



MODELAMIENTO DEL TRANSPORTE DE MASA Y ENERGÍA DURANTE LA PIRÓLISIS RÁPIDA DE BIOMASA PARA LA OBTENCIÓN DE BIOACEITE

Mario Sánchez, Adriana Quinchía

**Universidad EIA
Medellín, Colombia**

Juan Carlos Maya, Farid Chejne

**Universidad Nacional de Colombia
Medellín, Colombia**

Resumen

En el presente trabajo se desarrolla un modelo de partícula para la pirólisis rápida de biomasa. El modelo permite simular el calentamiento de la partícula considerando los fenómenos de transporte de energía y masa al interior de esta. A diferencia de modelos anteriores el presente modelo considera de manera simultánea una partícula de forma cilíndrica y comportamiento anisotrópico, y la formación de una fase líquida intermedia que aparece debido a reacciones de depolimerización de los componentes principales de la biomasa. El modelo permite observar el efecto de propiedades de la partícula como su tamaño, humedad inicial o encogimiento sobre los gradientes de temperatura al interior de la misma, y evaluar el efecto sobre la conversión de biomasa y el rendimiento de los productos obtenidos como char, gases y volátiles cuya condensación permite la obtención del bioaceite de pirólisis. El modelo permite además observar el efecto de parámetros de proceso como la tasa de calentamiento, la temperatura final y la presión del reactor sobre los rendimientos de productos, con lo que se presenta como una herramienta útil que puede ser empleada para la optimización de procesos de pirólisis.

Palabras clave: pirólisis rápida; biomasa; modelo de partícula; bioaceite

Abstract

In the present work a particle model for the fast pyrolysis of biomass is developed. The model allows to simulate the heating of the biomass particle considering mass and energy transport phenomena within the particle. Unlike previous models, present model considers simultaneously a cylindrical anisotropic particle and the appearance of a liquid intermediate phase that comes from the decomposition of the components of biomass. The present model allows to observe the effect of particle properties such as size, initial moisture and shrinking on temperature gradients within the particle and its effect on products yield such as char, gases and volatiles; pyrolysis bio-oil comes from the condensation of these volatile products. Additionally, the model allows to evaluate the effect of process parameters such as heating rate, final temperature and reactor pressure on products yields, so the model can be a useful tool in the optimization of pyrolysis processes.

Keywords: *fast pyrolysis; biomass; particle model; bio-oil*

1. Introducción

Anualmente se producen en Colombia 78 millones de toneladas de residuos agrícolas que en su mayoría no son aprovechados y que pueden ser valorizados mediante procesos termoquímicos como la pirólisis rápida para la producción de bioaceite. Dicho aceite puede posteriormente refinarse para obtener productos de alto valor como acetol, ácido acético, furfural, levoglucosan, entre otros.

En la pirólisis rápida las partículas de biomasa son calentadas hasta temperaturas de hasta aproximadamente 500°C usando tasas de calentamiento superiores a 100 °C/s en una atmósfera inerte sin presencia de oxígeno, los productos finales del proceso de pirólisis rápida incluyen gases permanentes, un residuo carbonoso (char) y un líquido de color café conocido como bioaceite o TAR (Bridgwater *et al.*, 2008). Adicionalmente durante la pirólisis rápida se produce un compuesto líquido intermedio conocido como metaplast o fase líquida intermedia (Fisher *et al.*, 2002; Montoya *et al.*, 2016), este compuesto intermedio afecta los fenómenos de transporte y el tiempo de residencia de otros productos como los gases permanentes y los productos volátiles cuya condensación permite la obtención del bioaceite.

En cuanto a los modelos de partícula para predecir el comportamiento de una partícula de biomasa al ser calentada durante un proceso de pirólisis rápida y estimar el rendimiento de los diferentes productos obtenidos, trabajos previos han resaltado la importancia de considerar los fenómenos de transporte de masa y energía incluso para partículas en el rango de tamaño de milímetros (Anca-Couce *et al.*, 2012; Lu *et al.* 2010).

Múltiples modelos de partícula han sido desarrollados por diferentes autores para estudiar la pirólisis rápida de biomasa (Anca-Couce *et al.*, 2012; Di Blasi 1994; Chan *et al.*, 1985; Haseli *et al.*, 2011; Lu *et al.* 2010; Montoya *et al.* 2017; Okekunle *et al.* 2011; Pecha *et al.* 2018; Sharma *et al.* 2014). Sin embargo, en estos modelos se consideran en general partículas esféricas sin tener



en cuentan la forma cilíndrica y la anisotropía de la partícula y no se considera la presencia de la fase líquida intermedia (metaplast) que afecta los procesos de transporte de masa y energía al interior de la partícula. En el presente trabajo se considera una partícula de biomasa porosa y cilíndrica con comportamiento anisotrópico debido a la orientación preferencial de la porosidad y con la presencia de la fase líquida intermedia.

