL TRATAMIENTO DE BIOMASA VEGETAL RESIDUAL PROCEDENTE DE PLAZAS DE MERCADO DE BUCARAMANGA.*

AUTORES: Ángel Gabriel Beltrán e Iván Rodrigo Rojas Reyes.**

PALABRAS CLAVES: Biogás, Biooil, Biochar, Pirolisis, Adsorción, Espectrofotometría, Biomasa, Termoquímica

CONTENIDO:

El objetivo principal de este estudio empírico-investigativo es el diseño y montaje de un reactor de pirolisis a escala laboratorio para el tratamiento de biomasa vegetal residual, cáscara de piña, garantizando la reproducibilidad de las pruebas realizadas. Actualmente en Bucaramanga se encuentra declarado el estado de emergencia sanitaria debido al mal manejo de los residuos sólidos y la imposibilidad de hallar un lugar adecuado para depositarlos residuos, igualmente diferentes ciudades del país y del mundo, viven bajo una amenaza ambiental latente debido a situaciones similares. La pirólisis, un proceso de conversión termoquímica de la materia orgánica en un ambiente libre de oxígeno, descompone los compuestos basados en carbono contenidos en el residuo para dar lugar a la formación, de Biogás, Biooil y Biochar. Las principales etapas del proceso son: la zona de reacción, la zona de enfriamiento y condensación y las zonas de descarga y recuperación de efluentes. El reactor se elaboró cuidadosamente mediante un estudio riguroso a nivel tecnológico conservando la esencia y sencillez de su funcionalidad. Los efluentes gaseosos y líquidos obtenidos fueron caracterizados mediante cromatografía GC/MS; el Biochar recuperado del reactor fue caracterizado para verificar su poder de adsorción y compararlo con el carbón activado comercial mediante pruebas cuantitativas de adsorción y espectrofotometría. Se destaca la importancia que tiene el Biochar frente a los otros efluentes por sus múltiples posibles usos, no solo a nivel energético, también como sustituto del carbón activado, pudiendo ser de gran beneficio y utilidad en la sociedad.

* Trabajo de Grado

** Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Director Msc. Luis Mariano Idarraga Bernal

ABSTRACT

TITLE: DESIGN AND MONTAGE OF A PYROLYSIS REACTOR AT LABORATORY SCALE FOR TREATMENT OF RESIDUAL VEGETABLE BIOMASS OBTAINED FROM MARKETPLACES OF BUCARAMANGA*

AUTHOR: Ángel Gabriel Beltrán & Iván Rodrigo Rojas Reyes.**

KEYWORDS: Biogas, Biooil, Biochar, Pyrolysis, Adsorption, spectrophotometry, Biomass, Thermochemistry

CONTENT:

The principal objective of this empirical research study is the design and montage of a pyrolysis reactor at laboratory scale for treatment of residual vegetable biomass, pineapple peel, warranting the reproducibility of the tests performed. In Bucaramanga is now declared a state of health emergency due to poor management of solid waste and the inability to find a suitable place to deposit waste, equally different cities of the country and the world, live under a latent environmental threat due to similar situations. The pyrolysis, a process of thermochemical conversion of organic matter at a free oxygen environment, the carbon based compounds contained in the residue are decomposed to give Biogas, Biooil and Biochar. The main stages of the process are: the reaction zone, the cooling and condensation zone and the downloading and effluent recovery zones. The reactor was carefully assembled through a rigorous study in technology while keeps the essence and simplicity of its functionality. The gaseous and liquid effluents obtained were characterized by chromatography GC/MS, Biochar recovered at the reactor was characterized to verify its adsorption power and compare it with commercial activated char using quantitative tests of adsorption and spectrophotometry. It is highlighted the importance of Biochar versus the other effluents because of its many possible uses, not only at energetic level, also as a substitute for activated carbon, can be of great benefit and usefulness in society.

* Degree Work

** Chemical Engineering School, Physic-Chemistry Faculty, Industrial University of Santander,
Director Msc. Luis Mariano Idarraga Bernal

INTRODUCCIÓN

Los fuertes cambios climáticos que se presentan hoy día, se deben al incremento de la temperatura media del planeta causado por el aumento progresivo de las emisiones de gases de efecto invernadero. Diferentes ciudades del país y del mundo, viven bajo una amenaza ambiental latente debido en parte al mal manejo de los residuos sólidos. La descomposición del material orgánico, biomasa, además de los lixiviados; genera, entre otros gases, metano que pasa a la atmosfera, un gas de efecto invernadero 23 veces más potente que el dióxido de carbono; si estas emanaciones pudieran ser controladas, tendría el mismo efecto que retirar 7 autos convencionales por tonelada de biomasa.

Siendo la biomasa la única fuente renovable capaz de producir, con conversiones elevadas, combustibles tanto sólidos, como líquidos o gaseosos; surge un gran interés en el estudio de métodos y técnicas que permitan el desarrollo de biocombustibles o energías alternativas, las cuales tendrían un impacto positivo en el campo socioeconómico mundial debido a la gran demanda y limitada disponibilidad actual de los combustibles fósiles. El poder calorífico superior para los residuos lignocelulósicos puede oscilar entre los 12.56 – 14.65 MJ/kg estas características, juntamente con el bajo contenido de azufre de la biomasa, la convierten en un producto especialmente atractivo para ser aprovechado energéticamente [SECRETARÍA DE ENERGÍA DE ARGENTINA, 2008].

En Octubre de 2011 el alcalde de Bucaramanga declara el estado de emergencia sanitaria en el municipio mediante el decreto 234 de octubre 1 de 2011, buscando dar una solución al problema de manejo de residuos sólidos que se vive en el municipio, en un plazo no mayor a 6 meses. Hoy, después de 2 años, el estado de emergencia aún sigue declarado, una nueva prórroga de 24 meses (Decreto No. 0190 de 30 de septiembre de 2013) para el cierre definitivo del Carrasco como

sitio de disposición final de residuos sólidos del municipio y sus alrededores, dejan ver una solución aún lejana para la tantas veces declarada emergencia sanitaria.

Nace entonces el interrogante: ¿cómo mitigar la emergencia sanitaria en el municipio de Bucaramanga, aprovechando la biomasa disponible como fuente de energía renovable?, la respuesta a este interrogante sería el uso de la degradación térmica, en nuestro caso, la pirólisis.

La pirólisis es un proceso de conversión termoquímica de la materia orgánica, altamente endotérmico, como la presente en los residuos, en un ambiente libre de oxígeno. Los compuestos basados en carbono contenidos en el residuo se descomponen para dar lugar a la formación, gases, hidrocarburos condensables y biocarbón [ELIAS, 2005]; las cantidades y composiciones que se obtienen de cada uno de ellos dependen en gran medida de las condiciones en que se realice esta pirolisis [JANSE & COLS, 1997], como se muestra en la tabla 1.

Tecnología	Tiempo	Tasa de Calentamiento	T [°C]	Producto Mayoritario
Carbonización	Horas - Días	Muy Pequeña	400	Sólido
Convencional	5 - 30 min	Pequeña	600	Gas y Líquido
Rápida	0 - 5 s	Intermedia	650	Gas y Líquido
Flash	< 1 s	Alta	< 650	Gas y Líquido
Ultrarrápida	< 0.5 s	Muy Alta	1000	Gas y Líquido

Tabla 1. Características de las tecnologías de pirólisis de biomasa [HORTA, 2003].

Por tratarse de una biomasa residual los biocombustibles obtenidos son llamados de segunda generación; en este contexto, el país ofrece posibilidades de adelantar proyectos de investigación los cuales representan una mejor opción económica,

social y ambiental en la búsqueda de nuevas alternativas en pro de la sustitución de los combustibles fósiles.

Debido a la complejidad química de la biomasa, la descomposición térmica de los materiales lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) es un proceso complicado y durante esta se producen un elevado número de reacciones diferentes (Ver figura 1), las cuales conducen a la formación de gases y condensables, como el biooil. El residuo sólido carbonoso, resultado del craqueo, desvolatilización y repolimerización es el que se denomina biochar o biocarbón, constituido, en gran parte, por la estructura aromática de la lignina.

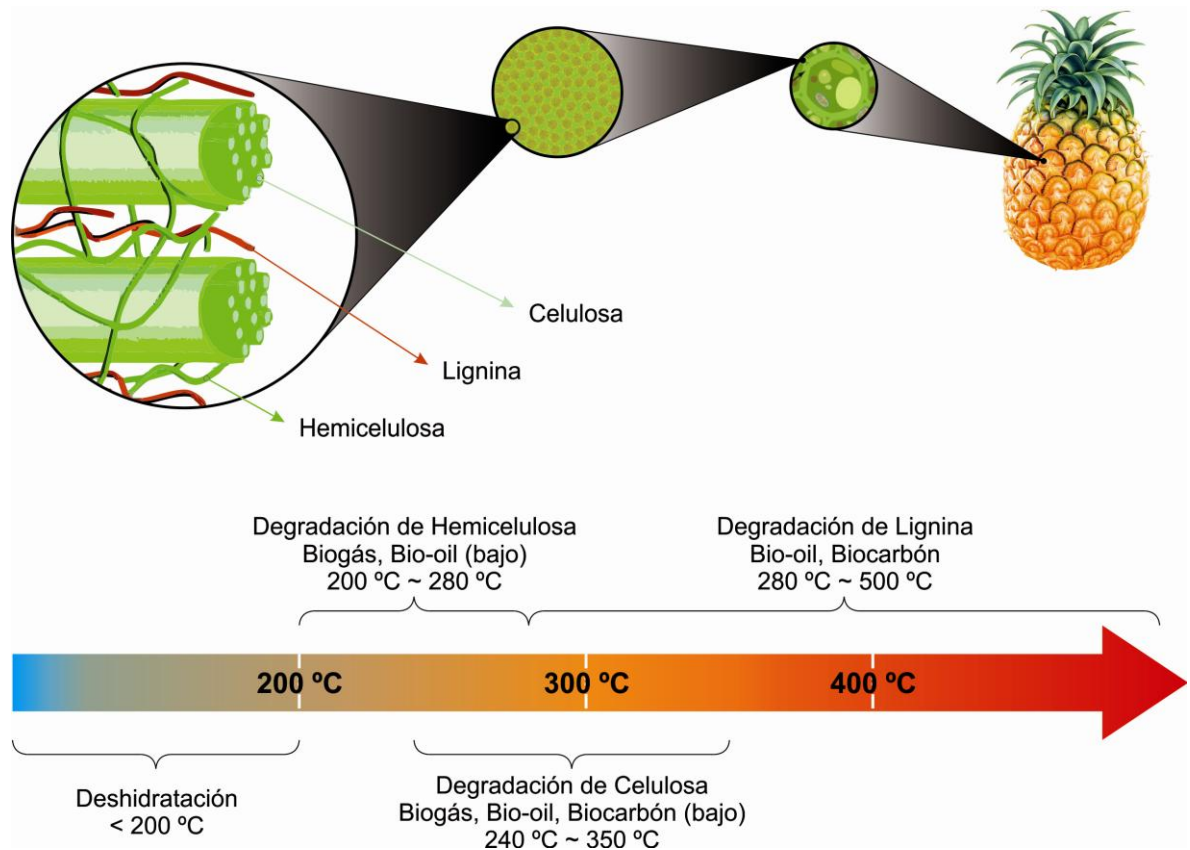


Figura 1. Temperaturas de degradación térmica para los materiales lignocelulósicos, [Los Autores].

El Biocarbón es un tipo de carbón producido mediante el proceso de pirólisis, es un material poroso, frágil y con alto contenido de carbono (cercano al 80% de su peso), con un poder calorífico superior entre 29.68 y 32.87 MJ/kg, [SOTO & NUÑEZ, 2008]. Al tener un gran poder calorífico, el biocarbón puede llegar a sustituir al carbón fósil ayudando a reducir las emisiones de CO₂, NO_x y SO₂; la combustión de los pellets es más atractiva ambientalmente debido a que reduce las emanaciones de CO₂ en un 50% comparado con la combustión de leña o astillas [SOTO et al, 2008].

Tipo de Biocarbón	Temperatura	Composición elemental (% p/p)*				Cenizas (% p/p)
	[°C]	C	H	O	N	
Mezcla de álamo y sauce	450	63.58	2.35	20.16	1.17	12.74
	500	63.84	2.21	19.04	1.11	13.8
	550	62.83	1.97	19.27	1.01	14.92
Maíz	450	58.82	2.15	14.17	1.88	22.98
	500	54.97	2.05	13.75	1.95	27.28
	550	44.19	1.56	22.73	1.79	29.73
Prado	450	59.38	2.44	16.67	1.78	19.73
	500	57.93	2.21	17.34	1.72	20.8
	550	55.24	1.83	17.63	1.66	23.64

Tabla 2. Composición elemental del Biocarbón para diferentes materiales vegetales, obtenido a tres temperaturas diferentes. *Valores libres de humedad y cenizas; [BŘENDOŮVÁ^a, TLUSTOŠ^a, SZÁKOVÁ^a & HABART^a, 2012].

El biocarbón puede ser utilizado en centrales eléctricas, para su uso en cocombustión no se requiera adaptar las instalaciones, a diferencia de lo que ocurre con la biomasa sin procesar, esto resulta muy rentable para las empresas productoras de energía. Además de su rentabilidad, esta cocombustión no

produce alquitranes que atasquen los quemadores gracias a su baja humedad, siempre constante; adicionalmente, necesita menos tiempo y energía que la biomasa fresca para alcanzar la temperatura de inflamabilidad, aproximadamente 250°C.

