

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR POR PIRÓLISIS INTERMEDIA**

PEDRO JOSÉ ÁLVAREZ GIL

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

2012

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR POR PIRÓLISIS INTERMEDIA**

PEDRO JOSÉ ÁLVAREZ GIL

**Trabajo de grado como requisito para obtener el título de:
Ingeniero Químico**

Director:

María Paola Maradei García, PhD

Codirector:

Ing. Juan Sebastián Vecino Mantilla

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

AGRADECIMIENTOS

A la profesora María Paola Maradei García, una gran amiga y colega, por su asesoría y orientación no solamente en el desarrollo de este proyecto sino también por todo el tiempo que hemos trabajado juntos y por las oportunidades que me brindo.

Al Ingeniero Juan Sebastián Vecino Mantilla mi querido codirector por su colaboración y acompañamiento, aunque no se haya dejado contagiar mucho de mi idiosincrasia.

A mi colega Juliana Aparicio por la colaboración y ayuda brindada durante el tiempo compartido en el laboratorio.

A Natalia Bedoya encargada del CILIQ por su ayuda y apoyo en la realización de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirme vivir los mejores años de mi vida dentro de ella y por brindarme una formación integral.

Dedicado a,

A mi madre, la mujer a quien le pertenece todo el crédito de este nuevo logro que alcanzo en mi vida, por todo su amor y comprensión, por nunca abandonar su espíritu de madre.

A Laura quien fue más que una amiga y una novia por todo lo que me enseñó, por el tiempo que compartimos y por el amor que le tengo.

A Camila, Adriana, Aly, Leidy “la mona”, patricia “pato”, Linney y Magda por todos esos buenos momentos de risa y alegría que compartimos y por mostrarme los bellos seres que son ustedes las mujeres.

A Christian, Rolando, Andrés y Leonardo por que no existen mejores compañeros de parranda.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	13
2. METODOLOGÍA	17
2.1 Descripción de la unidad piloto	17
2.2 Actividades preliminares	19
2.2.1 Adecuación y modificación de la unidad piloto.....	19
2.2.2 Caracterización del bagazo de caña	19
2.3 Puesta en marcha	20
2.3.1 Desarrollo de los protocolos de operación	20
2.3.2 Verificación de la reproducibilidad y cierres de balances.....	20
2.4 Desarrollo experimental	21
2.5 Caracterización física y energética del bio-oil	22
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	23
3.1 Caracterización del bagazo de caña	23
3.2 Optimización del proceso de producción de bio-oil	24
3.3 Análisis de la tendencia del rendimiento de bio-oil y sus fases.....	25
3.3.1 Rendimiento de bio-oil	26
3.3.2 Rendimiento de la fase acuosa	27
3.3.3 Rendimiento de la fase orgánica.....	27
3.4 Estudio de las variables influyentes en el proceso de producción de bio-oil.....	28
3.4.1 Análisis de la influencia directa de las variables	28
3.4.2 Análisis de varianza	30
3.5 Caracterización física y energética del bio-oil	31
3.5.1 Densidades de las fases acuosa y orgánica	32
3.5.2 pH del bio-oil	33
3.5.3 Poder calorífico del bio-oil	34
4. CONCLUSIONES	35
BIBLIOGRAFÍA	36
ANEXOS	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Conversión termoquímica de la biomasa	14
Figura 2. Metodología empleada durante el desarrollo del proyecto.....	17
Figura 3. Unidad piloto para producción de bio-oil mediante pirólisis de biomasa	18
Figura 4. Tendencia del rendimiento de bio-oil en función de las variables empleadas en la optimización.....	26
Figura 5. Tendencia del rendimiento de la fase acuosa en función de las variables empleadas en la optimización.....	27
Figura 6. Tendencia del rendimiento de la fase orgánica en función de las variables empleadas en la optimización	28
Figura 7. Influencia directa de la temperatura sobre el rendimiento de bio-oil a tiempo de residencia (77s) y tamaño de partícula (0,5-0,85mm) constantes.....	29
Figura 8. Influencia directa del tiempo de residencia sobre el rendimiento de bio-oil a temperatura (500°C) y tamaño de partícula (0,5-0,85mm) constantes	29
Figura 9. Tendencia de la densidad de la fase acuosa en función de las variables empleadas en la optimización.....	32
Figura 10. Tendencia de la densidad de la fase orgánica en función de las variables empleadas en la optimización	33
Figura 11. Tendencia del pH del bio-oil en función de las variables empleadas en la optimización	33

LISTAS DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Rendimientos máxicos de productos para diferentes tipos de pirólisis....	15
Tabla 2. Propiedades físicas del bio-oil crudo	15
Tabla 3. Condiciones de operación para los mejores rendimientos de bio-oil reportadas en la literatura	16
Tabla 4. Condiciones de las pruebas iniciales del método simplex.....	22
Tabla 5. Análisis próximo y último del bagazo de caña	23
Tabla 6. Densidades aparentes para los diferentes tamaños de partícula	23
Tabla 7. Resultados de la optimización del proceso de producción de bio-oil.....	24
Tabla 8. Rendimiento de la fase acuosa y orgánica del bio-oil obtenido las pruebas de optimización	25
Tabla 9. Resultados de las pruebas adicionales	28
Tabla 10. Análisis de varianza de las variables utilizadas en el proceso de optimización	30
Tabla 11. Características físicas del bio-oil obtenido en cada prueba.....	31
Tabla 12. Poder calorífico superior del bio-oil obtenido en las tres pruebas con los mejores rendimientos.....	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Metodología simplex.....	38
ANEXO B. Protocolos de operación	41
ANEXO C. Protocolo de separación de fases del bio-oil	46
ANEXO D. Resultados del análisis próximo del bagazo de caña	47
ANEXO E. Resultados de las pruebas de pirólisis.....	48
ANEXO F. Desarrollo experimental de la metodología simplex.....	49

RESUMEN

TITULO: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZUCAR POR PIRÓLISIS INTERMEDIA*

AUTOR: PEDRO JOSÉ ÁLVAREZ GIL**

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

DESCRIPCIÓN: El presente trabajo da a conocer los resultados de la optimización del proceso de producción de bio-oil a partir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia. Para ello se adoptó la metodología de optimización simplex aplicada a pruebas experimentales y se seleccionaron tres de las variables que la literatura reporta como influyentes en el rendimiento de bio-oil: temperatura, tiempo de residencia y tamaño de partícula. Inicialmente, se llevaron a cabo pruebas preliminares, con el fin de desarrollar los protocolos de operación, verificar la reproducibilidad de los resultados y el cierre de balance de masa por encima del 90%p. Se realizaron un total de 10 pruebas experimentales con sus respectivas réplicas, 8 bajo la metodología simplex y 2 adicionales, con el propósito de analizar la influencia directa de las variables seleccionadas sobre el rendimiento de bio-oil. Con la metodología simplex se obtuvo un rendimiento máximo de bio-oil de 53,56%p para las condiciones de operación: temperatura 513°C, tiempo de residencia 78,72s y tamaño de partícula 0,85-1mm. El ANOVA aplicado a los datos experimentales mostró que la temperatura es la variable con mayor influencia sobre el rendimiento de bio-oil, mientras que el tiempo de residencia y el tamaño de partícula no tienen una influencia considerablemente significativa. En promedio se obtuvo un bio-oil compuesto por 66,19%p de fase acuosa con una densidad de 1034,08kg/m³ y un pH de 2,335 y 33,81%p de fase orgánica con una densidad de 1085,42kg/m³ y un poder calorífico superior de 22,75MJ/kg.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. María Paola Maradei García. Codirector Ing. Juan Sebastián Vecino Mantilla

ABSTRACT

TITLE: OPTIMIZATION OF THE PROCESS BIO-OIL PRODUCTION FROM BAGASSE OF SUGAR CANE BY INTERMEDIATE PYROLYSIS*

AUTHOR: PEDRO JOSÉ ÁLVAREZ GIL**

KEYWORDS: Optimization, simplex methodology, yield of bio-oil, temperature, residence time, particle size.

DESCRIPTION: This study presents the results of the optimization of bio-oil production from sugarcane bagasse by pyrolysis intermediate. For it was adopted simplex optimization methodology applied to experimental proofs and selected three of the variables that the literature reports as influencing the yield of bio-oil: temperature, residence time and particle size. Initially, preliminary proofs were carried out in order to develop the operation protocols, checking the reproducibility of the results and closing the balance mass over 90%w. There were realized a total of 10 experimental proofs with their respective replies, 8 under the methodology simplex and 2 additional in order to analyze the direct influence of selected variables on the yield of bio-oil. With the simplex method was obtained a maximum yield of bio-oil of 53,56%w for the conditions of operation: temperature 513°C, residence time 78,72s and particle size 0,85-1mm. The ANOVA applied to the experimental data showed that the temperature is the variable with major influence on the yield of bio - oil, whereas the residence time and particle size don't have a considerably significant influence. On average was obtained a bio-oil composed for 66,19%w aqueous phase with a density 1034,08kg/m³ and a pH 2,335 and 33,81%w organic phase with a density 1085,42kg/m³ and HHV 22,75MJ/kg.

* Thesis

** Faculty of Engineering physic-chemical. School of Chemical Engineering. Director PhD. María Paola Maradei García. Co-director Ch.E. Juan Sebastián Vecino Mantilla

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles constituyen los principales recursos energéticos en la actualidad, encontrándose limitados por su disponibilidad y su naturaleza no renovable. Debido a estas limitaciones existe una creciente necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía, previendo un desabastecimiento de combustibles derivados del petróleo en las próximas décadas. Según la Agencia Internacional de Energía (AIE) la demanda de petróleo en los próximos 30 años podría alcanzar un crecimiento de hasta el 60% [BP, 2012].

Además, el cambio climático por el que atraviesa nuestro planeta representa una amenaza global, y requiere de acciones rápidas para reducir las emisiones de gases al ambiente responsables del efecto invernadero.

Entonces, ¿cómo sustituir el uso del petróleo y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero? La solución no es única, pero el uso de las energías renovables parece tener muchas ventajas, por su disponibilidad y su neutralidad en términos de contaminación. En este contexto, la valorización energética de la biomasa se presenta como una alternativa atractiva a los combustibles fósiles, tanto para generar electricidad y calor como combustibles líquidos. La producción de estos últimos se puede dar a partir de material lignocelulósico proveniente de residuos agroindustriales, representando una opción prometedora debido a su reducido costo y a que no compite con la producción de alimentos.