2. Desarrollo del modelo de partícula

2.1 Modelo físico de la partícula

El modelo propuesto considera una partícula cilíndrica anisotrópica y con la aparición de la fase líquida intermedia, ver Figura 1. El transporte de masa y energía se modela considerando la orientación preferencial de los poros en la partícula de biomasa, por lo que el transporte convectivo de masa y energía sólo se considera en la dirección axial paralela a los poros.

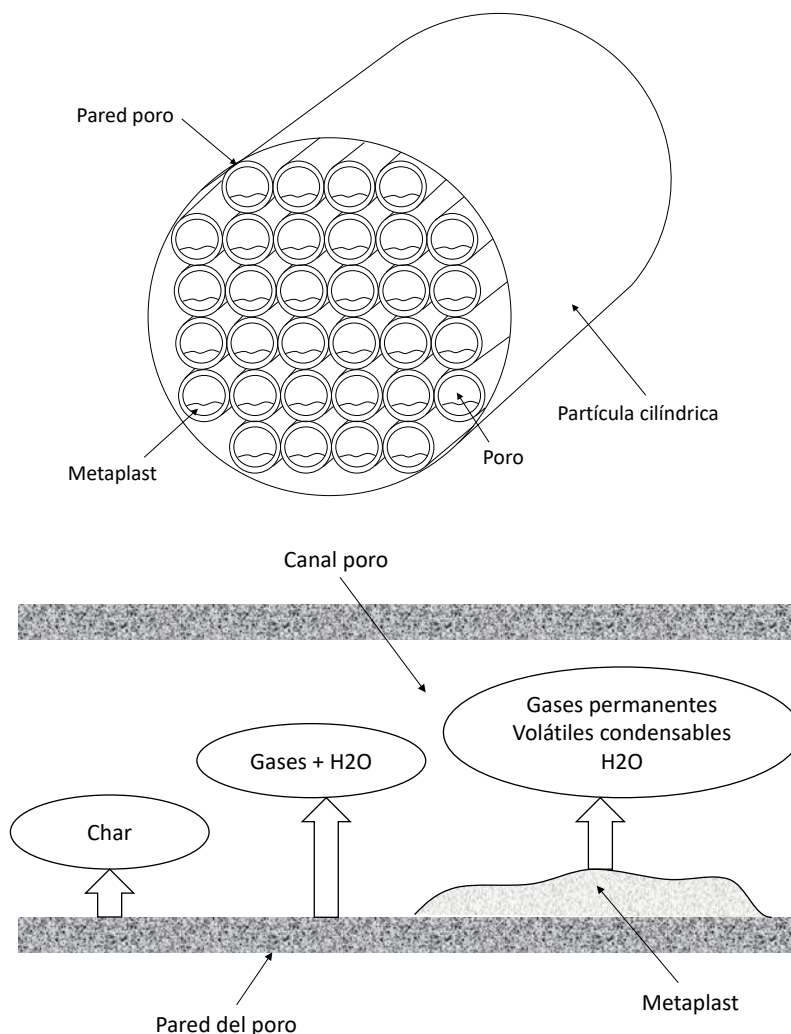


Figura 1. Modelo físico de la partícula



2.2 Mecanismo de reacción

El mecanismo general de reacción se basa en el mecanismo propuesto por (Diebold, 1994), el cual incluye las reacciones mostradas en la Figura 2 que considera el proceso de evaporación inicial de la humedad, la producción de char, gases y la producción de volátiles desde la fase líquida intermedia. Las constantes cinéticas de las reacciones (k) fueron ajustadas con el fin de obtener rendimientos finales de productos coherentes con los valores típicos encontrados durante la pirólisis rápida de biomasa.

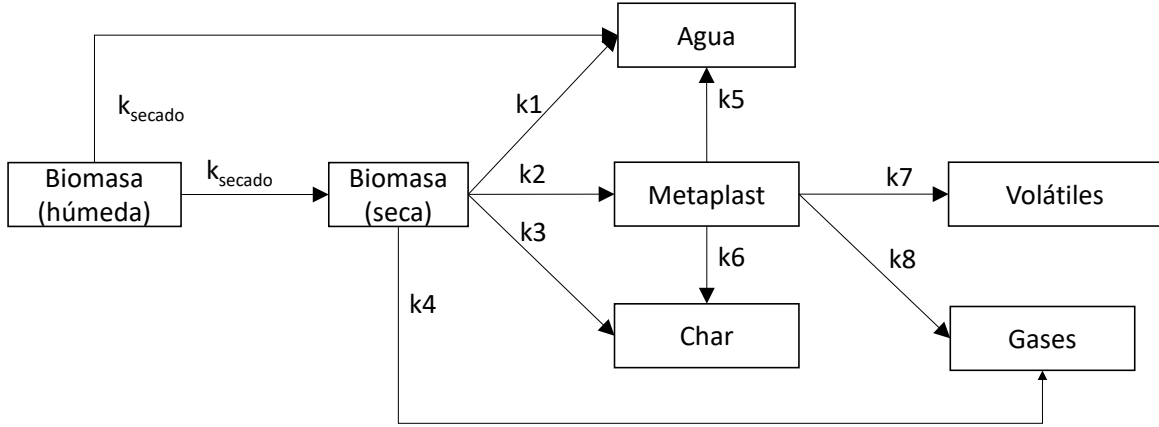


Figura 2. Modelo físico de la partícula

2.3 Balances de masa

El secado inicial de la partícula es estimado usando una ecuación del tipo Arrhenius. Este esquema simplificado agrupa diferentes procesos físicos del proceso de secado (desorción, difusión y efectos evaporativos) en una sola reacción química con constante de reacción k_{secado} (ver ecuación (1)).