Además de su uso como biocombustible, el biocarbón puede ser utilizado de forma muy efectiva como carbón activado, esto debido a su alta porosidad; el biocarbón, podría llegar a almacenar hasta el 50% de CO₂ proveniente de la biomasa, reduciendo su emisión a la atmosfera. De la misma forma, la incorporación del Biocarbón al suelo puede mejorar las propiedades de éste, favoreciendo la retención de humedad, el aumento de la vida microbiana y, con ello, la producción agrícola. Esto hace que la agricultura sea sostenible y permite tener una energía no contaminante, aportando una solución real al problema del cambio climático [DOWNIE, 2009]. Actualmente, Científicos del Área de Ecología de la Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España, realizan un estudio que analiza la viabilidad del biocarbón como sumidero de dióxido de carbono (CO₂) y su efecto como fertilizante.

El objetivo principal de este proyecto es el diseño y montaje de un reactor de pirolisis para el tratamiento de biomasa residual vegetal procedente de plazas de mercado de Bucaramanga y su área metropolitana, como posible solución para mitigar la declarada emergencia sanitaria en el municipio.

1. METODOLOGÍA

Para el diseño del reactor de pirolisis, se realizó una amplia revisión de bibliografía especializada en el tema principalmente el libro Tratamiento y Valorización Energética de Residuos [ELIAS, 2005] y además de una serie de artículos científicos y tesis relacionados, se buscaron referencias de diferentes modelos

experimentales los cuales se resumen en las tablas 3 y 4. Una vez dispuestas las dimensiones del reactor y su diseño inicial se procedió a su diseño final en AutoCAD 2010 y a su posterior revisión por parte de personal calificado para su aprobación final. Debido a que las cotizaciones iniciales superaban el presupuesto disponible, se tomó la decisión de realizar un reactor de pirolisis de bajo costo, manteniendo el diseño y las condiciones de seguridad del proceso, lo cual permitiera realizar las diferentes pruebas de laboratorio necesarias y recolectar los efluentes obtenidos para su posterior análisis.

Biomasa		Reactor			Bibliografía
Tipo	Cantidad [g]	Diámetro [cm]	Longitud [cm]	Volumen [cm ³]	
Cáscara de pistacho	15	7	10.4	400	Demiral, 2011
Residuos extracción de Laurel	50	8	35	1759	Ertas, 2010
Bagazo de caña de azúcar	20000	60	300	848230	García, 2002
Pulpa de fruta	10	7	10.4	400	Ozbay, 2008
Cártamo	20	7	10.4	400	Sensöz, 2008
Bagazo de caña de azúcar	200	10	50	3927	Asadullah, 2007
Residuos sólidos municipales	100	9	15	954	Almeida, 2004
Cuesco de palma de aceite	50	5	90	1767	Gómez, 2008
Cascara de palma	150	2.5	127	623	Abnisa, 2011
Bagazo de caña de azúcar	29.04	3.5	54	520	Calderón et al., 2012

Tabla 3. Características de diseño de diferentes reactores de pirolisis experimentales usados con biomasa residual.

Biomasa		% Rendimiento			Bibliografía
Tipo	Cantidad [g]	Biochar	Biogás	Biooil	
Cáscara de pistacho	15	17.5	34.2	33.18	Demiral, 2011
Residuos extracción de Laurel	50	27.21	36.76	21.91	Ertas, 2010
Bagazo de caña de azúcar	20000	25.6	22	31	García, 2002
Pulpa de fruta	10	24.2	26.9	23.2	Ozbay, 2008
Cártamo	20	25.2	19.4	36.1	Sensöz, 2008
Bagazo de caña de azúcar	200	24.9	9	66	Asadullah, 2007
Residuos sólidos municipales	100	26.9	66.56	6.54	Almeida, 2004
Cuesco de palma de aceite	50	33.11	16.72	25.13	Gómez, 2008
Cascara de palma	150	31.5	21.4	46.1	Abnisa, 2011
Bagazo de caña de azúcar	29.04	34.546	15.693	40.31	Calderón et al., 2012

Tabla 4. Rendimientos obtenidos para diferentes efluentes de pirolisis a partir de biomasa residual.

1.1. DISEÑO Y MONTAJE DEL REACTOR

4 etapas principales se tuvieron en cuenta para el diseño y montaje del reactor. La etapa de carga, calentamiento y reacción de pirolisis, enfriamiento de los gases de salida del reactor y descarga del reactor. El análisis y diseño de cada etapa se encuentra descrito a continuación:

1.1.1. Carga del reactor

El reactor se alimenta con aproximadamente 50 g de cascara de piña con un porcentaje de humedad inferior al 15%, ocupando por completo el área de calentamiento provista por el horno eléctrico. Se deben retirar las dos tapas laterales para realizar la carga del reactor. Una vez introducida la biomasa se procede al cierre hermético del reactor, para esto se utiliza silicona formador de sellos para motores con resistencia a altas temperaturas, una vez se aplica un cordón de silicona alrededor de la rosca, se colocan las tapas en su lugar y se procede a ajustarlas, el formador de sellos se endurece a altas temperaturas por lo cual no es necesario esperar para proceder con el calentamiento del reactor.

1.1.2. Calentamiento y Reacción de pirolisis

El cuerpo del reactor fue elaborado con un tubo de acero A304L Sch40 con una longitud de 50 cm y diámetro interno de 3.68 cm. Se diseñó y elaboró un horno tubular eléctrico, para llevar a cabo la reacción de pirolisis, una resistencia tubular de 1800W de potencia a 110V con 25 cm de longitud, envuelve el cuerpo del reactor con un diámetro de 4.826 cm, se diseñó de tal forma que se garantizara una transferencia de calor conductiva uniforme a lo largo de las paredes del reactor. La carcasa externa del horno está elaborada con un cilindro de 20 cm de diámetro y 36 cm de longitud, elaborado en lámina de acero A304L con 0.03 cm de espesor, como medio aislante se utiliza malla Kaowool con un espesor de 5 cm y conductividad térmica de 0.9 W/m-K, una capa externa de cerámica refractaria envuelve el Kaowool dando un mayor aislamiento térmico.

El control de temperatura del reactor se realiza por medio de una termocupla tipo K (rango de temperatura de -200 °C a +1372 °C) conectada a un indicador-controlador electrónico EBCHQ 58008, en este se fija el set point de temperatura del sistema de 450 °C, la velocidad media de calentamiento es de 23 °C/min. Ver figuras 2 y 3.

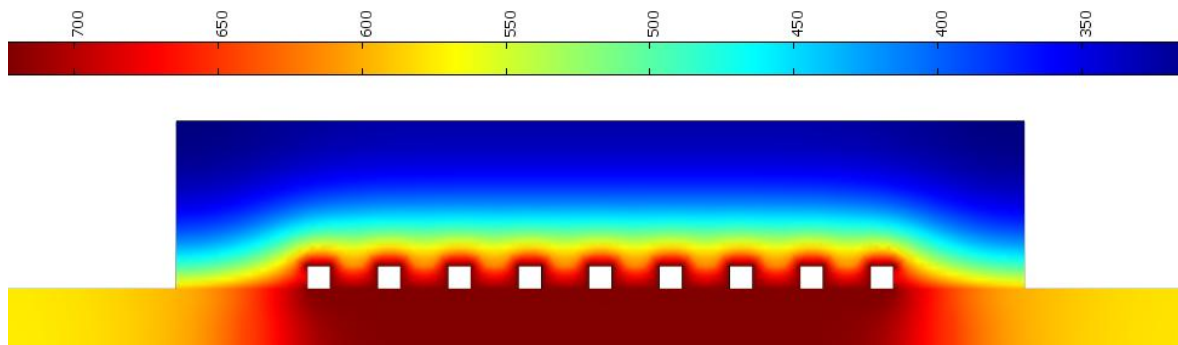


Figura 2. Perfil de temperaturas en el horno y reactor, transcurridos 20 minutos de operación para una $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. El cuerpo emisor es mostrado en color blanco; obtenida en COMSOL Multiphysics 3.5^a.

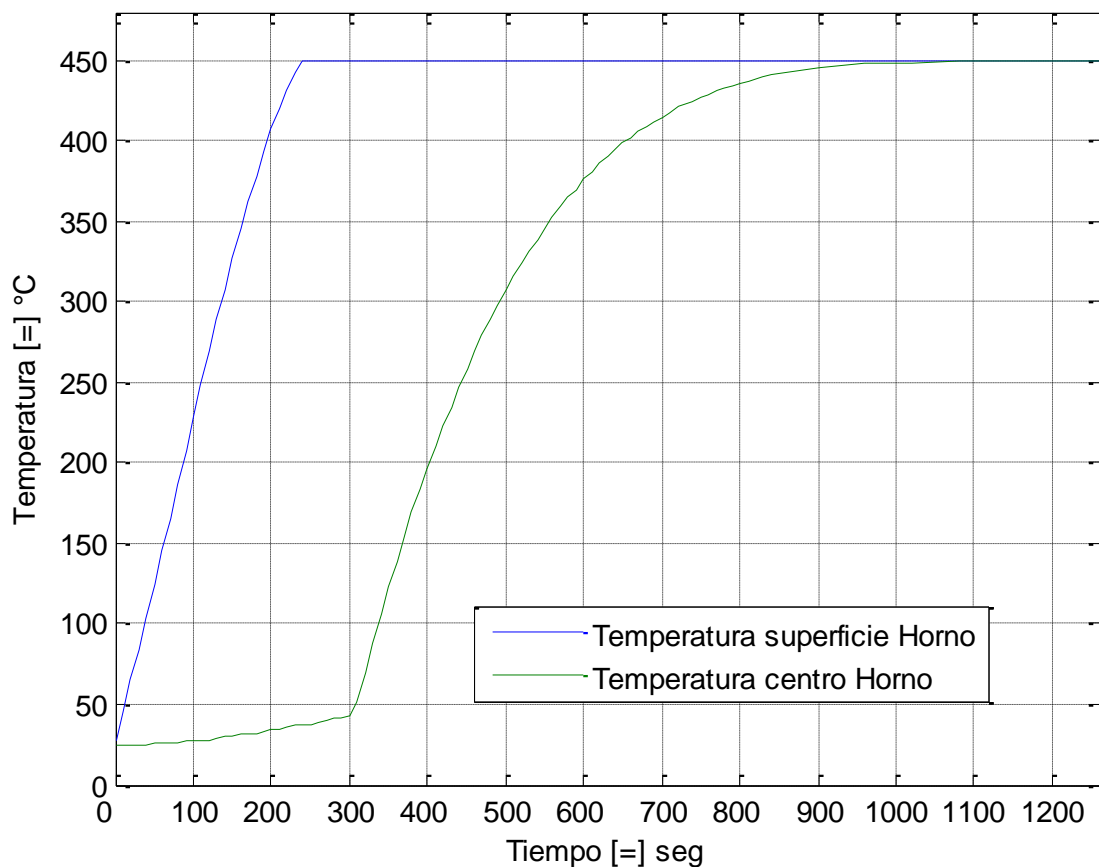


Figura 3. Distribución de temperaturas para la resistencia y el interior del horno (centro del reactor); obtenida en COMSOL Multiphysics 3.5^a y MATLAB 2011.

1.1.3. Enfriamiento de los gases de salida del reactor

Se busca reducir la temperatura de los efluentes gaseosos obtenidos durante el proceso de pirolisis, con el fin de separar la fracción gaseosa de la de condensables. El tiempo de residencia y la temperatura entre la formación de los vapores de pirolisis y su enfriamiento súbito influyen sobre la composición y calidad del producto líquido. Las altas temperaturas favorecen que los vapores se sigan craqueando y cuanto más tiempo están a altas temperaturas, mayor es la extensión del proceso de craqueo [ELIAS, 2005]. Se contaba previamente con un ciclón al cual se le realizaron los ajustes pertinentes para poder adaptarlo al sistema de salida de gases del reactor.

1.1.4. Recolección de productos

La fracción gaseosa puede ser retirada durante el proceso, sin necesidad de esperar a que haya reaccionado toda la biomasa y sin que esto influya en el proceso. Una válvula y un tapón hermético permiten la recuperación del Biogás mediante jeringas para su posterior acumulación en tubos de ensayo al vacío, las muestras son almacenadas a temperaturas inferiores a los 4°C con el fin de realizar un análisis y caracterización posteriores; esto también permite verificar que no haya presencia de condensables en el biogás obtenido. Una vez terminado el proceso de pirolisis y enfriamiento del reactor, 4 horas aproximadamente, se procede a la descarga del mismo para la obtención del Biocarbón y Biooil el cual se recupera en la parte inferior del ciclón.

1.2. PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR

Dado que lo más importante en un proceso es la seguridad del mismo, se elaboró un manual de operación con el fin de facilitar su uso en futuros estudios experimentales. Protocolos de carga, arranque y parada del reactor, se encuentran redactados paso a paso en el manual de operación (Ver Anexo A).

1.2.1. Realización de pruebas experimentales

Se realizaron 9 pruebas experimentales utilizando como materia prima cáscara de piña, recolectada en la plaza de mercado Villabel, del municipio de Floridablanca, Santander. El tratamiento de la biomasa inició con un proceso de trituración y centrifugado para retirar el exceso de líquidos, posteriormente se realizó el proceso de secado en horno a 120°C por 8 horas. Las pruebas se desarrollaron de acuerdo al protocolo de carga, arranque y parada contenidos en el manual del reactor (Anexo A). La reacción se llevó a cabo a condiciones atmosféricas, sin condiciones inertes. Las primeras 5 pruebas se realizaron a diferentes condiciones de temperatura con el fin de estimar las condiciones óptimas de operación del sistema, las 4 pruebas finales se realizaron con el fin de garantizar la reproducibilidad del sistema.