En Colombia, como en los demás países azucareros, se viene observando con mucho interés el uso de residuos agrícolas de la cosecha de la caña de azúcar como biomasa para el aprovechamiento energético [CASTILLO, 2009]. Las cadenas de conversión energética de biomasa son numerosas, pero se basan principalmente en dos tipos: bioquímicas y termoquímicas.

En la Figura 1 se resumen las tres principales cadenas termoquímicas para la conversión de biomasa en una forma de energía más útil: combustión, gasificación y pirólisis. La combustión es una tecnología comercial bien establecida con aplicaciones en la mayoría de los países industrializados y se concentra en resolver los problemas del medio ambiente [KOPPEJAN *et al.*, 2009]. La gasificación se ha practicado durante muchos años y si bien hay muchos ejemplos de demostraciones y actividades pre-comerciales, existen sorprendentemente pocas unidades que operan con éxito usando como materia prima biomasa [HOFBAUER *et al.*, 2009]. Por último, la pirólisis es una tecnología prometedora de la cual se puede obtener diferentes productos: bio-oil (bioaceites), biochar (biocarbón) y syngas (gas de síntesis), y de la que se espera una contribución considerable a corto plazo en términos de versatilidad, eficiencia y aceptabilidad ambiental.

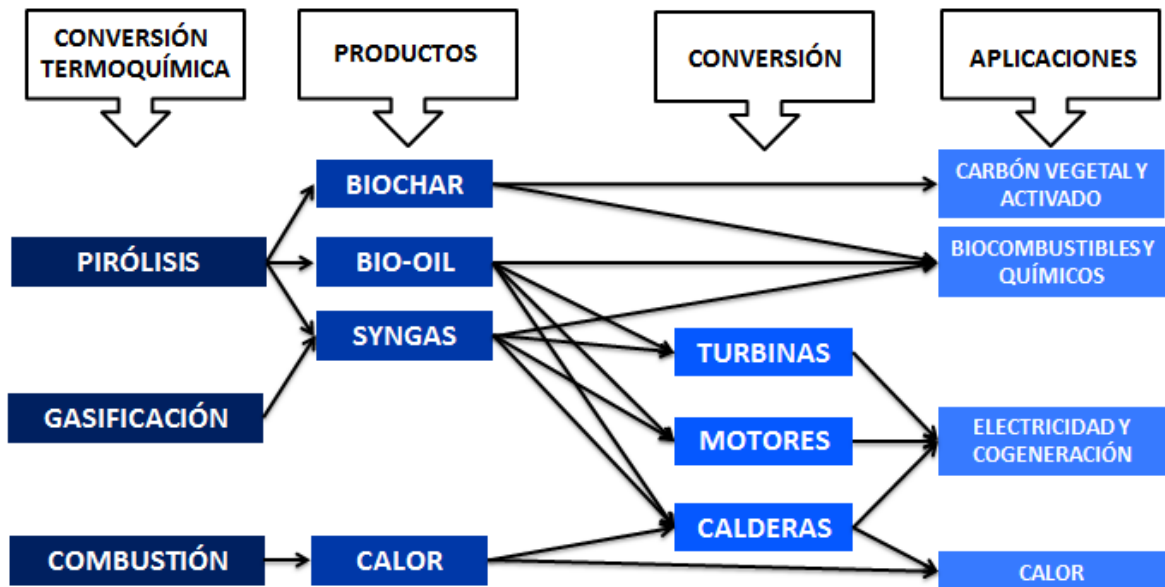


Figura 1. Conversión termoquímica de la biomasa [BRINGWATER, 2012]

La pirólisis es la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno o con cantidades limitadas de este elemento a temperaturas entre 400 y 600°C. Existen diferentes tipos de pirólisis dependiendo de las condiciones de operación

y, por tanto, distintos rendimientos de productos. En la Tabla 1 se puede apreciar los típicos rendimientos máxicos de productos para los diferentes tipos de pirólisis.

Tabla 1. Rendimientos máxicos de productos para diferentes tipos de pirólisis [BRINGWATER, 2012]

Tipo de Pirólisis	Condiciones		Bio-oil		Biochar (%p)	Syngas (%p)
	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Fase Acuosa (%p)	Fase Orgánica (%p)		
Rápida	~500	~1 – 10	15	60	12	13
Intermedia	~500	~10 – 100	25	25	25	25
Carbonización (Lenta)	~400	>3600	20	10	35	35
Gasificación	~750 – 900	-	2,5	2,5	10	85
Torrefacción (Lenta)	~290	~600 – 3600	0	0	80	20

El bio-oil es un líquido de color marrón oscuro y con un olor distintivo “a humo”, su composición es muy diferente a la de los derivados del petróleo y es el producto más conveniente a obtener de la pirólisis rápida e intermedia, dada su densidad energética y la factibilidad de sustituir combustibles convencionales en aplicaciones estáticas, tales como grandes motores diesel, calderas y turbinas. La distribución de los compuestos presentes en el bio-oil depende principalmente del tipo de biomasa utilizada y de la severidad del proceso (temperatura, tiempo de residencia, rampa de calentamiento). El componente más abundante del bio-oil es el agua. Los otros grupos de compuestos principales son hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenoles [OZBAY *et al.*, 2008]. En la Tabla 2, se reporta los valores típicos de las propiedades físicas del bio-oil crudo.

Tabla 2. Propiedades físicas del bio-oil crudo [BRINGWATER, 2012]

Propiedades Físicas	Valores Típicos
Contenido de humedad (%p)	25
pH	2,5
Gravedad específica	1,2
Análisis elemental (%p)	C:56, H:6, O:38, N:0-0,1
Poder Calorífico Superior, PCS (MJ/kg)	17
Viscosidad (mPa.s; 40°C y 25% agua)	40-100
Sólidos (%p)	0,1

Por otra parte, una gran cantidad de autores han reportado diferentes condiciones a las que se debe llevar a cabo la pirólisis, tanto rápida como intermedia, con el fin de obtener mayores rendimientos de bio-oil. Estas condiciones de operación han sido determinadas a partir de diseños y desarrollos experimentales convencionales, en donde se ha estudiado el comportamiento y la influencia de las variables de manera sistemática, sin emplear ninguna metodología de optimización para determinarlas. En la Tabla 3 se resaltan las diferentes condiciones de operación a las cuales se obtienen los mejores rendimientos de bio-oil según la literatura.

Tabla 3. Condiciones de operación para los mejores rendimientos de bio-oil reportadas en la literatura

Biomasa	Temperatura (°C)	Flujo N ₂ (ml/s)	Tamaño partícula (mm)	Rampa de calentamiento (°C/s)	Rendimiento bio-oil (%p)	Referencia
Pulpa de fruta	550	1,67	0,85-1,25	0,083	23,20	Ozbay (2008)
Residuos de laurel	500	1,67	0,42-0,85	0,167	21,91	Ertas (2010)
Bagazo de caña	530	-	<0,45	0,200	31,00	García (2002)
Cascara de pistacho	450	2,5	0,8	0,833	33,18	Demiral (2009)

El presente estudio se enfoca en la optimización del proceso de producción de bio-oil por pirólisis intermedia a partir de bagazo de caña de azúcar en una unidad piloto a escala laboratorio. Para llevar a cabo la optimización se empleó la metodología Simplex (cf. Anexo A) y se seleccionaron tres de las variables que la literatura reporta como influyentes en el rendimiento de bio-oil que son: tamaño de partícula, temperatura y tiempo de residencia de los vapores.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la forma como se procedió para llevar a cabo la optimización del proceso de producción de bio-oil. En la figura 2 se presentan cada una de las etapas que comprendieron el desarrollo del presente proyecto.



Figura 2. Metodología empleada durante el desarrollo del proyecto

2.1 DESCRIPCIÓN DE LA UNIDAD PILOTO

El gas de arrastre (N_2) es alimentado a la unidad piloto a una presión no mayor a los 600kPa relativos y es controlado por el regulador de flujo de marca Cole-Parmer en un rango de 0,67 - 8,34Nml/s. Su entrada al reactor se da por la parte inferior de éste.

El reactor está elaborado en acero inoxidable 316L, con diámetros interno y externo de 3,5 y 3,9cm, respectivamente. Su longitud es de 54cm y cuenta con rejillas a la entrada y a la salida para evitar el arrastre de material sólido. La temperatura dentro del reactor se consigue gracias a un horno tubular eléctrico que tiene una potencia máxima de 2400W a 220V y maneja rampas de

calentamiento promedio de 0,5°C/s. Está elaborado en ladrillo refractario con carcasa de acero inoxidable.

En el interior del reactor se lleva a cabo la pirólisis de la biomasa a temperaturas alrededor de 500°C, luego el gas inerte arrastra los gases y vapores generados durante la pirólisis hacia la tubería de salida, en donde se encuentra un manómetro de marca Cole-Parmer encargado de medir la presión del sistema y capaz de soportar 700kPa relativos de presión.

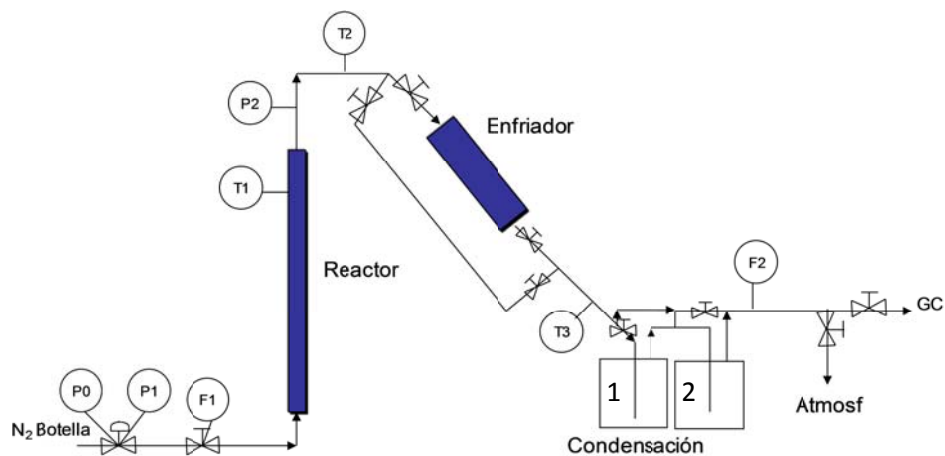


Figura 3. Unidad piloto para producción de bio-oil mediante pirólisis de biomasa

Posteriormente, la mezcla de gases y vapores pasa a una zona de enfriamiento en donde puede hacerse transitar bien sea por el intercambiador de tubo y carcasa o por el by-pass. El intercambiador cuenta con 4 tubos con un área de 6,34cm² cada uno y emplea como fluido refrigerante agua a temperatura ambiente. Luego, la mezcla de gases y vapores es conducida hacia las trampas de enfriamiento 1 y 2, elaboradas en acero inoxidable, en las que se carga hielo normal e hielo seco, respectivamente. En estas trampas se condensan los vapores (agua + bio-oil), de manera que sólo se dirija la mezcla de gases (no condensables) hacia la salida de la unidad piloto, pero antes deben pasar por un flujómetro digital para gases de marca Cole-Parmer, el cual maneja un rango de 0

- 10,66ml/s a condiciones estándar. Con este flujómetro se lleva el registro de la producción de gas de síntesis.

2.2 ACTIVIDADES PRELIMINARES

2.2.1 MODIFICACIÓN Y ADECUACIÓN DE LA UNIDAD PILOTO

Antes de llevar a cabo las pruebas experimentales se realizaron algunas modificaciones a la unidad piloto diseñada y montada por Calderón M. y Albarracín A., [CALDERÓN; ALBARRACÍN, 2012].

Entre las modificaciones realizadas se encuentra la sustitución de la válvula de paso encargada de regular el flujo de gases a la salida de la unidad por una válvula de aguja. Esto permitió tener un mayor control del tiempo de residencia de los gases, y consiguó una mayor precisión. Así mismo, se adecuó la tubería a la salida del reactor junto con el by-pass del equipo con un cordón de calentamiento tejido en lana de vidrio, de longitud 366cm y el cual alcanza una temperatura de 300°C, con el fin de evitar la condensación del bio-oil y el retorno de éste al reactor. Por último, se decidió emplear el by-pass para el tránsito de los efluentes del reactor y evitar el uso del intercambiador, para que la condensación del bio-oil tuviera lugar solamente en las trampas de enfriamiento.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA

La caracterización del bagazo de caña empleado en las pruebas experimentales se centró en la determinación del poder calorífico superior (PCS), la realización del análisis próximo y último, y el cálculo de la densidad real y aparente para diferentes tamaños de partícula.

En la determinación del PCS del bagazo de caña se empleó una bomba calorimétrica marca Bicasa y se siguió el procedimiento de la norma ASTM D5865. Se utilizó una muestra de 0,516g de bagazo, presurizado con oxígeno a 3040kPa.

Para el análisis próximo se utilizó una balanza termogravimétrica ATG 2050 de marca TA Instruments. El método empleado corresponde a la norma ASTM D7582 y se utilizó una muestra de 12,15mg de bagazo. El cálculo del análisis último se realizó empleando la correlación de Parikh, Channiwala y Ghosal [PARIKH *et al*, 2007].

Por último, el cálculo de la densidad real se realizó siguiendo la norma BS EN 1936 y para la densidad aparente de cada tamaño de partícula se realizaron varias mediciones en un mismo recipiente, con el fin de tomar un promedio.

2.3 PUESTA EN MARCHA

Durante la puesta en marcha de la unidad piloto se realizaron una serie de pruebas previas a las experimentales, con el objetivo de desarrollar los protocolos de operación y verificar la reproducibilidad de las pruebas y los cierres de balance de masa.

2.3.1 DESARROLLO DE LOS PROTOCOLOS DE OPERACIÓN

En primera instancia fue necesario desarrollar los protocolos de operación (carga, fugas, descarga, arranque y parada), con el fin de que existiera una familiarización con la unidad piloto y evitar de esta manera posibles errores de operación durante las pruebas experimentales. En el Anexo B se reportan los protocolos desarrollados.

2.3.2 VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD Y CIERRES DE BALANCES

El segundo objetivo que perseguía las pruebas preliminares en la puesta en marcha de la unidad piloto era verificar la reproducibilidad y cierres de balances de masa. Estas pruebas se realizaron a las mismas condiciones: temperatura 500°C, flujo de N₂ 2,5Nml/s, tamaño de partícula menor a 0,5mm y altura del lecho de 25cm. El criterio para comenzar las pruebas experimentales se basó en el hecho de que el balance de masa debía cerrar por encima del 90%p.

2.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El bagazo de caña fue recogido de la finca Tierra Buena ubicada en el municipio de Piedecuesta y trasladado hasta las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander. El pretratamiento del bagazo inició con el secado en una estufa a 105°C por 1 día, posteriormente se dio lugar a las operaciones de corte, molienda y tamizado. De esta última operación, se obtuvieron cuatro diferentes tamaños de partícula: <0,5mm, 0,5-0,85mm, 0,85-1mm y 1-1,4mm. Por otra parte, el gas de arrastre empleado en las pruebas corresponde a nitrógeno grado 4,8 suministrado por la empresa Linde de Colombia S.A.

Se realizaron un total 10 pruebas experimentales (B1-B10), con sus respectivas replicas (B1R-B10R). La única prueba que no fue posible realizar fue la B7R, debido a que se agotó el material con el tamaño de partícula estipulado para esta prueba. De las 10 pruebas, 8 fueron desarrolladas bajo la metodología Simplex (B1-B8) y 2 fueron realizadas adicionalmente para comparar la influencia de las variables manejas en dicha metodología (B9-B10). Todas las pruebas se llevaron a cabo a 100kPa relativos de presión, una altura del lecho de 25cm y siguiendo los protocolos desarrollados en la puesta en marcha de la unidad piloto.

El tiempo de residencia de los vapores se calculó a partir de la expresión que se encuentra reportada en el protocolo de arranque y parada (cf. Anexo B), la cual fue deducida teniendo en cuenta la velocidad superficial del gas de arrastre, la porosidad y el volumen del lecho, las condiciones (temperatura y presión) en el reactor y las condiciones a las que es medido el flujo de N₂ a la salida de la unidad piloto.

En vista de que el desarrollo experimental involucró tres factores (temperatura, tiempo de residencia de los vapores y tamaño de partícula), se requirieron 4 pruebas aleatorias para iniciar el método Simplex (cf. Anexo A).

A partir de las condiciones reportadas en la Tabla 3 se plantearon las condiciones de operación más convenientes para las primeras 4 pruebas (B1, B2, B3 y B4), con el objetivo de que el método Simplex converja de forma rápida hacia las condiciones óptimas de operación. En la Tabla 4, se encuentran las condiciones operación de éstas.

Tabla 4. Condiciones de las pruebas iniciales del método simplex

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Tamaño de partícula (mm)
B1	500	65,66	<0,5
B2	480	33,03	0,5-0,85
B3	520	49,95	1-1,4
B4	460	49,20	0,85-1

A partir de los resultados obtenidos de estas pruebas se derivan las condiciones a las que se deben llevar a cabo la prueba B5, y así sucesivamente.

2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ENERGÉTICA DEL BIO-OIL

El bio-oil está compuesto por dos fases inmiscibles: acuosa y orgánica. La separación de estas fases se realizó por una extracción líquido-líquido empleando como agente extractor diclorometano (calidad analítica, marca Merck). En el anexo C se encuentra el protocolo desarrollado para la separación de las fases que componen el bio-oil.

Se midió el pH de la fase acuosa de las muestras utilizando un pHmetro de marca Schott Instruments, los valores obtenidos se tomaron como el pH del bio-oil de cada muestra.

Así mismo se midieron las densidades tanto de las fases acuosas como de las fases orgánicas, empleando un picnómetro de 1ml.

Por último, se tomaron pequeñas cantidades de las fases orgánicas de las tres pruebas que obtuvieron los mejores rendimientos de bio-oil para medir su poder calorífico superior. Este procedimiento se realizó de manera similar al mencionado en la caracterización del bagazo de caña.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA

El PCS del bagazo de caña obtenido fue de 15,08MJ/kg, el mismo valor obtenido por Calderón M. y Albarracín A. y similar al reportado en la literatura [ESCALANTE *et al.*]. Los resultados del análisis próximo (cf. Anexo D) y último se encuentran en la Tabla 5. Estos presentan buena aproximación con los datos reportados en la bibliografía [Castillo, 2009 y Calderón; Albarracín, 2012].

Tabla 5. Análisis próximo y último del bagazo de caña

Análisis Próximo		Análisis Último	
Parámetros	Valor (%p)	Parámetros	Valor (%p)
Humedad	9,60	C	40,96
Carbón fijo	7,82	H	5,58
Volátiles	81,38	O	42,85
Cenizas	1,20		

Se obtuvo una densidad real para el bagazo de caña de 1220kg/m³. En la tabla 6 se encuentran las densidades aparentes calculadas para los diferentes tamaños de partícula.

Tabla 6. Densidades aparentes para los diferentes tamaños de partícula.

Tamaño de partícula (mm)	Densidad aparente (kg/m ³)	Desviación estándar (kg/m ³)
<0,5	127,4	±8,4
0,5-0,85	165,7	±6,1
0,85-1	136,7	±1,3
1-1,4	124,5	±5,3

Como se puede observar no existe una relación bien definida entre la densidad aparente y el tamaño de partícula. Esto se debe principalmente a la esfericidad de las partículas, la cual influye en la forma como se compactan en el lecho. Así de esta manera, los tamaños de partícula en orden de mayor a menor esfericidad son: 0,5-0,85mm, 0,85-1mm, <0,5mm y 1-1,4mm.

3.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL

En la Tabla 7 se reportan las condiciones de operación, los rendimientos de bio-oil promedio y los cierres del balance de masa promedio para cada una de las pruebas llevadas a cabo en la optimización del proceso de producción de bio-oil. En el Anexo E se amplía la información de los rendimientos de cada uno de los productos obtenidos en las pruebas de pirólisis, mientras que el desarrollo experimental de la metodología Simplex puede ser consultado en el Anexo F.

Tabla 7. Resultados de la optimización del proceso de producción de bio-oil

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Tamaño de partícula (mm)	Rendimiento de bio-oil (%p)	Cierre de balance de masa (%p)
B1	500	65,66	<0,5	48,88 ± 2,39	91,07 ± 2,02
B2	480	33,03	0,5-0,85	47,31 ± 1,25	90,58 ± 1,33
B3	520	49,95	1-1,4	52,11 ± 1,03	99,08 ± 0,67
B4	460	49,20	0,85-1	45,20 ± 0,49	92,79 ± 0,95
B5	540	49,89	<0,5	48,55 ± 0,35	96,58 ± 0,92
B6	560	77,31	0,5-0,85	53,38 ± 0,15	96,99 ± 1,18
B7	513	78,72	0,85-1	53,56	99,64
B8	562	71,66	1-1,4	52,39 ± 0,64	95,60 ± 1,53

La metodología Simplex arrojó como condiciones de operación óptimas las definidas para la prueba B7, obteniendo el máximo rendimiento de bio-oil (53,56%p). Aunque la diferencia de la prueba B7 con la B6 no fue significativamente alta respecto al rendimiento de bio-oil obtenido, la prueba B7 es preponderante al haber manejado una menor temperatura, lo que conlleva a un menor gasto energético en el proceso. En comparación con la prueba B4, la que obtuvo el peor rendimiento de bio-oil, se consiguió un margen de diferencia del 8,36%p. Mientras que con el mayor rendimiento obtenido por la bibliografía [CALDERÓN; ALBARRACÍN, 2012] se consiguió una diferencia de alrededor del 9%p.