En el transcurso de cada prueba se registraron datos cualitativos cada 5 minutos con el fin de estimar el momento de producción de gas combustible y el tiempo de producción del mismo. Una vez terminada cada prueba, los efluentes líquidos y sólidos fueron recolectados para su caracterización y cuantificación; debido a que no se cuenta con los instrumentos adecuados para la medición de flujo de gases no es posible realizar un balance de masa preciso del sistema.

1.3. CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA Y EFLUENTES DE REACCIÓN

1.3.1. Caracterización de la cascara de piña

El análisis próximo se hizo mediante un análisis termogravimétrico (ATG), usando 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 16.148 mg de cascara de piña previamente tratada, en atmósfera de nitrógeno (56ml/min). El siguiente es el protocolo usado para la prueba ATG:

- Rampa de calentamiento 30°C/min hasta 107°C; isoterma durante 60.00 min.
- Rampa de calentamiento 30°C/min hasta 960°C; isoterma de 7 min.
- Diminución de temperatura hasta 600°C.
- Rampa de calentamiento 2,5°C/min hasta 750°C; isoterma de 30 min.

Se midió la densidad de la muestra en laboratorio utilizando para ello una probeta de 10 ml y agua destilada, para la inmersión de la muestra anteriormente pesada y determinación del volumen desplazado. Finalmente se observó la estructura de la muestra en un microscopio óptico LABOPHOT2 marca Nikon con objetivos de 4 y 10.

1.3.2. Caracterización de Biocarbón

Se realizó un análisis próximo mediante una prueba de ATG utilizando el mismo protocolo usado para el análisis de la cascara de piña. Se midió la densidad de la muestra y se observó su estructura en un microscopio óptico LABOPHOT2 marca Nikon con objetivos de 4 y 10.

Se realizaron 5 pruebas de laboratorio con el fin de determinar el posible uso del biochar como carbón activado; para ello se prepararon 3 muestras a comparar: 5 g de carbón activado comercial, 5 g de biochar (obtenido del reactor) y 5 g de biochar (obtenido del reactor) activado químicamente con ácido fosfórico (H_3PO_4). Para la activación química del biochar se dejó en ataque con una solución de H_3PO_4 durante 24 horas, relación de 1g de H_3PO_4 por 5g de biochar. Posteriormente se llevó a un proceso de calcinación en mufla a 480°C durante una hora, previo calentamiento a 180°C durante 1 hora. Una vez extraída la muestra se realizó el lavado de la misma con agua destilada hasta un pH neutro, y posteriormente fue secada en un horno a 120°C durante 2 horas.

Una vez preparadas las muestras pasan por un proceso de maceración hasta obtener un tamaño de partícula aproximado al carbón activado comercial. Para la

prueba de adsorción se utilizó una solución de azul de metileno 0.05 g/L, y se siguió el procedimiento descrito en el anexo B.

Posteriormente se realizó una medición de absorbancia para las soluciones obtenidas de azul de metileno en un Espectrofotómetro MERK Spectroquant Pharo300. A partir de 15 soluciones patrón se elaboró una curva Concentración vs Absorbancia (Figura 4) a una longitud de onda de 665 nm, se realizó el ajuste de curva y se obtuvieron las correlaciones para determinar las concentraciones de las soluciones obtenidas luego de la adsorción con las muestras de carbón a partir de la absorbancia medida en el espectrofotómetro.

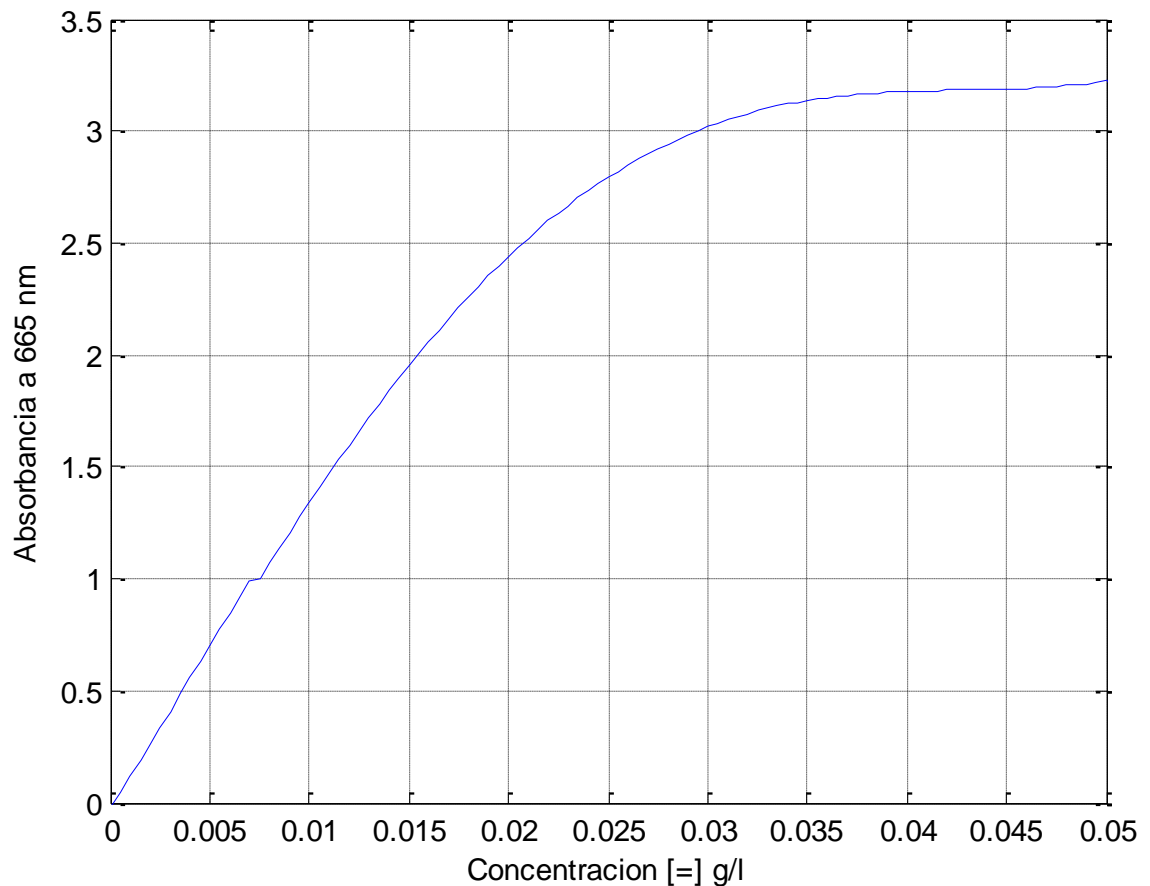


Figura 4. Concentración vs Absorbancia, para el azul de metileno, a una longitud de onda de 665 nm.

El diagrama de flujo para el muestreo de carbón activado se puede observar con más detalle en el anexo B.

1.3.3. Caracterización de Biogás

Los gases fueron recuperados en tubos de ensayo al vacío durante el pico más alto de producción (20 min. aproximadamente); se almacenaron a temperatura inferior a los 4°C esto permite reducir las pérdidas de muestra en los tubos y verificar que no haya presencia de condensables en el biogás obtenido. Las muestras de gas recolectadas fueron analizadas por cromatografía GC/SM (columna HP-5MS) 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 200:1 y detector a 250°C.

1.3.4. Caracterización de Biooil

El efluente líquido obtenido después de realizada la reacción de pirólisis está compuesto por dos fases inmiscibles, donde una es principalmente agua producida durante la reacción y la otra biooil, la fase de biooil fue obtenida por extracción con solventes, evaporación y posterior decantación. La fracción de biooil obtenida fue mínima, la muestra obtenida se almaceno para su caracterización química. Para el análisis de biooil por cromatografía es necesario preparar una serie de muestras en diferentes solventes que diluirán los componentes del biooil según la naturaleza de los mismos. Se utilizaron como solventes; diclorometano y metanol, predefinidos mediante cromatografía de capa fina (CCF) [CALDERÓN, TORRES & MARADEI, 2012].

Las fracciones de biooil, fueron analizadas por cromatografía GC/MS (columna HP-5MS); el método utilizado fue el siguiente: temperatura del horno 50°C por 2 min, rampa de 5°C/min hasta 290°C durante 2 min (tiempo total 52 min), 30 inyector 270°C, flujo gas transportador helio: 0,8747 ml/min, modo Split 100:2 y detector a 270°C.

1.4. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA

Se realizó el tratamiento estadístico de los datos obtenidos para cada uno de los rendimientos de biochar, biogás y biooil con pruebas realizadas bajo las mismas condiciones de operación. Se verificó que los datos tuvieran una desviación estándar aceptable y se estableció el intervalo de confianza para las pruebas. Para esta etapa se utilizaron siguientes ecuaciones:

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

$$\bar{y} - z_{\alpha/2} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{y} + z_{\alpha/2} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

1.5. VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA

Debido a que no fue posible realizar la medición de la cantidad de gas producido, se realizó la estimación del gas producido mediante el balance global de masa del sistema. Se calcularon los porcentajes de producción de biogás según la cantidad en gramos de biomasa alimentada, de la siguiente forma:

$$\frac{\text{Biomasa} - (\text{Biochar} + \text{Biooil})}{\text{Biomasa}} * 100 = \% \text{Biogás}$$

2. RESULTADOS

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARA DE PIÑA

El poder calorífico superior para los residuos lignocelulósicos puede oscilar entre los 12.56 – 14.65 MJ/kg [SECRETARÍA DE ENERGÍA DE ARGENTINA, 2008]. Los resultados del análisis próximo para la cascara de piña en base seca [ver Anexo C] son mostrados en la Tabla 5.

Parámetros	Valor [%P]
Humedad	13.89
Volátiles y Carbón Fijo	82.75
Cenizas	3.37

Tabla 5. Análisis próximo mediante prueba TGA para la cascara de piña.

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, no obstante los valores obtenidos presentan una buena aproximación con los datos reportados en la literatura [GÓMEZ, KLOSE & RINCÓN, 2008]. La densidad a granel de las cascara de piña procesadas y secas es de 279 kg/m³; para el cálculo de esta densidad se utiliza el procedimiento descrito en la norma DIN 51705.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE BIOCARBÓN

El biochar como biocombustible sólido presenta ventaja frente a la biomasa, posee un poder calorífico mayor debido a que tiene un menor peso (aproximadamente 1/3 del peso de biomasa inicial) para una cantidad equivalente de energía. El

poder calorífico superior teórico para el biochar obtenido a temperaturas de 450°C es de 30.47 MJ/kg, presenta características similares a las del carbón bituminoso, lo que le convierte en una materia prima ideal para el uso en calderas de generación eléctrica [URIEN, 2013]. Los resultados del análisis próximo para el biochar base seca [ver Anexo D] son mostrados en la Tabla 6.

Parámetros	Valor [%P]
Humedad	5.38
Volátiles y Carbón Fijo	87.65
Cenizas	6.98

Tabla 6. Análisis próximo mediante prueba TGA para el biochar.

Aunque no fue posible separar los porcentajes de carbón fijo y material volátil presentes en la muestra, los valores obtenidos presentan una buena aproximación con los datos reportados en la literatura [Calderón et al., 2012]; se atribuye la no separación de porcentajes de volátiles y carbón fijo a posibles fallas en el método o en el equipo.

2.2.1. Biochar como carbón activado

La densidad a granel del biochar obtenido es de 93.047 kg/m³, la reducción en masa y poca variación de volumen respecto a la biomasa inicial es debida a la alta porosidad que adquiere el biochar, esto indica que podría emplearse de forma muy efectiva como carbón activado. Los carbones activados son productos carbonosos con una estructura porosa desarrollada y elevada área superficial, su volumen de poros es en general mayor a 0.2 ml/g y su superficie interna mayor a 400 m²/g [GÓMEZ et al., 2010]. Siguiendo el protocolo descrito en el anexo B, se obtuvieron rendimientos del 83.33% para el biochar activado químicamente con H₃PO₄ y un 14.02% para el biochar obtenido directamente del reactor sin tratamiento alguno, comparados con el carbón activado comercial.