Los errores en el cierre de balance de masa fueron atribuidos al cálculo del flujo másico de gases, debido a que el flujómetro empleado a la salida de la unidad piloto estaba calibrado para N₂ y no para la mezcla de gases (N₂ + Syngas),

además de que el control del tiempo de residencia de los vapores fue manual. Para el cálculo de la masa total de gas se empleó un peso molecular promedio (38 g/mol) reportado en la literatura [GARCÍA *et al*, 2002] para syngas producido por pirólisis de bagazo de caña de azúcar.

Con el fin de estudiar el efecto de la optimización del proceso de producción de bio-oil sobre las fases acuosa y orgánica que lo componen, se calcularon los rendimientos de éstas una vez separadas, como se puede constatar en la Tabla 8.

Tabla 8. Rendimientos de la fase acuosa y orgánica del bio-oil obtenido en las pruebas de optimización

Prueba	Rendimiento fase acuosa (%p)	Rendimiento fase orgánica (%p)
B1	32,57 ± 3,83	16,31 ± 1,44
B2	31,72 ± 2,23	15,59 ± 0,98
B3	33,37 ± 2,68	18,74 ± 1,65
B4	30,44	14,41
B5	32,96 ± 0,96	15,59 ± 1,31
B6	34,39 ± 3,95	18,99 ± 4,10
B7	33,57	19,99
B8	35,18 ± 0,64	17,21 ± 1,07

Se observó que los rendimientos de ambas fases guardan una relación de proporcionalidad con el rendimiento total de bio-oil y, por tanto, una relación con las condiciones de operación. Al igual que en caso del rendimiento del bio-oil, las condiciones de la prueba B7 son las óptimas para obtener el mayor rendimiento de la fase orgánica, mientras que la prueba B4 sigue siendo la peor con los más bajos rendimientos de ambas fases.

3.3 ANÁLISIS DE LA TENDENCIA DE LOS RENDIMIENTOS DE BIO-OIL Y SUS FASES

Empleando el software OriginPro 8 se graficó la tendencia del rendimiento de bio-oil, como el de sus respectivas fases, en función las variables empleadas en la optimización.

3.3.1 TENDENCIA DEL RENDIMIENTO DE BIO-OIL

En Figura 4(a) y 4(b) se puede apreciar la tendencia del rendimiento de bio-oil con respecto a las duplas tiempo de residencia-temperatura y tamaño de partícula-temperatura, respectivamente. Analizando las superficies obtenidas, se observó que tiempos de residencia altos (70-80s) y temperaturas altas (550-560°C) y moderadas (500-520°C) favorecieron el aumento del rendimiento de bio-oil en las pruebas realizadas, permitiendo que se diera en buena forma la descomposición térmica del bagazo de caña.

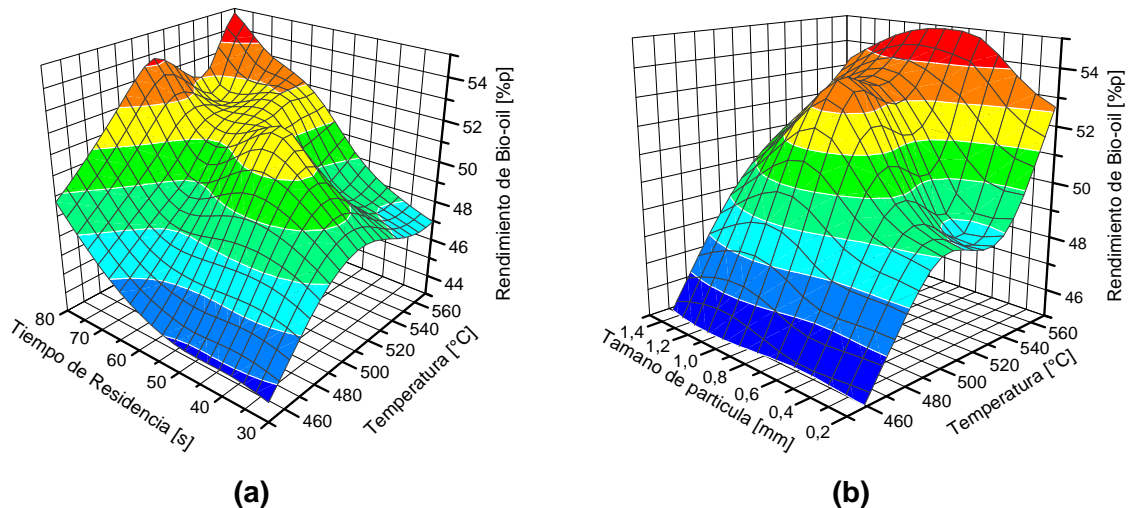


Figura 4. Tendencia del rendimiento de bio-oil en función de las variables empleadas en la optimización

Así mismo, el efecto del tamaño de las partículas está asociado a la transferencia de calor en éstas, un tamaño de partícula grande tiene más limitaciones que uno pequeño entonces es de esperarse que a bajas temperaturas, donde el choque térmico es menor, la influencia del tamaño de partícula sobre el rendimiento de bio-oil sea menor en comparación con una mayor influencia que se da a altas temperaturas. Nótese que el tamaño de partícula que favorece el rendimiento de bio-oil es 0,85-1mm, el mismo que maneja la prueba B7.

3.3.2 TENDENCIA DEL RENDIMIENTO DE LA FASE ACUOSA

De igual manera, se obtuvieron superficies que describen la tendencia del rendimiento de la fase acuosa (ver Figura 5). Se observó que tiempos de residencia altos (70-80s), tamaños de partícula altos (1-1,4mm) y temperatura altas (540-560°C) favorecen la formación de la fase acuosa, esto puede deberse posiblemente a que, bajo esta condiciones, se facilita el craqueo térmico de vapores de pirólisis, lo que favorece la producción de compuestos ligeros entre ellos agua. El oxígeno necesario para la formación de agua y otros compuestos oxigenados es suministrado por el mismo bagazo de caña, al tener un alto porcentaje en peso de este elemento como lo demostró su análisis último.

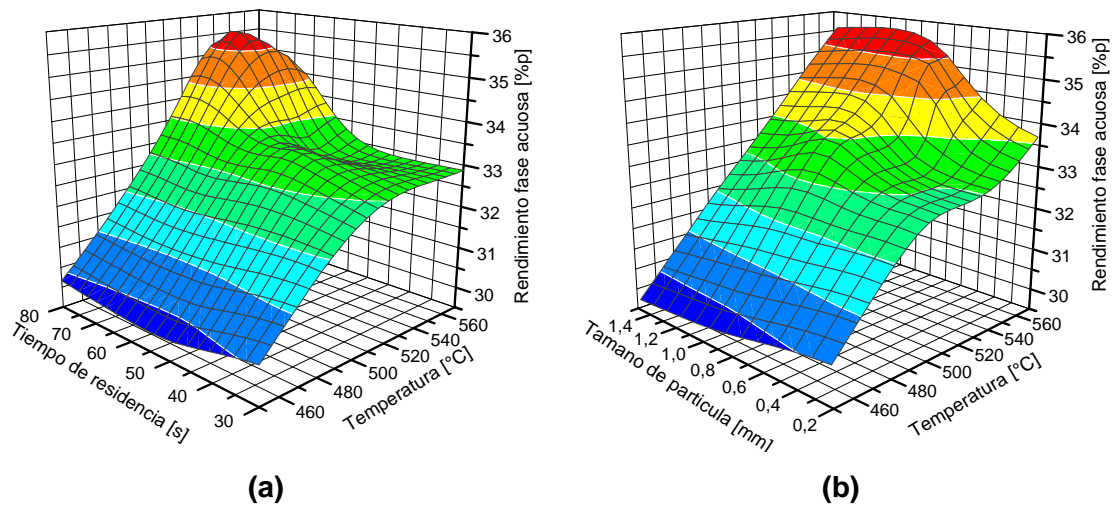


Figura 5. Tendencia del rendimiento de la fase acuosa en función de las variables empleadas en la optimización

3.3.3 TENDENCIA DEL RENDIMIENTO DE LA FASE ORGÁNICA

En la figura 6 se puede observar la tendencia del rendimiento de la fase orgánica en función de las variables empleadas en la optimización. Dicha tendencia es similar a la del rendimiento de bio-oil, viéndose favorecida por la combinación de temperatura moderadas (500-520°C) con tamaño de partícula 0,85-1mm y

temperaturas altas (550-560°C) con tamaño de partícula 0,5-0,85mm, ambas combinaciones a tiempos de residencia altos (70-80s).

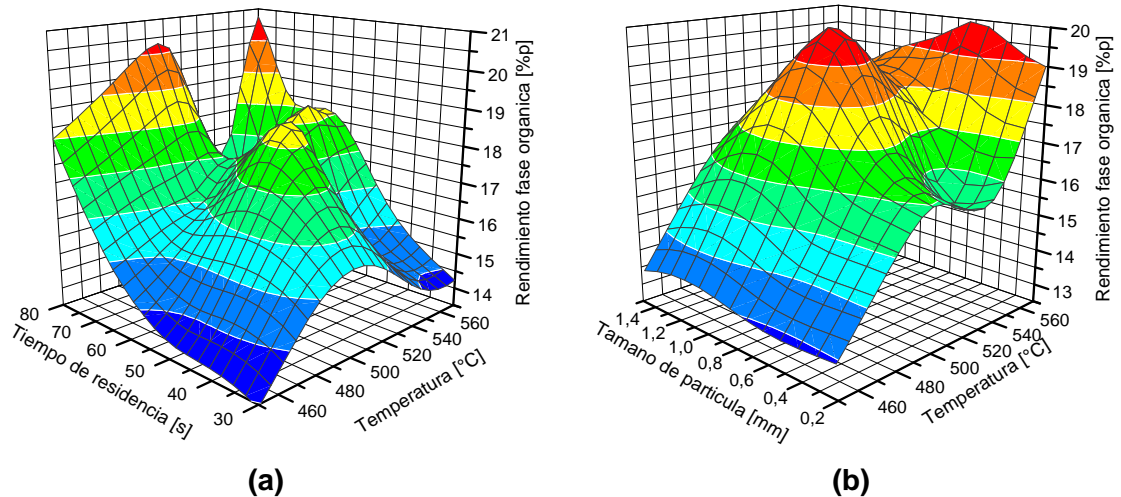


Figura 6. Tendencia del rendimiento de la fase orgánica en función de las variables empleadas en la optimización

3.4 ESTUDIO DE LAS VARIABLES INFLUYENTES EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIO-OIL

Los resultados de las pruebas adicionales realizadas con el fin de estudiar la influencia de las variables en proceso de producción de bio-oil se encuentran en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de las pruebas adicionales

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Tamaño de partícula (mm)	Rendimiento de bio-oil (%p)	Cierre del balance de masa (%p)
B9	550	58,60	0,5-0,85	51,82 ± 0,38	92,33 ± 0,76
B10	550	77,00	0,5-0,85	51,22 ± 0,38	94,31 ± 0,40

3.4.1 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DIRECTA DE LAS VARIABLES

En la Figura 7 se aprecia la influencia directa de la temperatura al realizar la comparación entre las pruebas B10 (550°C, 77s y 0,5-0,85mm) y B6 (560°C, 77s y 0,5-0,85mm), las cuales manejaron los mismos tiempos de residencia y tamaño de

partícula. Se observó que un incremento de 10°C en la temperatura generó que el rendimiento de bio-oil aumentará 2,16%p, obteniendo una tasa de incremento de 0,216%p por cada grado Celsius que aumente la temperatura.

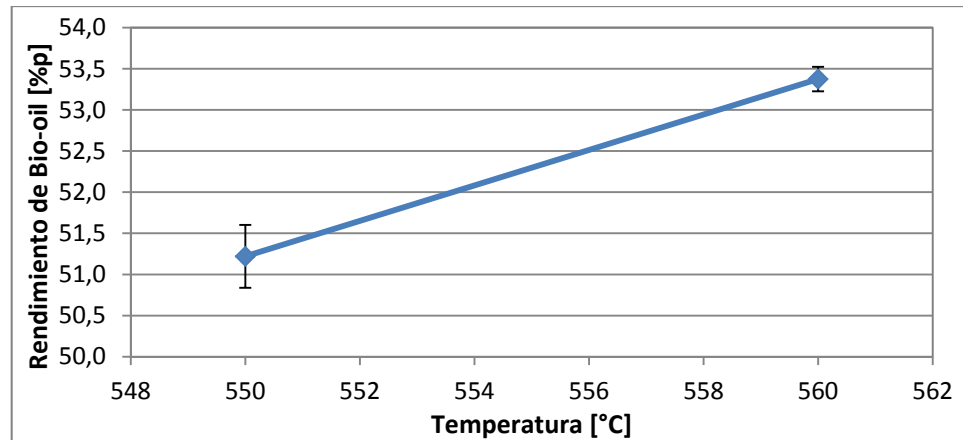


Figura 7. Influencia directa de la temperatura sobre el rendimiento de bio-oil a tiempo de residencia (77s) y tamaño de partícula (0,5-0,85mm) constantes.

Así mismo, se estudió la influencia directa del tiempo de residencia comparando las pruebas B9 (550°C, 58,6s, y 0,5-0,85mm) y B10 (550°C, 77s y 0,5-0,85mm), las cuales manejaron las mismas temperaturas y tamaño de partícula (ver Figura 8). Se observó que una disminución de 18,4s en el tiempo de residencia generó que el rendimiento de bio-oil aumentará 0,6%p, obteniendo una tasa de incremento de 0,032%p por cada segundo que disminuya el tiempo de residencia.

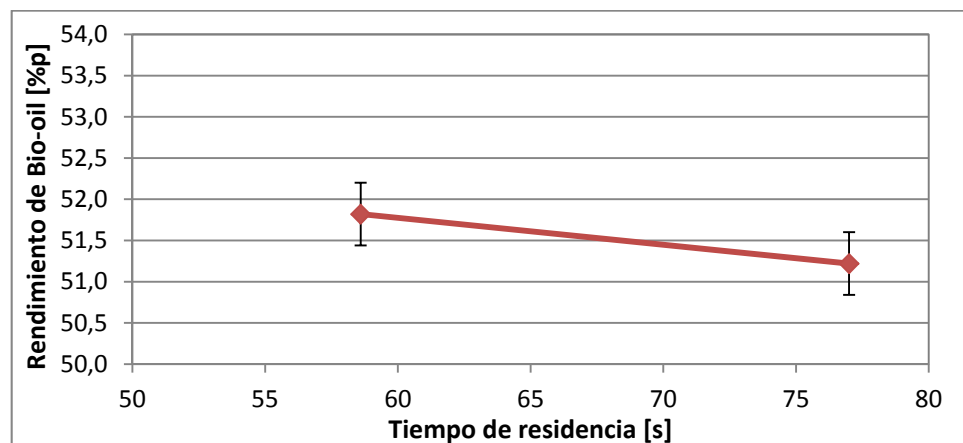


Figura 8. Influencia directa del tiempo de residencia sobre el rendimiento de bio-oil a temperatura (500°C) y tamaño de partícula (0,5-0,85mm) constantes.

Se analizó las tasas de incremento del rendimiento de bio-oil con respecto a cada variable y se determinó que la temperatura tiene una influencia casi 7 veces mayor en comparación con el tiempo de residencia.

3.4.2 ANÁLISIS DE VARIANZA

Se tomaron los resultados de todas las pruebas (B1-B10) con sus respectivas réplicas (B1R-B10R) para realizar un análisis de varianza a través de Modelos Lineales Generalizados (MLG) empleando el software estadístico Statgraphics Centurion, con el propósito de determinar la significancia estadística de cada una de las variables utilizadas en el proceso de optimización (ver Tabla 10).

Tabla 10. Análisis de varianza de las variables utilizadas en el proceso de optimización

Variable	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón - F	Valor - p
Temperatura	25,9981	1	25,9981	9,01	0,0089
Tamaño de partícula	4,08512	1	4,08512	1,42	0,2525
Tiempo residencia	7,08731	1	7,08371	2,46	0,1379
Residuo	43,2653	15	2,88435		
Total (Corregido)	140,755	18			

Puesto que se escogió la suma de cuadrados tipo III, la contribución de cada variable se midió eliminando los efectos de las demás. El valor-p de la temperatura demuestra que esta variable tiene el mayor efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento de bio-oil con un 95% de nivel de confianza. Esto mismo ha sido concluido por otros autores [UZUN *et al*, 2010 y LIAW *et al*, 2012]. Nótese que el valor-p más alto es 0,2525 que corresponde al tamaño de partícula, mostrando que esta variable es la menos significativa estadísticamente sobre el rendimiento de bio-oil.

Por último, el valor-p del tiempo de residencia 0,1379 no satisface el nivel de confianza del 95% y no rechaza la hipótesis nula, por tanto esta variable no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento de bio-oil, como ha sido documentado en la literatura [ÖZÇİMEN, 2004 y UZUN *et al*, 2010]. Sin

embargo, puede suceder que esta variable tenga una repercusión significativa sobre el rendimiento de los productos si su variación se da en forma considerable (segundos, minutos y horas).

3.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ENERGÉTICA DEL BIO-OIL

Las principales características físicas del bio-oil obtenido en cada prueba se reportan en el Tabla 11. En promedio se obtuvo un bio-oil con un pH de 2,335, compuesto por 66,19%p de fase acuosa con una densidad de 1034,08kg/m³ y 33,81%p de fase orgánica con una densidad de 1085,42kg/m³, valores similares a los reportados en la bibliografía [GARCIA *et al*, 2002 y TSAI *et al*, 2006] para bio-oil producido por pirólisis de bagazo de caña de azúcar.

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

Prueba	Fase Acuosa (%p)	Fase Orgánica (%p)	pH	Densidad Fase Acuosa (kg/m ³)	Densidad Fase Orgánica (kg/m ³)
B1	66,52	33,48	2,712	1028,45	1072,2
B2	67,00	33,00	2,349	1036,70	1073,5
B3	64,00	36,00	2,280	1036,35	1075,4
B4	67,87	32,13	2,402	1033,96	1071,8
B5	67,90	32,10	2,255	1032,06	1078,4
B6	64,43	35,57	2,379	1037,08	1083,9
B7	62,68	37,32	2,273	1037,80	1105,1
B8	67,16	32,84	2,221	1035,20	1101,0
B9	63,85	36,15	2,278	1031,44	1097,9
B10	69,58	30,42	2,208	1033,56	1098,2

El gran porcentaje de fase acuosa presente en el bio-oil se puede adjudicar al hecho de que las pruebas experimentales se llevaron a cabo por pirólisis intermedia y no por pirólisis rápida, debido a limitaciones físicas del sistema de calentamiento de la unidad piloto. Se esperaría que este panorama cambiara si se trabajará pirólisis rápida, restándole de esta manera espacio al craqueo térmico de vapores de pirólisis, que da origen a la formación de la fase acuosa. Aunque en la Tabla 10 no se ilustra con claridad, existe una tendencia de las propiedades físicas del bio-oil hacia ciertas condiciones de operación, como se describe a continuación.

3.5.1 DENSIDADES DE LA FASE ACUOSA Y ORGÁNICA

La prueba B7 presentó la fase acuosa más densa, esto se debe posiblemente a una mayor presencia de compuestos orgánicos polares con una gran afinidad a permanecer en dicha fase, en comparación con las demás pruebas. En la Figura 9 se puede apreciar la tendencia de la densidad de la fase acuosa en función de las variables empleadas en la optimización. Se observó que a temperaturas moderadas (500-520°C) con tamaño de partícula de 0,85-1mm y temperaturas altas (550-560°C) con tamaño de partícula de <0,5mm, junto con tiempos de residencia altos (70-80s) dan lugar a una fase acuosa más densa.