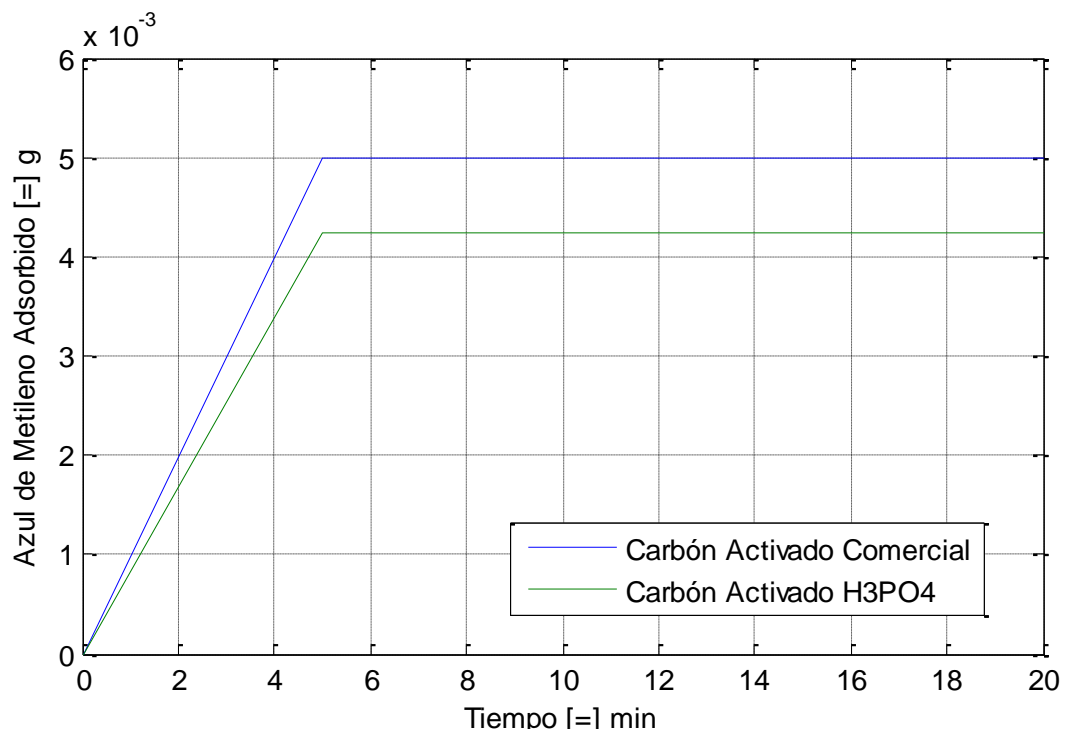


Figura 5. Azul de metileno adsorbido [g] en carbón activado. Muestra de 0.2 g para carbones activados, 100 ml de solución de azul de metileno 0.05 g/L.

El resultado de esta prueba sugiere que se podría obtener carbón activado a partir del biochar mediante un proceso de activación química puesto que al igual que el carbón activado comercial posee una alta capacidad de adsorción (ver figura 5), no obstante se recomienda realizar un análisis más profundo para verificar que cumple con otras características adicionales de los carbones activados tales como la distribución adecuada de la macro y mesoporosidad, resistencia a la abrasión, alta concentración de sitios activos, entre otras.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE BIOGÁS

Se determinó el momento de máxima producción de gas combustible durante el proceso de reacción, se utilizaron los perfiles de temperaturas y las curvas de

calentamiento para estimar el pico máximo de producción de gases combustibles según las temperaturas de degradación térmica para los materiales lignocelulósicos; así mismo se realizaron pruebas cualitativas de quemado de gases que permitieron saber el momento preciso para la recolección de los mismos. No fue posible determinar el flujo de salida de gases debido a que no se contó con la instrumentación necesaria para hacerlo. La producción de gases combustibles se da a partir de los 12 minutos (400°C aproximadamente al interior del reactor), y alcanza un alto potencial de llama a la temperatura máxima de pirolisis 450°C aproximadamente, esto puede explicarse por la completa degradación térmica, de la celulosa y hemicelulosa cuya degradación contribuye en gran parte a la formación de biogás a la temperatura de pirolisis fijada (parte de la lignina contribuye igualmente a la producción de biogás). Se realizó el análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas según el protocolo descrito anteriormente para dos muestras recolectadas en las pruebas 6 y 7. En la tabla 7 se muestran los principales compuestos químicos del biogás hallados durante el análisis cromatográfico, los espectros obtenidos para cada muestra se encuentran en el Anexo E.

COMPUESTO
Dióxido de carbono
Propano
Ácido hidrazoico
Ácido isocianico
Cloruro de (2E)-2-Butenoilo
Etil 2-Oxopropanoato
1-Propeno
2-Pentanona
Ciclopropeno
Propeno

Tabla 7. Composición química del Biogás.

La presencia de gases combustibles tales como el propano, propeno, ciclopropeno y 1 propeno permiten ver un alto potencial energético en el biogás obtenido. La presencia de los ácidos hidrazoico e isocianico son compuestos indeseables en el biogás puesto que pueden causar problemas de corrosión en las tuberías o en tanques de almacenamiento, un tratamiento previo para eliminarlos antes de ser almacenados es necesario.

El contenido de CO₂ puede deberse al flujo lento de los gases al salir del reactor, lo cual puede ocasionar acumulación de los mismos al interior del reactor, así mismo el CO₂ disminuye el poder calorífico por lo cual debe ser retirado mediante un tratamiento adicional.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE BIOOIL

El biooil es un biocombustible, de fácil transporte, manipulación y almacenamiento, tiene un poder calorífico equivalente al 40% del petróleo o diésel [Calderón et al., 2012], los condensables a partir de los cuales tiene origen son inestables térmicamente debido a la presencia de compuestos como los fenoles y los aldehídos, estos condensables también pueden ser pirolisados de ahí que se dé la producción de un subproducto como el alquitrán. El biooil obtenido del proceso de pirolisis es un líquido de color oscuro con trazas de alquitrán (Anexo G).

Se realizó el análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas según el protocolo descrito anteriormente para dos muestras de biooil disueltas en diclorometano y metanol, respectivamente. Debido a la naturaleza del solvente en el cual se recuperó el biooil inicialmente las muestras analizadas contenían trazas del mismo, por esta razón no fue posible realizar un análisis preciso de los espectros obtenidos. A partir de los análisis reportados en la literatura [Calderón et al., 2012], se realizó un análisis comparativo de la

composición del biooil a partir de los compuestos reportados por los autores y presentes en los espectros obtenidos para cada solvente. La tabla 8 muestra los principales compuestos químicos del biooil hallados durante el análisis cromatográfico; los espectros obtenidos para cada solvente se encuentran en el Anexo F.

COMPUESTO
Metanol
Diclorometano
Hexano
Acetato de etilo
Tolueno
2-Furancarboxaldehido
Ácido acético
Fenol
2-Metoxi fenol
4-Etil fenol
5-Metil-2-Furancarboxaldehido
2-Metil fenol

Tabla 8. Composición química del Biooil.

De los 14 compuestos solubles en diclorometano y metanol reportados en la literatura se encontró presencia de 12 en las muestras de biooil analizadas, se considera que a pesar de la contaminación con las trazas del solvente inicial el método fue efectivo.

El oxígeno presente en el biooil es el responsable de un bajo poder calorífico, además puede ocasionar problemas de corrosión, por lo cual sería necesario hacer un tratamiento adicional como la hidroxigenación (HDO) para removerlo [Calderón et al., 2012].

2.5. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA

Se realizaron cuatro pruebas bajo condiciones constantes de operación en el sistema, con el fin de garantizar la reproducibilidad del mismo. Las condiciones de operación fueron: temperatura: 450°C, presión atmosférica y masa de cascara de piña promedio 52.28. Los rendimientos obtenidos se muestran en la tabla 9.

No. Prueba	Biochar [%P]	Biooil [%P]	Biogás [%P]
6	32.47	27.14	40.39
7	33.65	24.76	41.59
8	33.28	26.31	40.42
9	33.73	27.19	39.08

Tabla 9. Pruebas de reproducibilidad, condiciones constantes de operación.

La comparación entre las 4 pruebas realizadas no muestran mayor divergencia en los valores obtenidos respecto a la desviación estándar, ver figura 6.

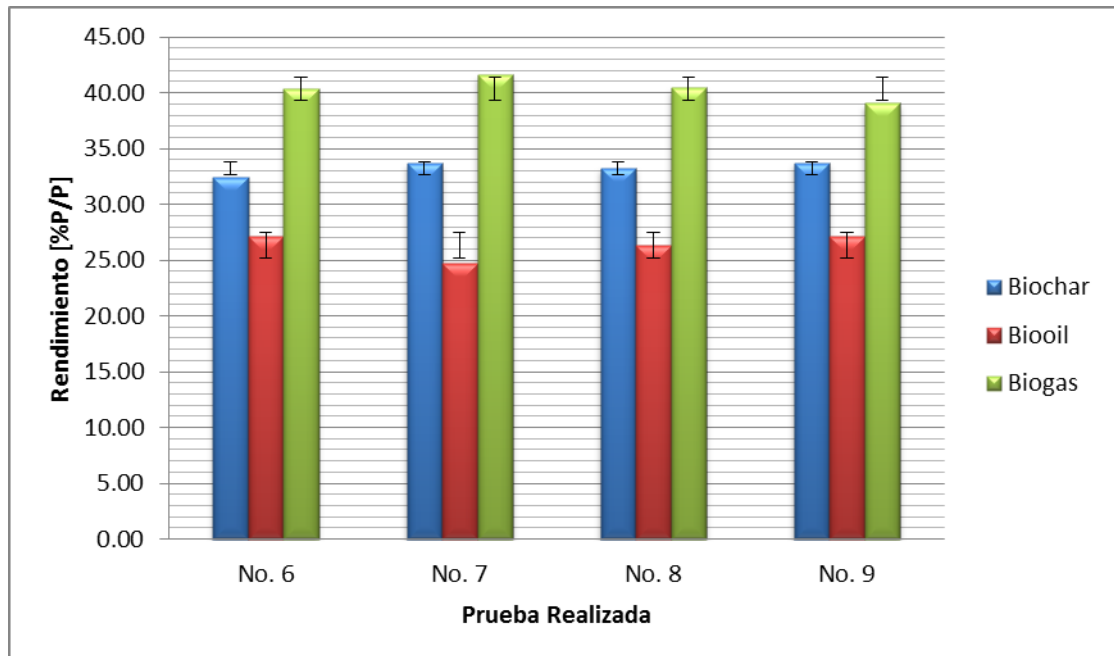


Figura 6. Variabilidad de rendimiento [%P] respecto a desviación estándar.

La tabla 10 muestra el promedio, desviación estándar y los intervalos de confianza del 90% para los rendimientos de biochar, biooil y biogás.

	\hat{y} [%P]	σ [%P]	Int. Inferior	Int. Superior
Biochar [%P]	33.28	0.57	32.81	33.75
Biooil [%P]	26.35	1.13	25.42	27.28
Biogás [%P]	40.36	1.02	39.53	41.21

Tabla 10. Tratamiento estadístico de datos e intervalos de confianza del 90% para las pruebas de reproducibilidad.

2.6. VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA

Los resultados obtenidos del balance de masa para las pruebas de reproducibilidad se muestran en la tabla 11. Debido a la imposibilidad de medir la cantidad de biogás producido se realizó la estimación de este valor mediante el balance global de masa del sistema. Se calcularon los porcentajes de producción de biogás según la cantidad en gramos de biomasa alimentada.

No. Prueba	Biochar [g]	Biooil [g]	Biogás [g]
6	16.89	14.12	21.00
7	17.58	12.94	21.72
8	17.35	13.72	21.07
9	17.78	14.34	20.60

Tabla 11. Balance de masa de las pruebas de reproducibilidad.

Se puede observar para el caso del biochar un error total del 3% frente a la producción teórica del mismo, se concluye que el proceso fue altamente eficiente en la producción de biochar y liberación de volátiles y condensables.

3. CONCLUSIONES

Una vez calculados los rendimientos obtenidos para los efluentes del reactor y de realizado el análisis estadístico de los datos, además de su comparación con otros autores, se concluye que el diseño realizado cumple con los requisitos que demanda un proceso de pirolisis. La reproductibilidad comprobada del proceso asegura que pueda ser usado para ensayos posteriores para el análisis de diferentes fuentes de biomasa residual vegetal.

El análisis del biochar como fuente de carbón activado permite ver que este tiene una alta capacidad de adsorción muy cercana a la que posee el carbón activado comercial, esto permite concluir que el biochar activado químicamente puede llegar a emplearse de forma muy efectiva como carbón activado.

La pirolisis podría ser una solución factible al actual problema de emergencia sanitaria en Bucaramanga y su área metropolitana, permitiendo la degradación térmica de biomasa y la producción de efluentes aprovechables como posibles fuentes de energía alternativa.

4. RECOMENDACIONES

El reactor de laboratorio diseñado y construido es la base inicial para la propuesta de creación de una planta piloto para tratamiento de biomasa vegetal residual procedente de plazas de mercado de Bucaramanga y su área metropolitana. Teniendo presente lo observado durante esta etapa de validación del reactor se recomienda la instalación de un aislamiento térmico desde la salida del reactor hasta el ciclón con el fin de evitar la condensación prematura del biooil lo que contribuye a la formación de alquitranes, además el aislamiento térmico permitirá también la producción de gases con mayor poder calorífico puesto que se favorece el craqueo de compuestos pesados. Es necesaria la instalación de una bomba de vacío que permita optimizar la salida de efluentes del reactor, además de un medidor de flujo y un sistema de recolección de gases.

El diseño del reactor permite la posible evaluación del mismo como un sistema de pirolisis continuo, aunque se cuenta con una tolva de alimentación y un tornillo sinfín previamente diseñados, es necesaria la implementación de sistemas de sellado herméticos para lograr la correcta optimización del mismo.

BIBLIOGRAFIA

ABNISA FAISAL, et al. (2011). Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. *Biomass and Bioenergy* 35, 1863-1872.

ALMEIDA, GAMARRA. (2004). *Ensayos preliminares de pirólisis de residuos sólidos municipales para obtención de biocombustibles*. Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia.

ASADULLAH, M., et al. (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel* 86, 2514-2520.

BRINGEZU, STEFAN., et al. (2009). *Hacia la producción y el uso sustentable de los recursos: Evaluación de los biocombustibles*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA. Francia.