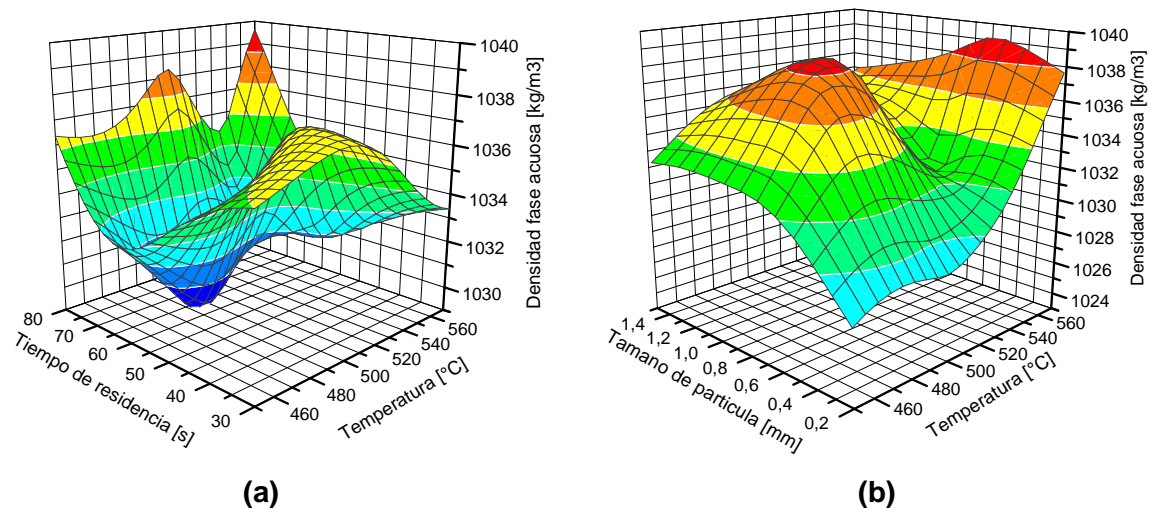


Figura 9. Tendencia de la densidad de la fase acuosa en función de las variables empleadas en la optimización

Al igual que con la fase acuosa, la prueba B7 posee la fase orgánica más densa de todas. Esto puede deberse a la presencia de compuestos orgánicos pesados, como hidrocarburos aromáticos. En la figura 10 se ilustra la tendencia de la densidad de la fase orgánica en función de las variables empleadas en la optimización, se analizó que a mayor temperatura y tiempo de residencia, la fase orgánica tiende a ser más densa mientras que a condiciones adversas sucede lo contrario y tiende a ser levemente más ligera. El tamaño de partícula que favorece la formación de una fase orgánica más densa es 0,85-1mm.

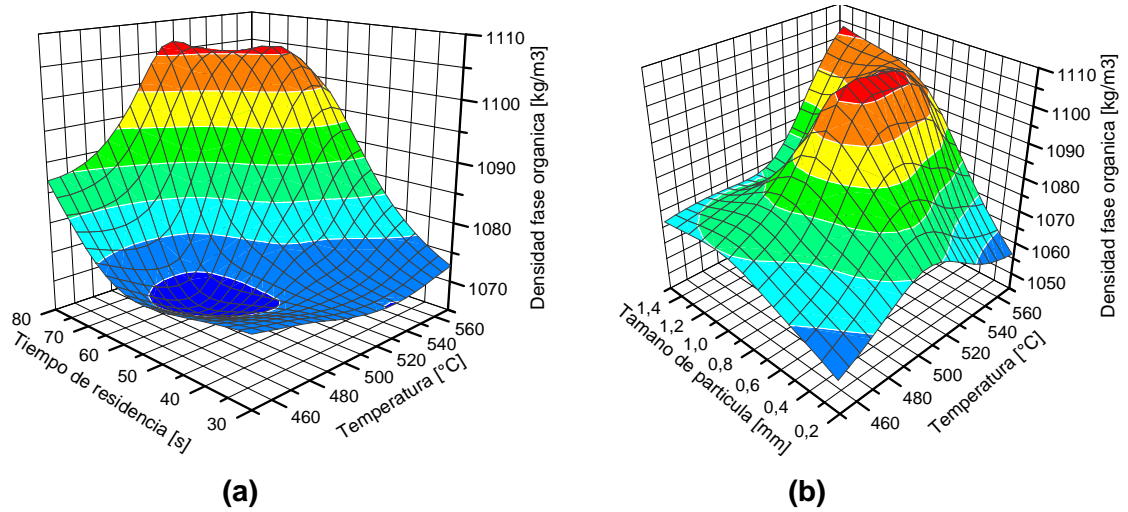


Figura 10. Tendencia de la densidad de la fase orgánica en función de las variables empleadas en la optimización

3.5.2 pH DEL BIO-OIL

En la Figura 11 se puede observar la tendencia del pH del bio-oil en función de las variables empleadas en la optimización. Esta tendencia puede ser asociada a la formación de compuestos ácidos durante el proceso de pirólisis.

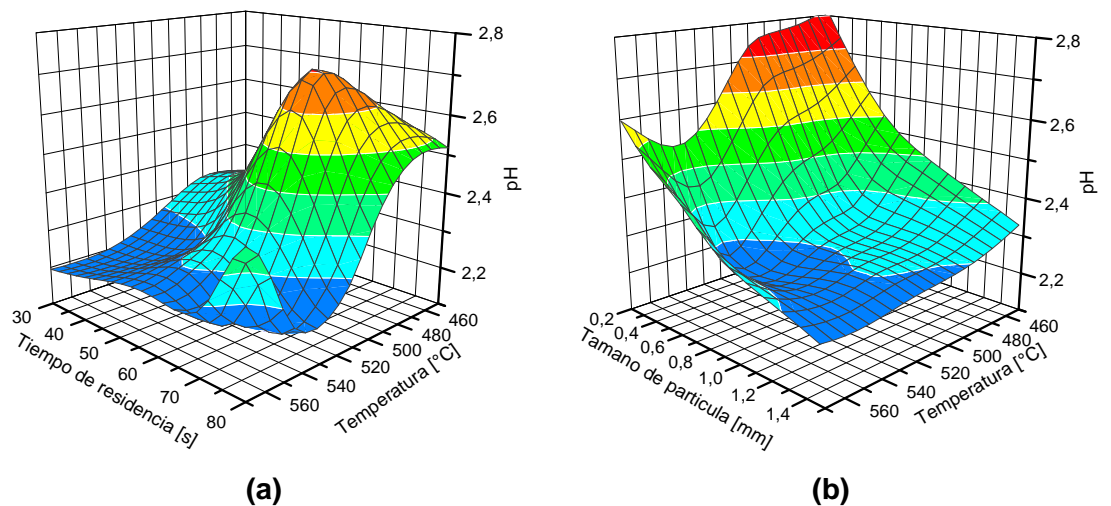


Figura 11. Tendencia del pH del bio-oil en función de las variables empleadas en la optimización

Se observó que la formación de dicho compuestos se da en buena forma a altas temperaturas (540-560°C) y bajos tiempos de residencia (30-50s), debido a la tendencia que tiene el pH del bio-oil a disminuir en las condiciones anteriormente señaladas. Así mismo, el empleo de grandes tamaños de partícula tiende a producir un bio-oil más ácido.

3.5.3 PODER CALORÍFICO DEL BIO-OIL

En la tabla 12 se encuentran los poderes caloríficos superiores de bio-oil obtenidos en las tres pruebas con los mejores rendimientos (superiores a 53%p). Los valores obtenidos son de la misma magnitud a los reportados en la literatura [GARCÍA *et al*, 2002 y 2010]. Además, se debe resaltar que el poder calorífico del bio-oil obtenido en las pruebas experimentales cumple y supera en buena forma el requerimiento mínimo de 15MJ/kg, establecido por la norma ASTM D7544-12.

Tabla 12. Poder calorífico superior del bio-oil de las tres pruebas con los mejores rendimientos

Prueba	Rendimiento de bio-oil (%p)	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
B6	53,27	22,55
B6R	53,48	21,28
B7	53,56	21,42
Promedio	53,44	21,75

Aunque el poder calorífico del bio-oil es muy inferior al del diesel (45,6 MJ/kg) [STAFFELL, 2011], el hecho de que sea obtenido a partir de un residuo agroindustrial, como lo es el bagazo de caña, y además de que su proceso de obtención sea energéticamente positivo hacen del bio-oil una gran alternativa energética.

4. CONCLUSIONES

Se determinó que las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de producción de bio-oil a partir bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia, son: temperatura 513°C, tiempo de residencia 78,72s y tamaño de partícula 0,85-1mm, obteniendo un máximo rendimiento de 53,56%p. Cumpliendo de esta manera con el principal objetivo de este proyecto.

En el proceso de pirólisis, la temperatura es la variable que mayor influencia tiene sobre el rendimiento de bio-oil. Mientras que el tiempo de residencia tiene una influencia moderada y el tamaño de partícula no tienen una influencia considerablemente significativa.

Los rendimientos de las fases del bio-oil (acuosa y orgánica), al igual que algunas de sus propiedades físicas (densidades y pH) se ven favorecidas bajo ciertas condiciones de operación, obteniéndose en la prueba óptima un bio-oil con un mayor porcentaje de fase orgánica y más denso y una fase acuosa menor cuantitativamente, más ácida y densa que en las otras pruebas estudiadas.

BIBLIOGRAFÍA

BRIDGWATER A. V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass & Bioenergy*, 27 (2012) 1 – 27.

BRITISH PETROLEUM. BP Statistical Review of World Energy, June 2012. Consultado el 29 octubre de 2012 Disponible: <http://www.bp.com/sectionbodycopy.do?categoryId=7500&contentId=7068481>

CALDERON M., ALBARRACÍN 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.

CASTILLO M. EDGAR F. Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valoración la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano, 2009.

DEMIRAL I., GÜLMEZOGLU A., SENSÖZ S. Production of Biofuel from Soft Shell of Pistachio (*Pistacia Vera L.*). *Chemical Engineering Communications*, 116 (2009) 104 – 115.

ERTAS M., HAKKI M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis L.*) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (2010) 22 – 29.

ESCALANTE HUMBERTO, et al. Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Bucaramanga: Ediciones Universidad Industrial de Santander, 2010. p. 117 – 129.

GARCÍA PÉREZ M., et al. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65 (2002) 111 – 136.

GARCÍA PÉREZ M., et al. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 296 – 305.

GOPAKUMAR S. T. Bio-oil production through fast pyrolysis and upgrading to “green” transportation fuels. Thesis PhD. Auburn University, 2012.

HOFBAUER H., et al. Gasification: technology overview. In: Thermal biomass conversion. Editors: A. V. Bridgwater, H. Hofbauer y S Van Loo. CPL Press. 2009.

KOPPEJAN J., et al. Biomass combustion: an overview. In: Thermal biomass conversion. Editors: A. V. Bridgwater, H. Hofbauer y S Van Loo. CPL Press. 2009.

LIAW S., WANG Z., GARCIA-PEREZ M. Effect of Pyrolysis Temperature on the Yield and Composition of Oil produced from the Auger Pyrolysis of Douglas Fir. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93 (2012) 52 – 62.

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

ÖZÇİMEN D., KARAOSMANOĞLU F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy*, 29 (2004) 779 – 787.

PARIKH JIGISHA, et al. A correlation for calculating elemental composition from proxy mate analysis of biomass materials. *Fuel*, 86 (2007) 1710 – 1719.