CALDERÓN, MARIA; TORRES, ASTRID & MARADEI, PAOLA. (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*. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

CORREDOR, OSCAR & ESCALANTE, HUMBERTO. (2008). *Evaluación del potencial energético de la biomasa residual proveniente de cultivos energéticos*. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

DEMIRAL, GÜLMEZOGLU & SENSÖZ. (2009). Production of Biofuel from Soft Shell of Pistachio (*Pistacia vera* L.). *Chemical Engineering Communications*, 196(1), 104-115.

ELIAS, XAVIER. (2005). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. 478-537.

ERTAS & HAKKI. (2010). 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, 22-29.

FUENTES, ANA & RECIO, ANGEL. (2000). Estudio de los parámetros que influyen en el proceso de pirólisis de la cáscara de arroz, para la obtención de carbón vegetal. *Tecnología Química*, 20 (2), 44-51.

GARCÍA, CHAALA & ROY. (2002). Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65, 111-136.

GIL, MARTIN; RUIZ, WILSON & MONDRADON, FANOR. (2007). Cambios estructurales durante la pirólisis y la gasificación del carbón de Venecia con CO₂ a alta presión. *Revista energética*, 38, 33-38.

GÓMEZ, ALEXANDER; KLOSE, WOLFGANG Y RINCÓN SONIA. (2008). *Pirólisis de Biomasa – Cuesco de palma de aceite*. Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos – BIOT, Universidad Nacional de Colombia.

GÓMEZ, ALEXANDER; KLOSE, WOLFGANG Y RINCÓN SONIA. (2010). *Carbón activado de cuesco de palma – Estudio de termogravimetría y estructura*. Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos – BIOT, Universidad Nacional de Colombia.

GONZALEZ, JUAN & GONZALEZ, JOSE. (2005). *Ingeniería Básica y Criterios de Diseño de Equipos*.

HORTA, LUIZ & SILVA, LORA. (2003). *Dendroenergía, Fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Editora Interciencia. Instituto Superior de la Energía.

KLUG, MICHAEL. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química PUCP*, 26 (1-2), 37-40.

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

PRIMERA, OLIVA; COLPAS, FREDY; MEZA, EDGARDO & FERNANDEZ, ROBERTO. (2011). Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 35 (136), 387-396.

RECIO, ANGEL & FUENTES, ANA. (2002). Producción de carbón vegetal a partir de bagazo de caña. *Tecnología Química*, 22 (3), 13-20.

SECRETARÍA DE ENERGÍA DE ARGENTINA. (2008). *Energías Renovables 2008 – Energía Biomasa*. Argentina.

SENSÖZ, SEVGI & ANGIN, DILEK. (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology* 99, 5492-5497.

SOTO, GERARDO & NUÑEZ, MIGUEL. (2008). Fabricación de pellets de carbonilla, usando aserrín de pinus radiata (D. Don), como material aglomerante. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 10 (2), 129-137.

URIEN, PINEDO. (2013). *Obtención de biocarbones y Biocombustibles mediante pirólisis de Biomasa residual*. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia. España.

VERDECIA, DAVID; PACHECO, RAUL; ZAMORA, LUIS & RAMOS, JORGE. (2006). Determinación del tiempo de combustión para las briquetas cilíndricas macizas de paja de caña. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 15 (2), 58-61.

VILLEGAS, PEDRO; QUINCOCES, MAGALIS & LLOPIZ, JULIO. (2000). Producción de carbón activado mediante la gasificación de residuos de la industria azucarera. *Centro Azucar*, 3, 68-76.

ANEXO A. Manual técnico del reactor de pirolisis

**MANUAL TECNICO DEL REACTOR DE PIROLISIS
- PRBR MARK II -**

**ANGEL GABRIEL BELTRAN BARRERA
IVAN RODRIGO ROJAS REYES**

Verificado

LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL

Ingeniero Químico, Msc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA, 2014**

1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El sistema está conformado por cuatro (4) zonas, una zona de calentamiento en la cual se lleva a cabo la reacción de pirólisis, una zona de enfriamiento y condensación, una zona de salida de gases y una zona de recolección de líquidos pirolíticos. Se explicará a continuación en detalle cada una de las zonas que conforman el equipo y el funcionamiento de cada una de ellas.



1.1. ZONA DE CALENTAMIENTO Y REACCIÓN

En esta zona se lleva a cabo la reacción de pirólisis de la biomasa vegetal residual, a una temperatura de 450°C. Una resistencia tubular eléctrica de 1800W es la encargada de proporcionar calor al sistema, su diseño garantiza una transferencia de calor conductiva uniforme a lo largo de las paredes del reactor, la

velocidad media de calentamiento es de 23 °C/min. El control de temperatura del reactor se realiza por medio de una termocupla tipo K (rango de temperatura de - 200 °C a +1372 °C) conectada a un indicador-controlador electrónico EBCHQ 58008, en este se fija el set point de temperatura del sistema de 450°C. Como medio aislante se utiliza malla Kaowool con un espesor de 5 cm y conductividad térmica de 0.9 W/m·K, una capa externa de cerámica refractaria envuelve el Kaowool dando un mayor aislamiento térmico y una carcasa elaborada con un cilindro de 20 cm de diámetro y 36 cm de longitud, acero A304L con 0.03 cm de espesor conforma la carcasa externa de la zona de calentamiento. El cuerpo del reactor fue elaborado con un tubo de acero A304L Sch40 con una longitud de 50 cm y diámetro interno de 3.68 cm. Una vez terminado el proceso de pirolisis y posterior enfriamiento del reactor, 4 horas aproximadamente se procede a su descarga para la recuperación del biochar.

1.2. ZONA DE ENFRIAMIENTO Y CONDENSACIÓN

En esta etapa del proceso se busca disminuir la temperatura efluentes gaseosos obtenidos durante el proceso de pirolisis desde 450°C hasta una temperatura ambiente, con el fin de separar la fracción gaseosa de la de condensables. Esta zona cuenta con un ciclón y 65 cm de tubería de acero, el tiempo de residencia en el ciclón y tuberías garantiza un intercambio continuo de calor con el ambiente, esto permite la condensación de los líquidos pirolíticos los cuales son recuperados en la parte inferior del ciclón.

1.3. ZONA DE SALIDA DE GASES

La fracción gaseosa es retirada durante el proceso, sin necesidad de esperar a que haya reaccionado toda la biomasa y sin que esto influya en el proceso. Una

válvula y un tapón hermético permiten la recuperación del Biogás mediante jeringas para su posterior acumulación en tubos de ensayo al vacío, las muestras son almacenadas a temperaturas inferiores a los 4°C con el fin de realizar un análisis y caracterización posteriores; esto también permite verificar que no haya presencia de condensables en el biogás obtenido.

1.4. ZONA DE RECOLECCIÓN DE LIQUIDOS PIROLÍTICOS

Una vez terminado el proceso de pirolisis y posterior enfriamiento del reactor, 4 horas aproximadamente, se procede a la recuperación de los líquidos pirolíticos en la parte inferior del ciclón, una válvula de bolapermite la salida de los líquidos hacia los recipientes de almacenamiento.

2. PROTOCOLOS DE CARGA, ARRANQUE Y PARADA DEL SISTEMA

2.1. PROTOCOLO DE CARGA

El reactor se alimenta con aproximadamente 50 g de cascara de piña con un porcentaje de humedad inferior al 15%, ocupando por completo el área de calentamiento provista por el horno eléctrico (25 cm), 50 g es el equivalente a 2/3 de la máxima capacidad de operación permitida por el reactor (75 g). Se deben retirar las dos tapas laterales para realizar la carga del reactor.

Una vez introducida la biomasa se procede al cierre hermético del reactor, para esto se utiliza silicona formador de sellos para motores con resistencia a altas temperaturas, una vez se aplica un cordón de silicona alrededor de la rosca, se colocan las tapas en su lugar y se procede a ajustarlas, el formador de sellos se

endurece a altas temperaturas por lo cual no es necesario esperar para proceder con el calentamiento del reactor.

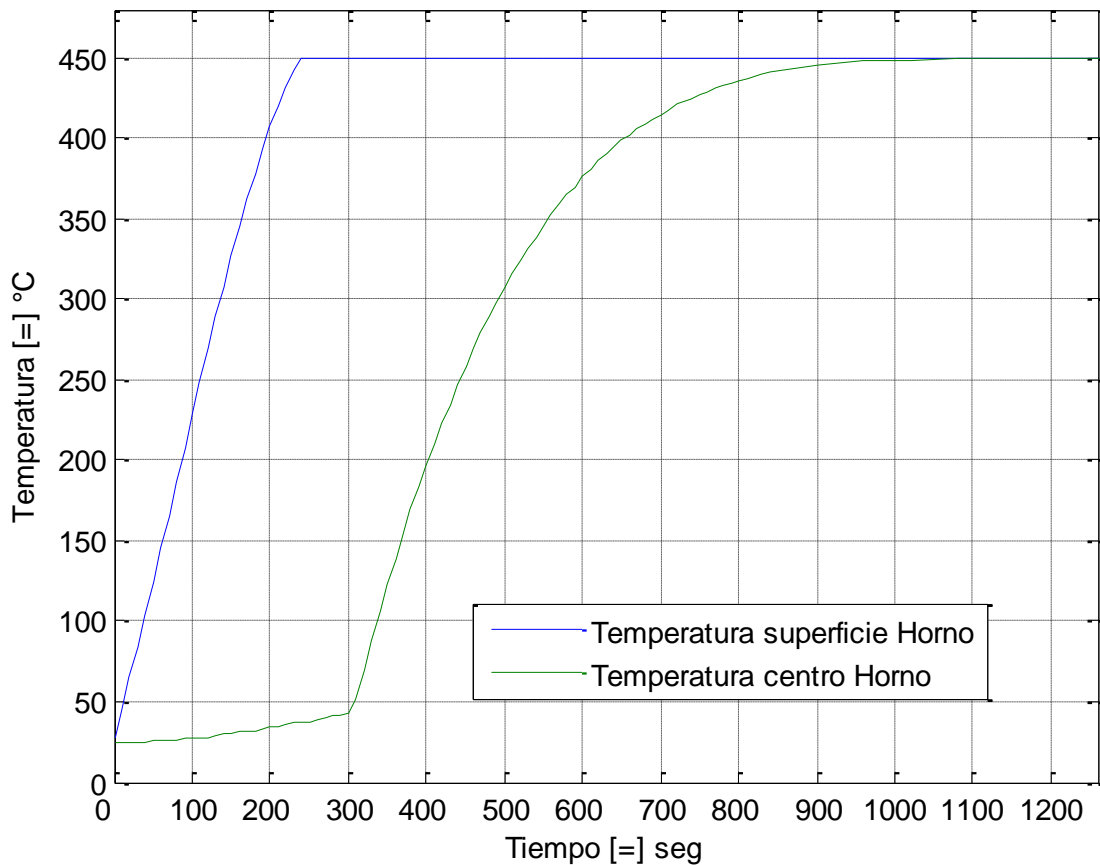


2.2. PROTOCOLO DE ARRANQUE

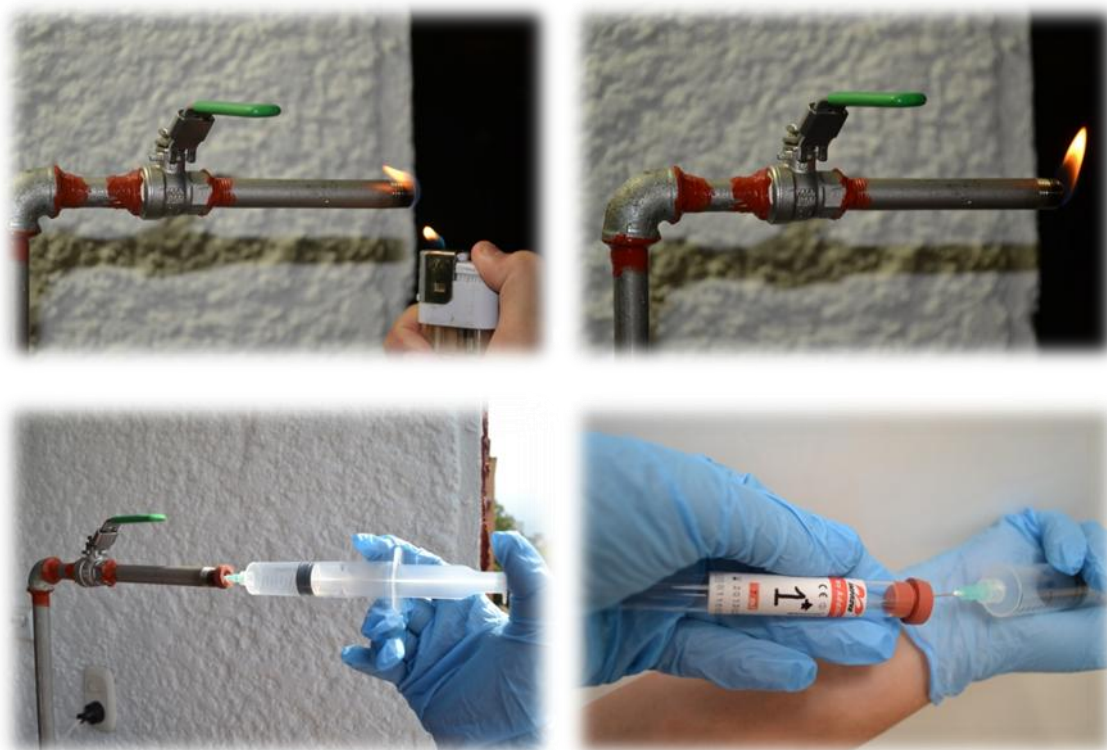
Inmediatamente después de realizado el cierre hermético del reactor se procede a abrir la válvula de salida de gases en la parte superior del sistema, a 1/3 de su apertura máxima, posteriormente se verifica que la válvula de salida de líquidos en el fondo del ciclón se encuentre cerrada. Tras finalizar el ajuste de las válvulas se procede al encendido del sistema de calentamiento, se fija el set point de 450°C en el sistema de control (o cualquier otro valor al que se desee realizar la pirolisis, teniendo en cuenta una temperatura máxima comprobada permitida por la resistencia de 600°C).



Se procede a la toma de datos registrados en el sensor de temperatura cada 10 segundos durante 5 minutos (tiempo de aproximado de estabilización del set point), esto permite verificar la velocidad de calentamiento de la chaqueta utilizando para ello la gráfica de distribución de temperaturas para la resistencia y el interior del horno.



Transcurridos 10 minutos se puede iniciar con las pruebas cualitativas para verificar la presencia de gases combustibles en la parte superior de salida de gases del reactor, este procedimiento se realiza por medio de un mechero como medio de ignición del gas producido. El gas combustible puede ser recuperado colocando un tapón en la zona de salida y recolectándolo con ayuda de una jeringa, el embolo se desplazara debido a la presión del gas, una vez llenada la jeringa se procede al envasado inmediato en tubos de ensayo al vacío y a su posterior almacenamiento a 4°C.



NOTA: Bajo ninguna circunstancia se debe mantener cerrada la válvula de salida de gases por tiempos superiores a 30 segundos, esto causa un aumento de la presión del sistema lo cual no solo disminuye el rendimiento de la reacción, puede levantar los sellos de seguridad lo que conlleva a una fuga y un necesario reemplazo de los sellos.

2.3. PROTOCOLO DE PARADA

Una vez transcurrido el tiempo de residencia de la prueba de pirólisis (1 hora aproximadamente para 50g de biomasa), se debe apagar y dejar enfriar el horno para realizar la descarga del reactor (2 a 3 horas aproximadamente a condiciones normales de 25°C y presión atmosférica). Cuando se llegue a temperatura inferior a los 50°C se procede a recuperar la fracción de líquidos pirolíticos en la parte inferior del reactor y a abrir las tapas laterales para proceder a la descarga del reactor, recuperar el biochar producido y el alquitrán depositado en tapa a extremo derecho del reactor.



Una vez vacío el reactor se debe hacer una limpieza correcta del mismo para ello se lava con Thinner u otro solvente disponible para este fin.

3. PRUEBA DE FUGAS

La prueba de fugas en el sistema permite garantizar la eficiencia del mismo y evitar pérdidas de gas en las tuberías, es necesario realizar una prueba de fugas en todo el sistema periódicamente con el fin de verificar el estado del mismo. Para ello se utiliza una solución de agua y jabón, la cual se aplica en todas las uniones del sistema, podrá observarse la formación de burbujas de jabón en donde se presenten escapes de gas. Se realiza un cierre completo del reactor siguiendo los protocolos mencionados anteriormente, una vez completamente cerrado se procede a la apertura de la válvula de salida de gases y posteriormente inyectar aire a presión hasta observar un aumento en la presión entre 3 y 5 psi (la resistencia máxima de los sellos formados por la silicona es de 20 psi), se mantiene esta presión al sistema por cerca de 20 minutos, se aplica continuamente la solución de agua y jabón con ayuda de un Spray en las diferentes uniones que se presentan a lo largo del montaje y se verifica que no haya formación de burbujas.

En las zonas donde haya formación de burbujas se deberá realizar una completa limpieza con Thinner (u otro solvente disponible para tal fin) y se procederá a aplicar un nuevo sello de silicona, se deberá esperar un secado completo del sello (24 horas aproximadamente) para realizar nuevamente la prueba de fugas.

4. SEGURIDAD EN EL PROCESO

Para el desarrollo de las prácticas en el reactor de pirolisis PRBR MARK II, es necesario tener presentes todas las condiciones de seguridad para evitar accidentes (tapabocas, guantes de nitrilo, bata). Los gases que se liberan pueden ser tóxicos por inhalación, por lo cual no se deben realizar pruebas en espacios cerrados, exceptuando cuando se utilice una campana extractora.

ANEXO B

- PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO -

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos altamente cristalinos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que obtengan una porosidad interna altamente desarrollada y una alta superficie interna. Los carbones activados pueden adherir o retener en su superficie uno o más componentes del fluido que está en contacto con su superficie, este fenómeno se denomina adsorción.

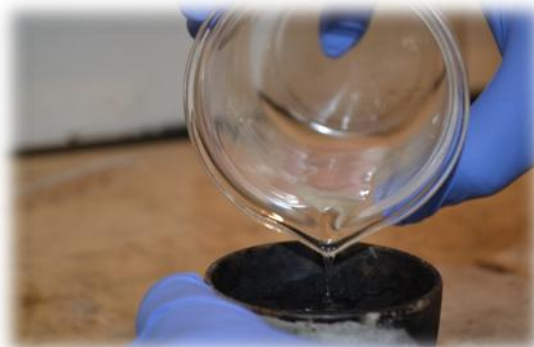
El carbón activado se utiliza en la extracción de metales, la purificación de agua potable, en medicina para casos de intoxicación, en el tratamiento de aguas residuales, clarificación de jarabe de azúcar, purificación de glicerina, en máscaras antigás, en filtros de purificación y en controladores de emisiones de automóviles, entre otros muchos usos.

1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se procede a preparar dos muestras de dos tipos de carbón activado obtenido por medios diferentes. La primera muestra es el biochar obtenido directamente del Reactor de Pirolisis PRBR MARK II, la segunda muestra corresponde al mismo biochar luego de un proceso de activación con ácido fosfórico; el procedimiento para la preparación de la muestra activada químicamente es el siguiente:

- La muestra de biochar es macerada hasta obtener una consistencia polvosa.
- Se introduce la muestra en un crisol previamente pesado y se pesa para saber el peso de la muestra dentro del crisol.

- Se prepara una solución de H_3PO_4 , la cantidad de H_3PO_4 a utilizar es de 1 g de H_3PO_4 por cada 5 g de biochar, con el volumen que ocupa el líquido dentro del crisol y la relación 5:1 se obtiene la concentración de la solución de H_3PO_4 a preparar.
- Se agrega la solución preparada de H_3PO_4 (agente activante), para el volumen calculado (la solución debe cubrir por completo el biochar dentro del crisol). Se deja la muestra en ataque con H_3PO_4 durante 24 horas.
- Transcurrido el tiempo de ataque de la muestra se procede a su tratamiento térmico en mufla durante dos horas ($180^{\circ}C$ durante 1 hora y $450^{\circ}C$ 1 hora).
- Se realiza el lavado de la muestra obtenida. Se agregan 200 ml de agua destilada a la muestra dentro de un vaso precipitado y se mantiene en agitación a 400 rpm durante 10 minutos, luego de este tiempo se filtra y se mide el pH del agua filtrada, el procedimiento se debe repetir hasta que el agua filtrada tenga un pH muy cercano a 7 (neutro). Una vez lavada la muestra se procede a su secado en horno a $120^{\circ}C$ durante 2 horas.



2. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Para la caracterización es necesario que las muestras tengan un tamaño de partícula aproximado al del carbón activado comercial en polvo, se realiza el macerado a fin de obtener una muestra polvosa.

Se realizaron 5 pruebas de laboratorio con el fin de determinar el posible uso del biochar como carbón activado; para ello se prepararon 3 muestras a comparar: 5 g de carbón activado comercial, 5 g de biochar (obtenido del reactor) y 5 g de biochar (obtenido del reactor) activado químicamente con ácido fosfórico (H_3PO_4). El procedimiento y montaje para las pruebas de adsorción, es el siguiente:



Se usa una solución de azul de metileno 0.05 g/L, esta se vierte en vasos de precipitado; se agregan 100 ml de solución a cada vaso.

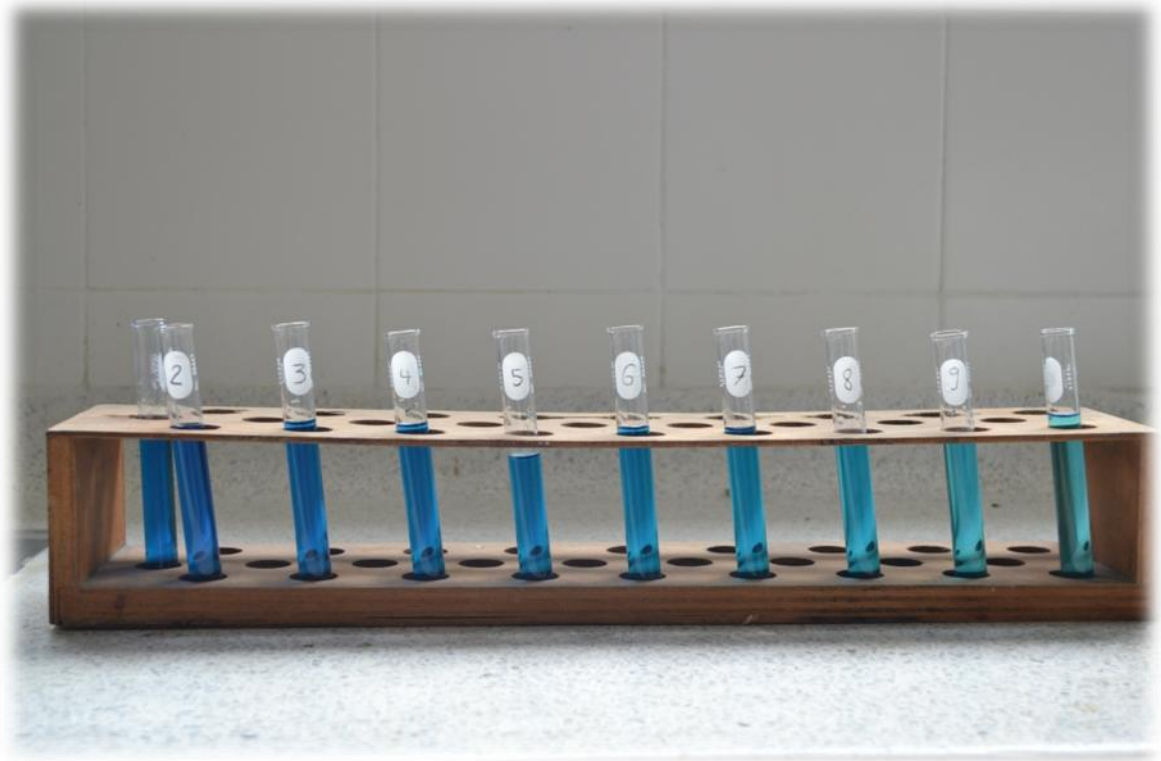
Se agregan las muestras de cada carbón activado a cada vaso de precipitados, y se mantiene en agitación continua a 200 rpm durante un tiempo establecido. Los pesos y tiempos para cada prueba se resumen en la siguiente tabla:

No.	Peso de muestra [g]			Tiempo [min]
	Biochar	Biochar + H ₃ PO ₄	Activado comercial	
1	1	1	1	60
2	No aplica	0.5	0.5	60
3	No aplica	0.5	0.5	10
4	No aplica	0.2	0.2	5
5	No aplica	0.2	0.2	10

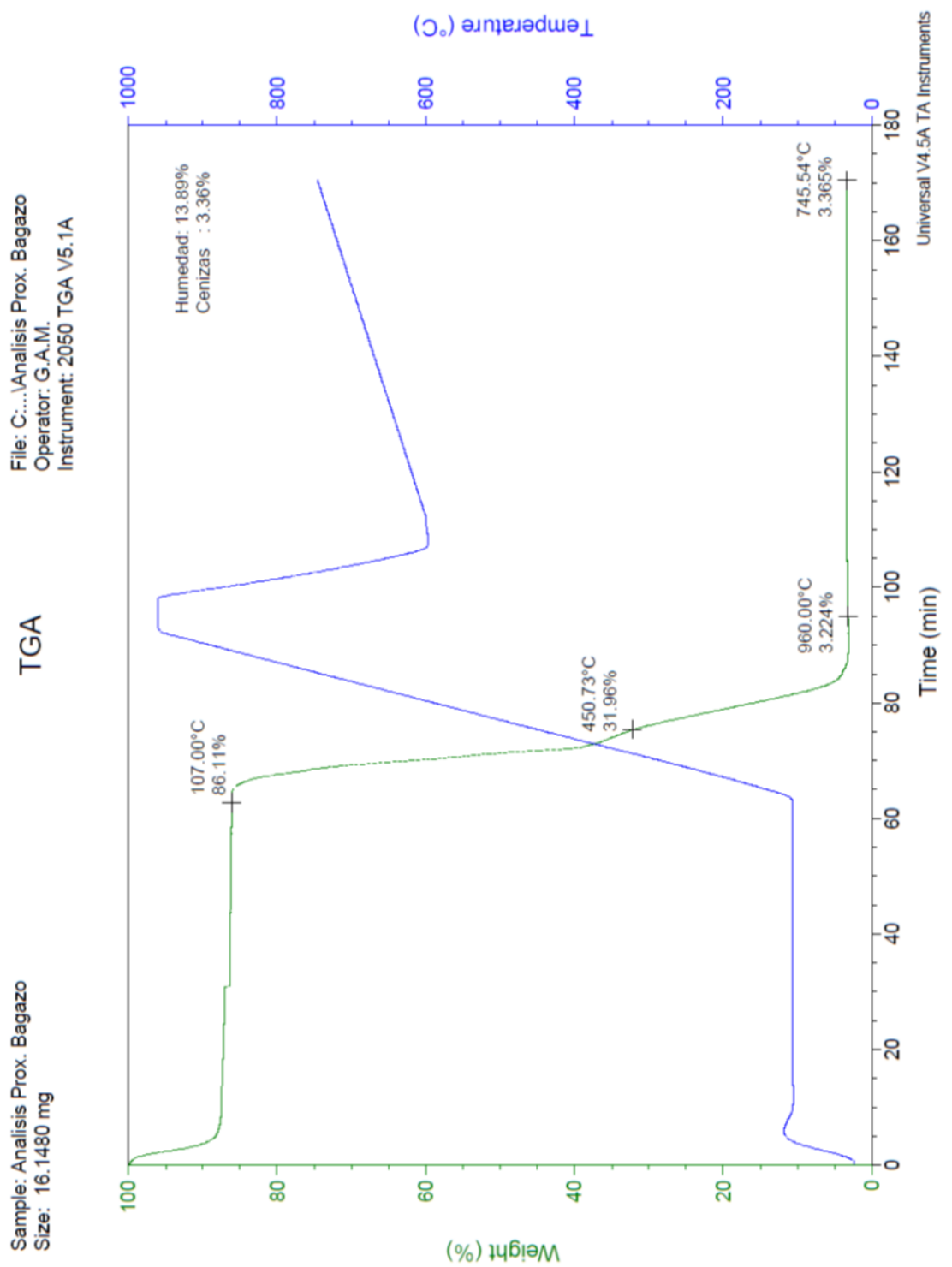
Luego de realizada cada prueba, cada una de las soluciones obtenidas fue filtrada y envasada en tubos de ensayo.