STAFFELL LAIN. The energy and fuel data sheet. University of Birmingham, 2011. Consultado el 29 de octubre de 2012. Disponible: http://www.claverton-energy.com/wp-content/uploads/2012/08/the_energy_and_fuel_data_sheet.pdf

TSAI W. T., et al. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (2006) 230 – 237.

UZUN BURCU, et al. Synthetic fuel production from tea waste: Characterization of bio-oil and bio-char. *Fuel*, 89 (2010) 176 – 184.

WALTERS F. H., et al. Sequential Simplex Optimization. 1 edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1991. pp. 65 – 102.

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. Así por ejemplo, si un espacio factorial cuenta con solo una dimensión (1D) el simplex será una línea recta, si cuenta con solo dos dimensiones (2D) el simplex será un triángulo y si cuenta con solo tres dimensiones (3D) el simplex será un tetraedro. Generalizando, si k es el número de dimensiones en un espacio factorial entonces el simplex estará definido por $k+1$ puntos en dicho espacio.

Cuando se usa un simplex para la optimización de experimentos cada vértice corresponde a una determinada prueba, más específicamente a las condiciones a las que fue llevada a cabo. El simplex se puede mover en una zona 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 en lado opuesto de la cara. Las coordenadas de un vértice pueden ser expresadas de manera concisa usando la notación matemática de un vector.

La aplicación de la metodología simplex para la optimización del proceso de producción de bio-oil en la unidad piloto comprendió un espacio factorial con tres dimensiones (3D): Temperatura (T), tiempo de residencia (τ) y tamaño de partícula (d_p), lo que implicó que los simplex fueran tetraedros. La dimensión o variable respuesta fue el rendimiento de bio-oil obtenido en cada prueba.

A continuación se describe el algoritmo desarrollado:

1) Se establecieron las condiciones (T, τ, d_p) para las primeras cuatro pruebas B1, B2, B3 y B4, para así formar el primer simplex.

2) Se llevaron a cabo las pruebas y se calcularon los rendimientos de bio-oil obtenidos en cada una de ellas.

3) Se categorizó las pruebas según el rendimiento obtenido como: La mejor (B), la segunda mejor (N1), la tercera mejor (N2) y la peor (W).

4) Una vez categorizada las pruebas se recurrió a la siguiente hoja de cálculo para determinar las condiciones a las que debía realizarse la siguiente prueba B5 (R).

Simplex N° _ → _

	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T (°C)	τ (s)	d_p (mm)	Rendimiento bio-oil (%p)		
Condiciones de operación					B	
					N1	
					N2	
S						
P						
W					W	
(P-W)						
$R=P + (P-W)$					R	

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 proyecta a W a través de P para producir la reflexión de un nuevo vértice.

R es la nueva prueba que se debe realizarse y es arrojada por el método, en la metodología simplex R es la reflexión de W que pasa por P.

5) Se llevó a cabo la prueba B5 (R) obteniendo un rendimiento mayor que la peor prueba (W) del primer simplex, por tanto B5 sustituyó a W 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 B6 y así de la misma manera las pruebas B7 y B8, hasta optimizar el proceso.

Existen dos criterios de parada de la metodología simplex, el primero tiene una concepción matemática y el segundo una experimental.

El criterio de parada matemático implica que si la respuesta de R es peor que la de W, se plantea nuevamente el simplex pero intercambiado las posiciones de W y N2 obteniendo así un R', pero si la respuesta de este es peor que la de N2 y W se plantea otra vez un nuevo simplex intercambiado las posiciones de N2 y N1 obteniendo así un R'', pero si la respuesta de este es peor que la N1, N2 y W implica que B es el punto óptimo y que N1, N2 y W son puntos fronteras que lo rodean. Existen sistemas experimentales en los que se puede llegar a presentar este criterio de parada pero no en todos debido a limitaciones físicas.

El criterio de parada experimental contempla varios aspectos: limitaciones físicas, alta sensibilidad de los experimentos, baja variabilidad del factor respuesta, entre otros.

En la optimización del proceso de producción de bio-oil se optó por el criterio de parada experimental, bajo el hecho de que en el último simplex los rendimientos de bio-oil no cambiaba de forma significativa en comparación con el primer y segundo simplex.

ANEXO B. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN

PROTOCOLO DE CARGA

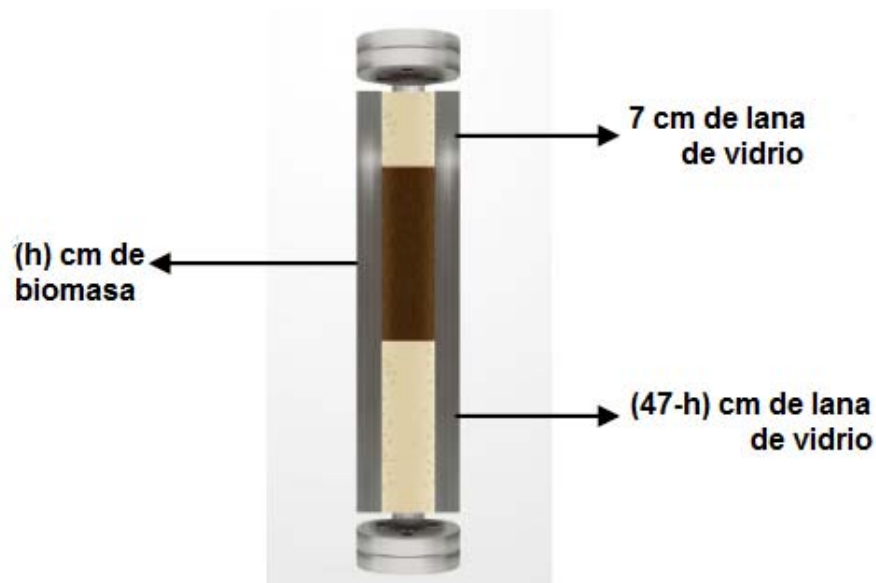
El protocolo de carga del reactor contempla los siguientes pasos:

- 1) Definir el tamaño de partícula y la altura del lecho a trabajar en la prueba.
- 2) Calcular y pesar la cantidad de biomasa a cargar mediante la siguiente expresión:

$$m_B = \rho_{app} A_T h$$

Donde ρ_{app} es la densidad aparente del tamaño de partícula (g/cm^3), A_T es el área transversal del reactor ($9,621 \text{ cm}^2$) y h es la altura del lecho (cm).

- 3) Determinar y pesar la cantidad de lana de vidrio (empleada como soporte), teniendo en cuenta que el reactor estará dividido en 3 secciones como se ilustra en la figura.



- 4) Lo primero que se debe cargar al reactor es la lana de vidrio inferior, para luego ser cerrado por esta parte. El cierre del reactor debe ser hermético, por tal razón

se emplea un empaque de asbesto y el ajuste de los tornillos se debe realizar en cruz.

5) Una vez cerrada la parte inferior del reactor, se carga la biomasa de manera muy sutil con el fin de prevenir pérdidas. Durante la carga de la biomasa se recomienda dar pequeño golpes al reactor para evitar vacíos en el lecho.

6) Posteriormente, se carga los 7 cm de lana de vidrio superior y se cierra de igual manera que la parte inferior del reactor, pero esta vez empleado un empaque de grafito reforzado con acero.

7) Por último, se monta el reactor en el soporte del horno y se conecta a las tuberías de entrada y salida.

8) Pesar y montar las trampas de enfriamiento.

PROTOCOLO DE FUGAS

Una vez cargado y montado el reactor se sigue el protocolo de fugas:

1) Abrir todas las válvulas, con excepción de las válvulas del intercambiador y las válvulas de salida de gases.

2) Hacer transitar nitrógeno por la unidad hasta que la presión aumente a 2 bar relativos y luego cerrar el flujometro que regula la entrada de nitrógeno.

3) Aplicar sobre las uniones del sistema una solución de agua/jabón y observar con detalle la posible formación de burbujas.

4) Una vez verificado que no haya grandes fugas, dejar presurizada la unidad por un tiempo mínimo de 6 horas. Si la disminución de la presión es menor al 10% se garantiza que el sistema está libre de fugas.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Establecidas las condiciones a las cuales se debe llevar a cabo la prueba: Temperatura (T), tiempo de residencia (τ), tamaño de partícula (d_p) y altura del lecho (h), se procede de la siguiente manera:

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 N_2 a utilizar en la prueba, empleando la siguiente expresión:

$$Q_{N_2} = \left(\frac{A_T h}{\tau} \right) \left(\frac{PT_o}{P_o T} \right) \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{real}} \right)$$

Q_{N_2} : Flujo de nitrógeno (ml/min).

A_T : Área transversal del reactor (9,621 cm²).

τ : Tiempo de residencia (min).

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 (1 bar, 298 K).

ρ_{app}, ρ_{real} : Densidad aparente del tamaño de partícula empleado y densidad real de la biomasa (kg/m³, kg/m³).

3) Ajustar la presión del N_2 , de tal manera que el manómetro de la unidad indique 1 bar relativo de presión.

4) Ajustar el flujo de N_2 al valor anteriormente calculado y referenciar la ubicación de indicador del flujómetro de la alimentación, con el fin de controlar el flujo de N_2 durante la prueba.

5) Mientras se estabiliza el flujo N_2 , encender el cordón de calentamiento y cargar las trampas 1 y 2 con hielo normal e hielo seco, respectivamente.

6) Una vez estabilizado el flujo N₂, encender el horno y fijar el set point de temperatura a la que se desea realizar la prueba. El encendido del horno marca el inicio de la toma de datos, los cuales deben tomarse cada 2 minutos hasta el minuto 70. Los datos que deben ser tomados son: temperatura del horno, temperatura de los gases a la salida del reactor y a la entrada de la primera trampa, así como el flujo de gases a la salida de la unidad piloto.

7) Cuando el horno alcance la temperatura deseada se debe mantener esta durante 25 minutos, tiempo suficiente para que tengan lugar 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 40°C para que comience a descender. Se recomienda abrir el horno cuando la temperatura sea menor a 250°C, esto permite acelerar el enfriamiento.

PROTOCOLO DE DESCARGA

Es prudente realizar la descarga del reactor cuando la temperatura del horno sea menor o igual a 80°C y se recomienda emplear guantes de asbesto. El protocolo de descarga contempla los siguientes pasos:

1) Desmontar el reactor del soporte del horno y abrirlo por la parte superior teniendo en cuenta que los tornillos deben extraerse en forma de cruz.

2) Extraer la lana de vidrio superior y pesarla, debido a que esta retiene una pequeña cantidad del bio-oil producido durante la prueba y debe ser tenida en cuenta para el cálculo del rendimiento de este producto.