Se elaboró una curva Concentración vs Absorbancia a una longitud de onda de 665 nm, en un Espectrofotómetro MERK Spectroquant Pharo300 a partir de 15 soluciones patrón. Se realizó el ajuste de curva y se obtuvieron las correlaciones para determinar las concentraciones en función de la absorbancia.



Posteriormente se realizó una medición de absorbancia para las soluciones de azul de metileno obtenidas en las pruebas de laboratorio luego de la adsorción con las muestras de carbón activado. Usando el valor de absorbancia obtenida y las correlaciones de la gráfica Concentración vs Absorbancia, se determinó la concentración de las muestras resultantes.

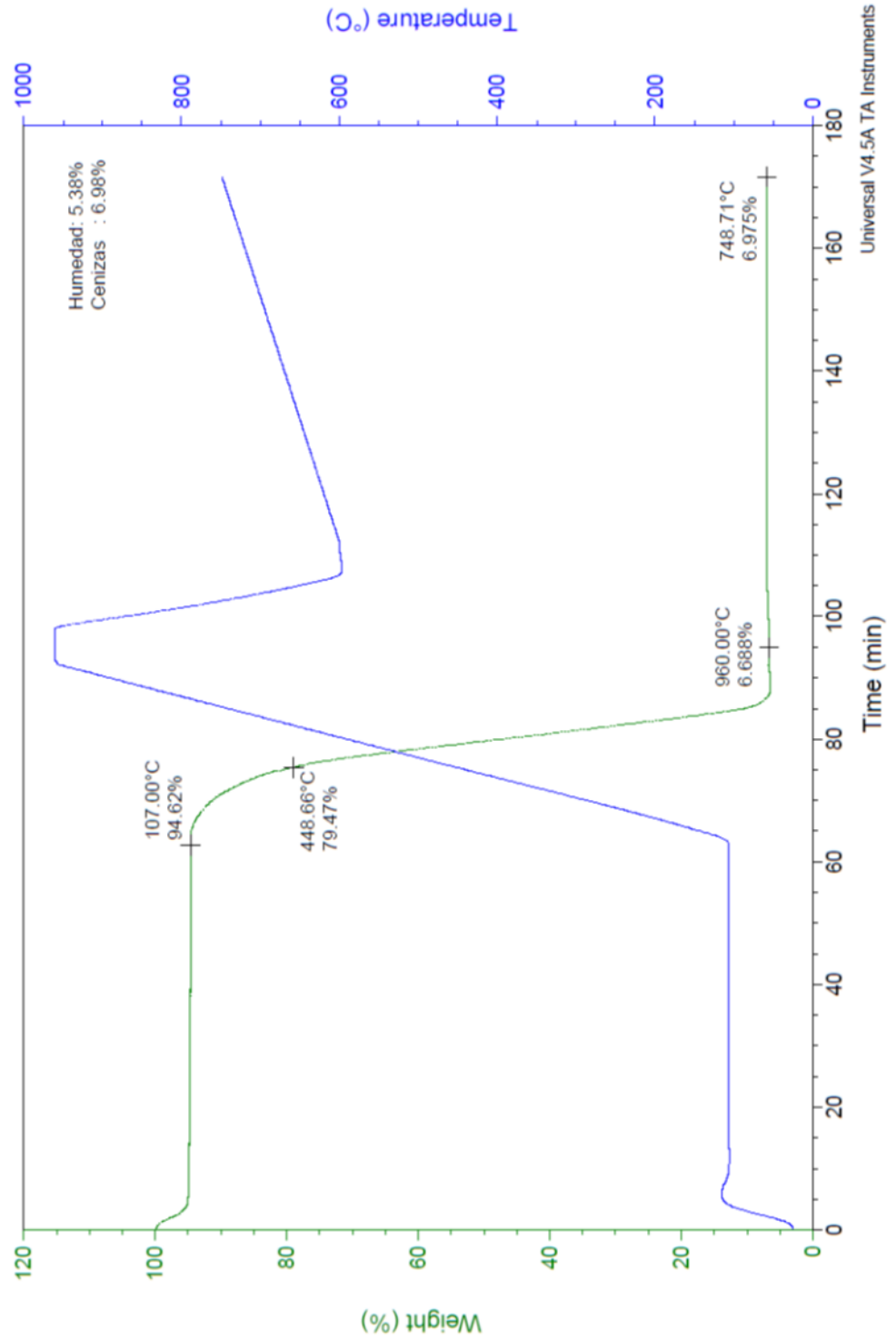


ANEXO C. Análisis próximo para la cáscara de piña por TGA.

Sample: Analisis Proximo Biochar
Size: 7.5230 mg

TGA

File: C:\...Analisis Proximo de Pirolisis.001
Operator: G.A.M.
Instrument: 2050 TGA V5.1A



ANEXO D. Análisis próximo para el biochar por TGA.

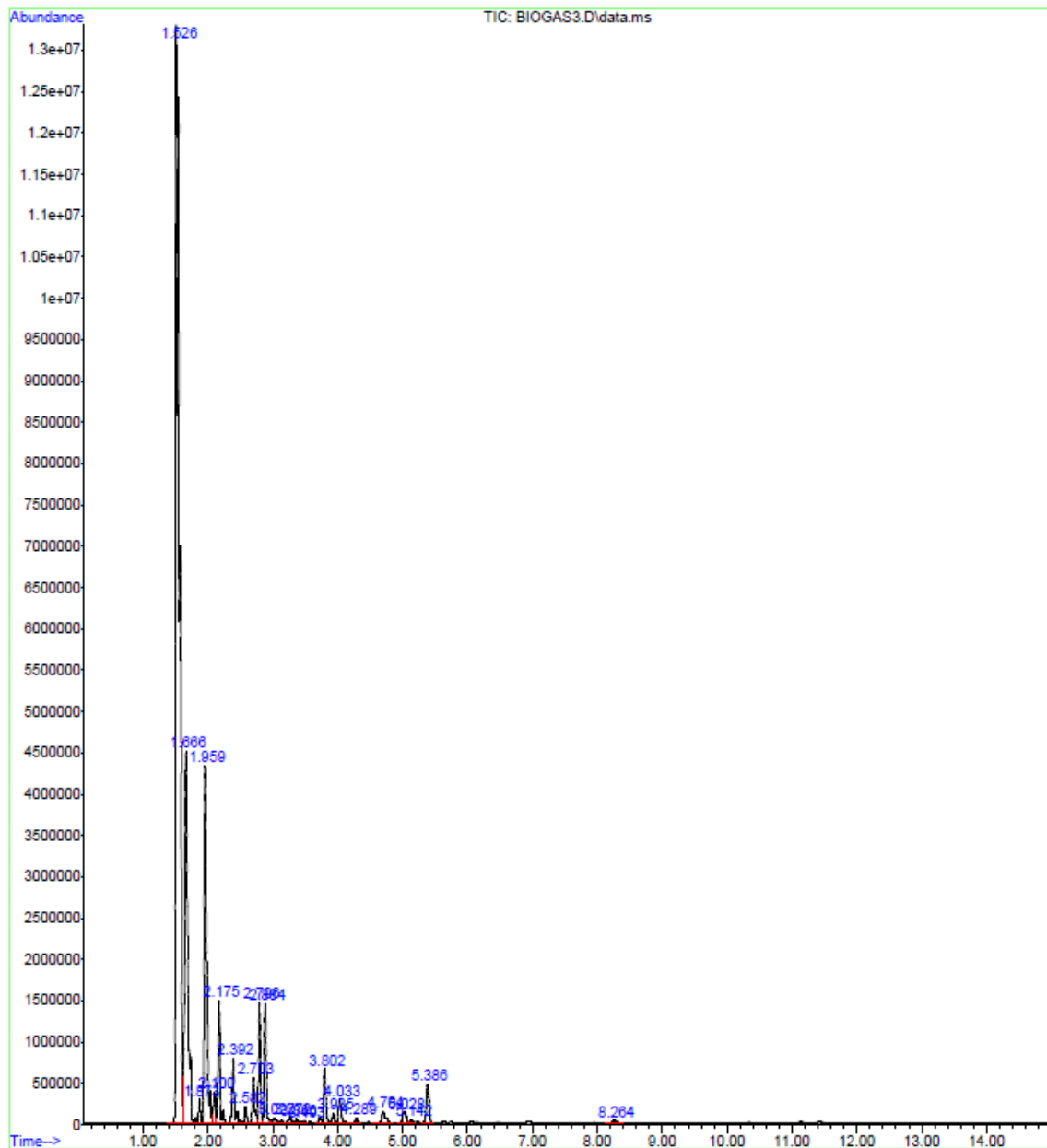
ANEXO E. Espectros de masa obtenidos para el biogás.

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\DR MARIANO\
Data File : BIOGAS3.D
Acq On : 16 Dec 2013 16:07
Operator : NBC
Sample : BIOGAS3
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 0
C:\Database\AMHS 1.L Minimum Quality: 0
C:\EnvDemo\Flavor2.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

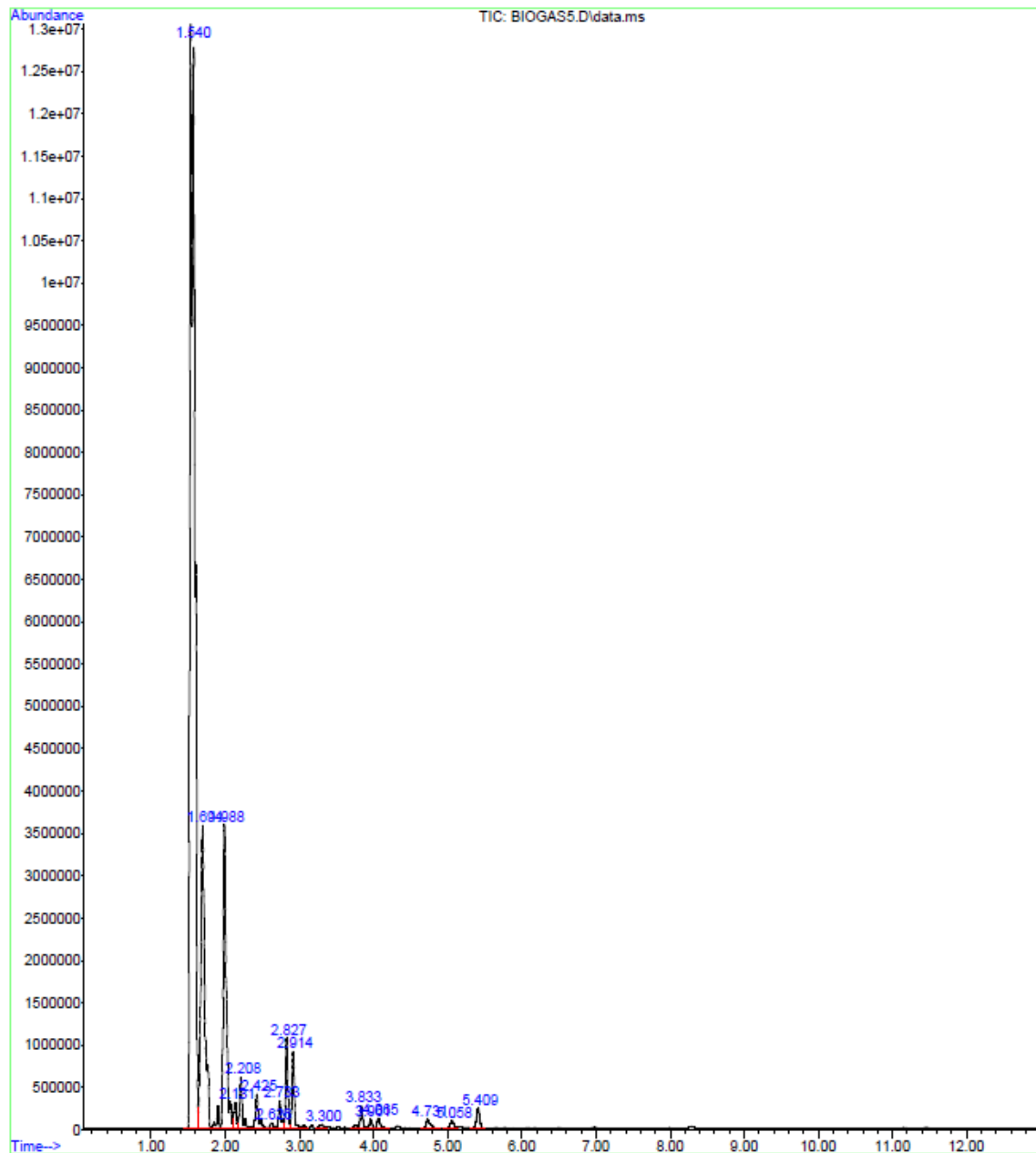


Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\DR MARIANO\191213\
Data File : BIOGAS5.D
Acq On : 19 Dec 2013 14:44
Operator : NBC
Sample : BIOGAS5
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 50
C:\Database\demo.1 Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