3) Extraer el biochar y pesarlo. Si es necesario dar pequeños golpes al reactor para que descienda en su totalidad y se recomienda el empleo de papel aluminio para recolectar el biochar, debido a su versatilidad y ligereza.

4) Abrir la parte inferior del reactor, procediendo de igual manera que en la parte superior. Extraer y pesar la lana de vidrio inferior, debido a que una pequeña

cantidad biochar queda adherida a ésta y debe ser tenida en cuenta 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 transitar N_2 a una presión relativa de 2 bar directamente sobre la tuberías de entrada y salida de las trampas para extraer el bio-oil retenido en la tubería. Después de tener la certeza de que no hay más presencia de bio-oil en las tuberías se procede a pesar las trampas.

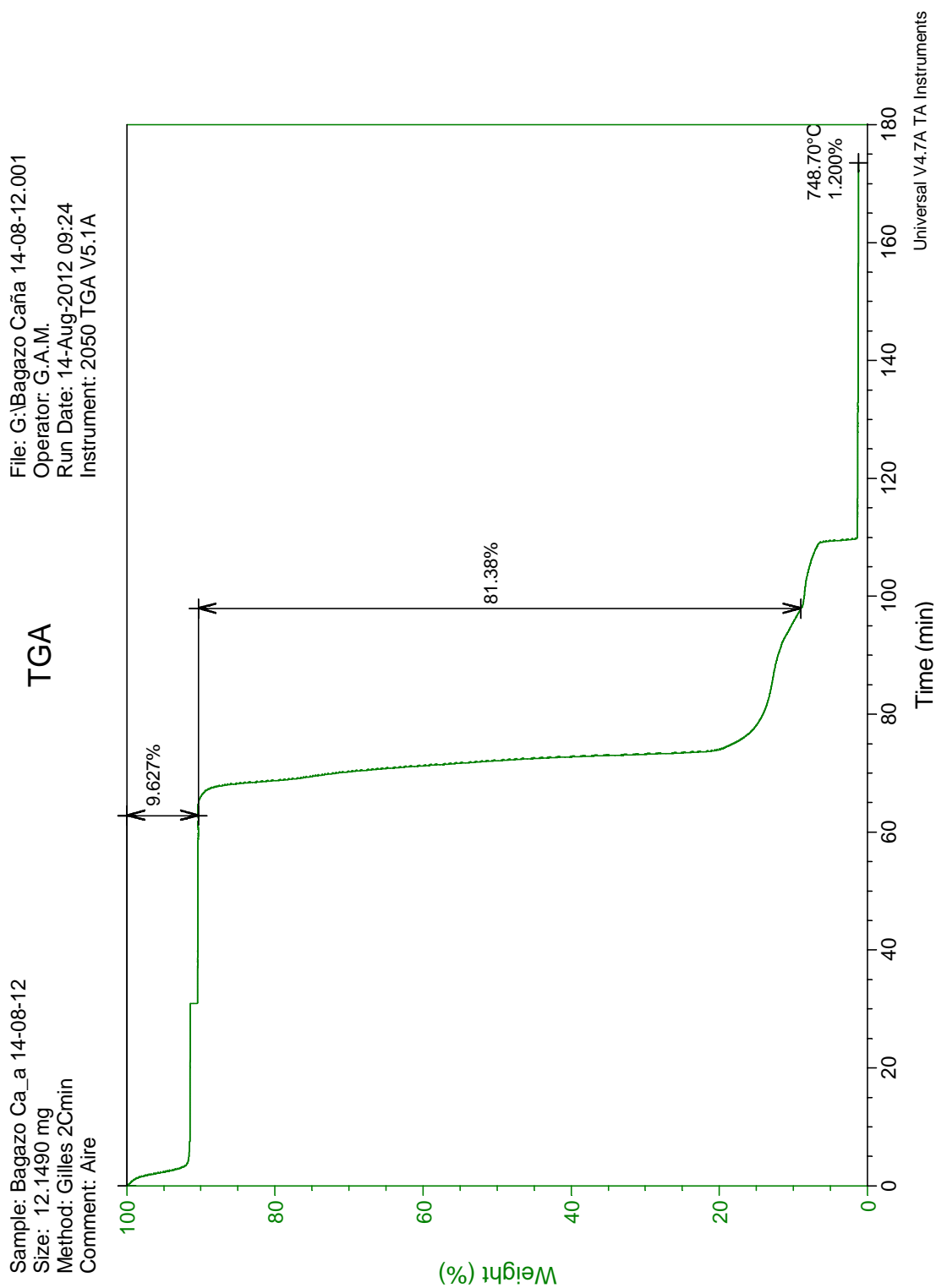
6) Lavar las tuberías de las trampas con 10 ml de diclorometano y emplear nuevamente N_2 a una presión relativa de 2 bar. Así de esta manera, se remueve la suciedad de la tubería y se da la certeza de que el bio-oil que se producirá en la próxima prueba será netamente de esa prueba y no una mezcla de las pruebas anteriores.

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

El protocolo de separación de fases del bio-oil por extracción líquido-líquido comprende los siguientes pasos:

- 1)** Realizar el montaje necesario para llevar a cabo una decantación.
- 2)** Tomar la muestra de bio-oil contenida en un tubo de ensayo y agitarla vigorosamente hasta que quede una sola fase y trasvasar al embudo de decantación anteriormente montado.
- 3)** Adicionar 10 ml de diclorometano, tapar y agitar el embudo en buena forma para que exista un buen contacto entre el bio-oil y el agente extractor e ir destapando el embudo para liberar los vapores acumulados y generados por la agitación del diclorometano.
- 4)** Dejar decantar la fase orgánica por media hora para luego separarla y almacenarla en un tubo de ensayo, de igual manera la fase acuosa.
- 5)** Dejar destapado el tubo de ensayo que contiene la fase orgánica en la campa extractora por aproximadamente 15 días, con el fin de dar lugar a la evaporación del diclorometano.
- 6)** Si después de pasado los 15 días el diclorometano no se ha evaporado del todo, sumergir el tubo de ensayo en un baño de agua a 40°C (temperatura de ebullición del diclorometano) para terminar de evaporarlo.

ANEXO D. RESULTADOS DEL ANÁLISIS PRÓXIMO DEL BAGAZO DE CAÑA



ANEXO E. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE PIRÓLISIS

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Tamaño de partícula (mm)	Rendimientos			Cierre de balance de masa (%p)
				Bio-oil (%p)	Biochar (%p)	Syngas (%p)	
B1	500	65,66	<0,5	48,88 ± 2,39	29,77 ± 0,10	12,41 ± 0,27	91,07 ± 2,02
B2	480	33,03	0,5-0,85	47,31 ± 1,25	31,49 ± 1,37	11,79 ± 1,22	90,58 ± 1,33
B3	520	49,95	1-1,4	52,11 ± 1,03	31,13 ± 2,40	15,84 ± 2,06	99,08 ± 0,67
B4	460	49,20	0,85-1	45,20 ± 0,49	35,30 ± 0,64	12,29 ± 0,80	92,79 ± 0,95
B5	540	49,89	<0,5	48,55 ± 0,35	28,48 ± 1,92	19,56 ± 1,35	96,58 ± 0,92
B6	560	77,31	0,5-0,85	53,38 ± 0,15	25,31 ± 0,78	18,31 ± 0,25	96,99 ± 1,18
B7	513	78,72	0,85-1	53,56	28,98	17,10	99,64
B8	562	71,66	1-1,4	52,39 ± 0,64	26,10 ± 0,21	17,12 ± 0,67	95,60 ± 1,53
B9	550	58,60	0,5-0,85	51,82 ± 0,38	26,45 ± 0,02	14,07 ± 0,35	92,33 ± 0,76
B10	550	77,00	0,5-0,85	51,22 ± 0,38	26,47 ± 0,13	16,62 ± 0,91	94,31 ± 0,40

ANEXO F. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA METODOLOGÍA SIMPLEX

Simplex N° 1 → 2	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T (°C)	τ (s)	d_p (mm)	Rendimiento bio-oil (%p)		
Condiciones de operación	520	49,95	1,2	52,11	B	B3
	500	65,66	0,25	48,88	N1	B1
	480	33,03	0,68	47,31	N2	B2
S	1500	148,64	2,13			
P	500	49,55	0,71			
W	460	49,20	0,93	45,20	W	B4
(P-W)	40	0,35	-0,22			
R=P + (P-W)	540	49,89	0,49		R	B5

Simplex N° 2 → 3	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T (°C)	τ (s)	d_p (mm)	Rendimiento bio-oil (%p)		
Condiciones de operación	520	49,95	1,2	52,11	B	B3
	500	65,66	0,25	48,88	N1	B1
	540	49,89	0,49	48,55	N2	B5
S	1560	165,50	1,94			
P	520	55,17	0,65			
W	480	33,03	0,68	47,31	W	B2
(P-W)	40	22,14	-0,03			
R=P + (P-W)	560	77,31	0,62		R	B6

Simplex N° 3 → 4	Factores			Respuesta	Categoría	Prueba
	T (°C)	τ (s)	d_p (mm)	Rendimiento bio-oil (%p)		
Condiciones de operación	560	77,31	0,62	53,38	B	B6
	520	49,95	1,20	52,11	N1	B3
	500	65,66	0,25	48,88	N2	B1
S	1580	192,92	2,07			
P	526,67	64,31	0,69			
W	540	49,89	0,49	48,55	W	B5
(P-W)	-13,33	14,41	0,20			
R=P + (P-W)	513	78,72	0,89		R	B7

Simplex N° 4 → 5	Factores			Respuesta		
	T (°C)	τ (s)	d_p (mm)	Rendimiento bio-oil (%p)	Categoría	Prueba
Condiciones de operación	513	78,72	0,89	53,56	B	B7
	560	77,31	0,62	53,38	N1	B6
	520	49,95	1,20	52,11	N2	B3
S	1593	205,98	2,71			
P	531	68,66	0,90			
W	500	65,66	0,25	48,88	W	B1
(P-W)	31	3,00	0,65			
R=P + (P-W)	562	71,66	1,55		R	B8

Simplex N° 5 → 6	Factores			Respuesta		
	T (°C)	τ (s)	d_p (mm)	Rendimiento bio-oil (%p)	Categoría	Prueba
Condiciones de operación	513	78,72	0,89	53,56	B	B7
	560	77,31	0,62	53,38	N1	B6
	562	71,66	1,55	52,39	N2	B8
S	1635	227,69	3,06			
P	545	75,90	1,02			
W	520	49,95	1,20	52,11	W	B3
(P-W)	25	25,95	-0,18			
R=P + (P-W)	570	101,85	0,84	PARADA	R	