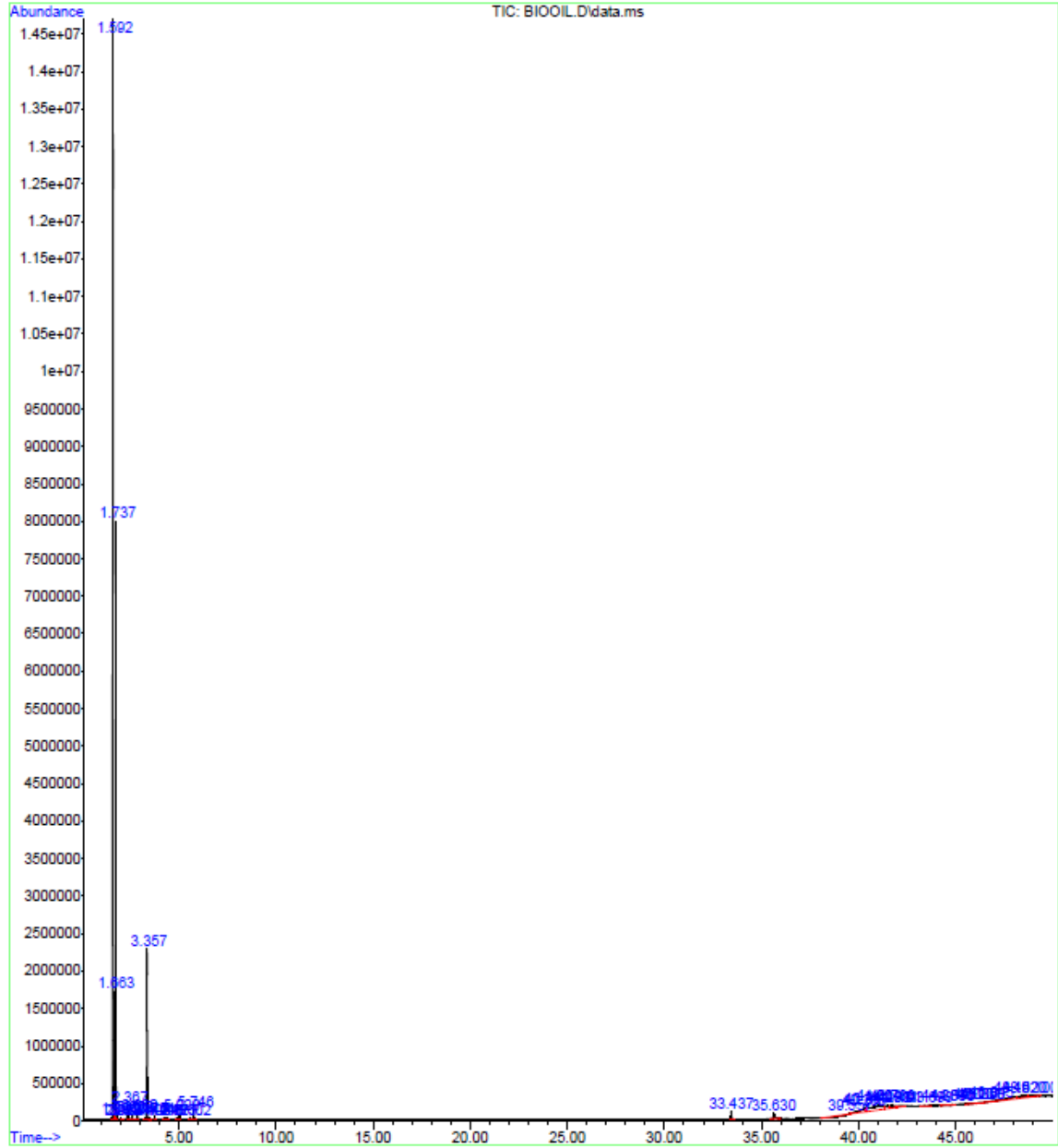
ANEXO F. Espectros de masa obtenidos para el biooil.

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\DR MARIANO\191213\
Data File : BIOOIL.D
Acq On : 19 Dec 2013 15:27
Operator : NBC
Sample : BIOOIL
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 0
C:\Database\AMHS 1.L Minimum Quality: 0
C:\EnvDemo\Flavor2.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

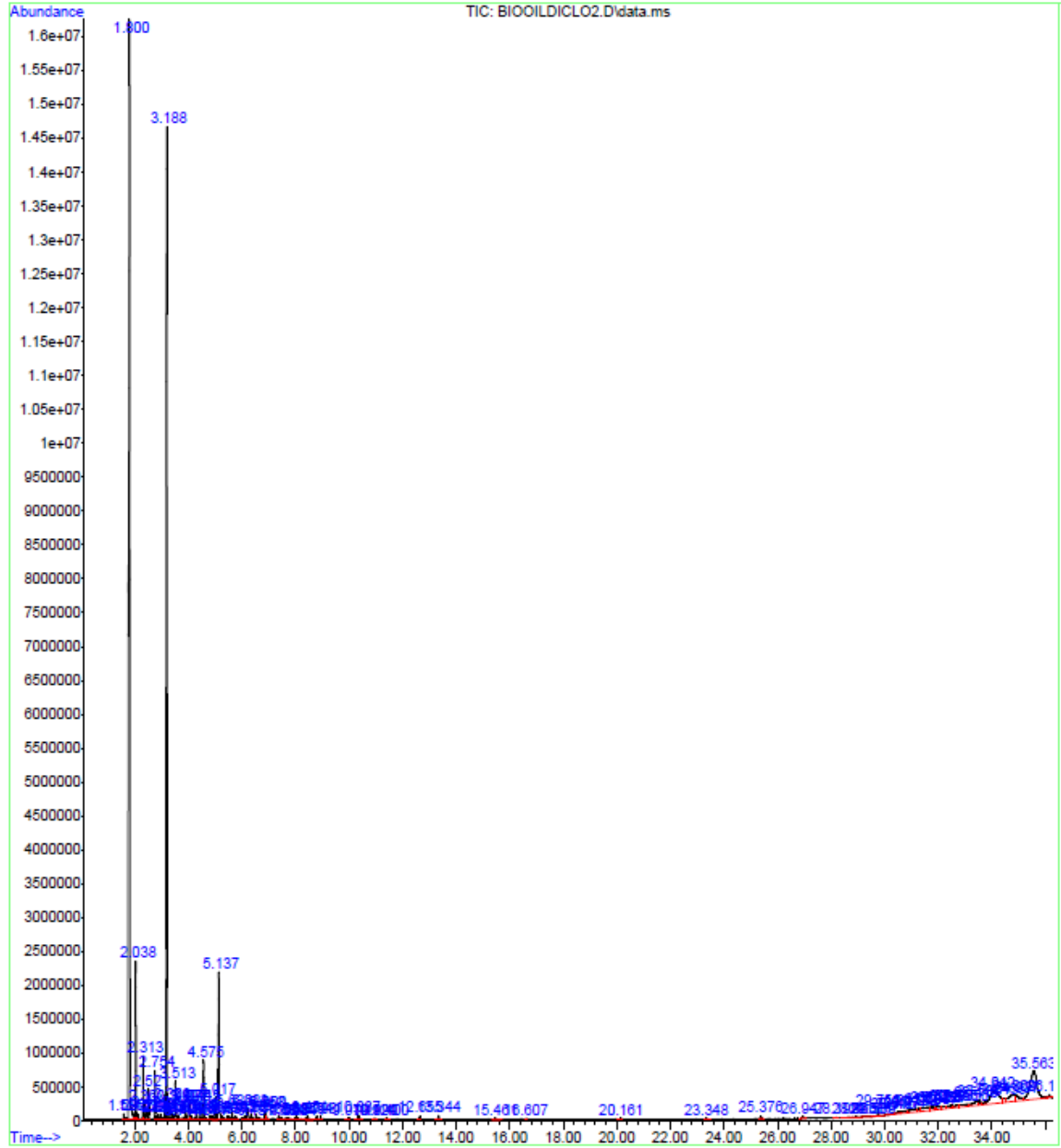


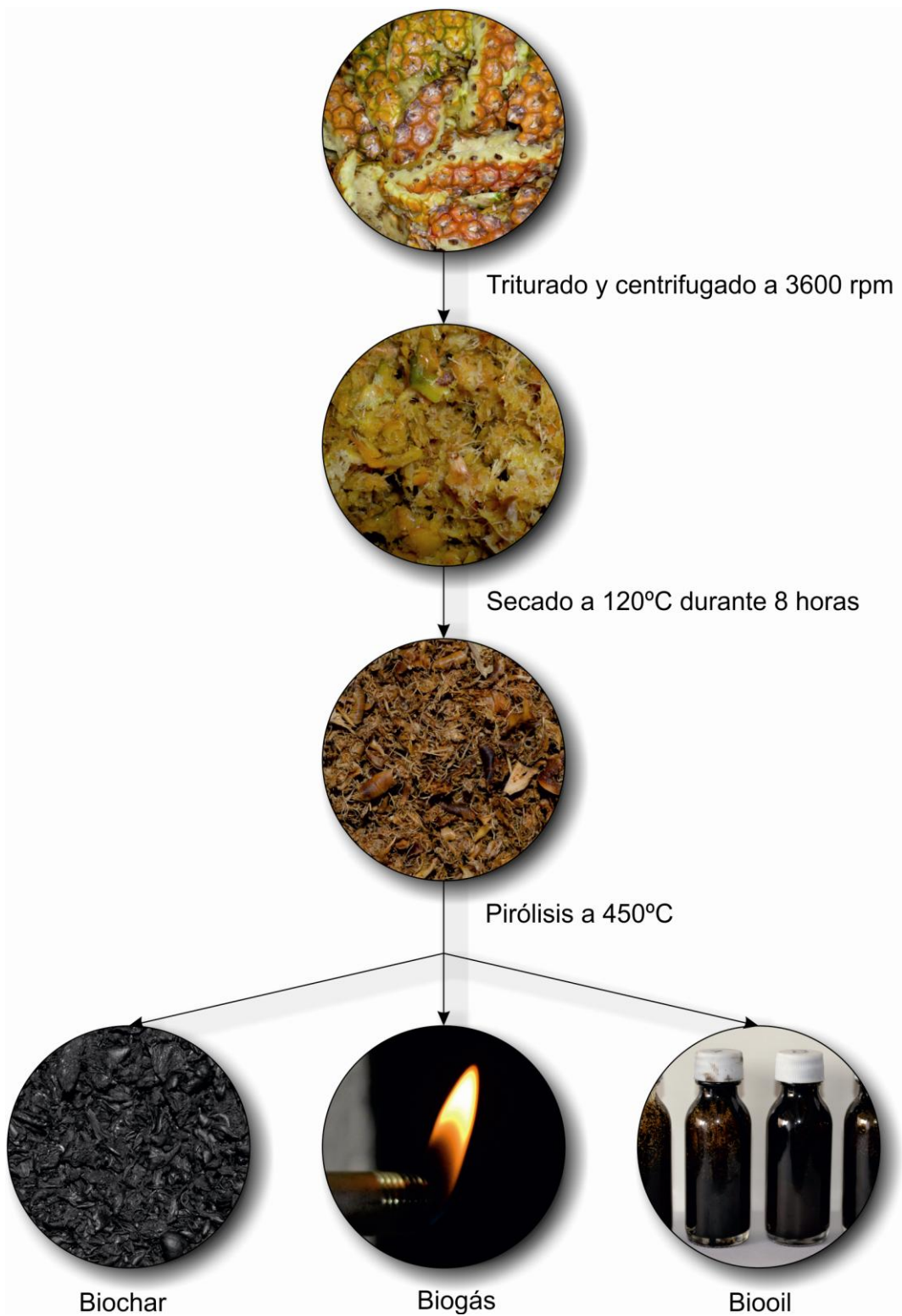
Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\DR MARIANO\191213\
Data File : BIOOILDICLO2.D
Acq On : 20 Dec 2013 12:47
Operator : NBC
Sample : BIOOILDICLO2
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 0
C:\Database\AMHS 1.L Minimum Quality: 0
C:\EnvDemo\Flavor2.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e





ANEXO G. Resumen del proceso y productos obtenidos.