$$\frac{\partial \rho_{\text{humedad}}^*}{\partial t} = -k_{\text{secado}} \rho_{\text{humedad}}^* = -k_{\text{secado}_0} \exp\left(\frac{-E_{a_{\text{evaporación}}}}{R_u T}\right) \rho_{\text{humedad}}^* \quad (1)$$

donde ρ_{humedad}^* representa la concentración de humedad por volumen de partícula ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{partícula}}$), $E_{a_{\text{evaporación}}}$ representa la energía de activación de la reacción de evaporación, R_u corresponde a la constante de los gases ideales y T corresponde a la temperatura de la partícula. Las fases líquida y sólida se consideran estáticas para los balances de masa, por lo que no se tienen en cuenta términos convectivos o difusivos y sólo se consideran términos fuente para la producción o consumo de los componentes.

El balance de masa para la fase líquida intermedia se presenta en la ecuación (2). La producción de agua, gases permanentes y volátiles se estima mediante tasas de reacción, donde ρ_L^* representa la concentración de la metaplast por volumen de partícula ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{partícula}}$).

$$\frac{\partial \rho_L^*}{\partial t} = k_2 \rho_b^* - k_5 \rho_L^* - k_6 \rho_L^* - k_7 \rho_L^* - k_8 \rho_L^* \quad (2)$$



Para los balances de masa en la fase gas, se consideran los términos difusivos y convectivos únicamente en la dirección axial debido a la orientación preferencial de los poros. El balance de masa para los compuestos volátiles, de los cuales se obtiene el bioaceite mediante su condensación, se muestra en la ecuación (3).

$$\frac{\partial \rho_v^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{eff_v}}{\varepsilon_G} \frac{\partial \rho_v^*}{\partial x} \right) - \frac{\partial (v_g \rho_v^*)}{\partial x} + k_7 \rho_L^* \quad (3)$$

Donde ρ_v^* corresponde a la concentración de los compuestos volátiles por volumen de partícula ($\text{kg}/\text{m}^3_{\text{partícula}}$), D_{eff_v} corresponde a la difusividad efectiva de los volátiles dentro de la partícula, ε_G representa la porosidad de la partícula y v_g corresponde a la velocidad con la que se mueven los compuestos volátiles al interior de la partícula.

2.4 Balance de energía

Este modelo considera transporte difusivo de energía en la dirección radial, y transportes convectivos y difusivos en la dirección axial (ver ecuación (4)). Las conductividades efectivas en las dirección radial y axial ($K_{eff,x}$ y $K_{eff,r}$) fueron tomadas del trabajo de (Okekunle *et al.*, 2011). El transporte convectivo de energía está asociado al movimiento de los componentes en la fase gas: gases permanentes, vapor de agua, volátiles y aerosoles. En la ecuación (4) ρ_g^* y $\rho_{H_2O}^*$ corresponde a la concentración de los gases y el vapor de agua por volumen de partícula (kg/m^3 de partícula) respectivamente, $\bar{C}_p$ corresponde al calor específico promedio de la partícula, C_{p_i} corresponde al calor específico de cada componente de la fase gaseosa. Por su parte $\dot{r}_i'''$ corresponde a la tasa de reacción de cada reacción y ΔH_{R_i} representa el calor de reacción de cada reacción, de acuerdo con lo mostrado en el mecanismo de reacción de la Figura 2.

$$\begin{aligned} \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff,x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{eff,r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial (v_g \rho_g^* C_{p_g} T)}{\partial x} - \frac{\partial (v_g \rho_v^* C_{p_v} T)}{\partial x} \\ & - \frac{\partial (v_g \rho_{H_2O(g)}^* C_{p_{H_2O(g)}} T)}{\partial x} + \sum_{i=1}^n \dot{r}_i''' \Delta H_{R_i} \end{aligned} \quad (4)$$

3. Resultados

El modelo desarrollado permite visualizar los gradientes de temperatura que se presentan al interior de la partícula de biomasa durante su calentamiento, así como calcular los rendimientos finales de los diversos productos como char, gases y volátiles condensables teniendo en cuenta los fenómenos de transporte de masa y energía al interior de la partícula. El modelo permite además evaluar el efecto de algunas propiedades de la partícula y algunas variables de proceso sobre los rendimientos finales, como por ejemplo estudiar el efecto del tamaño de partícula, la humedad inicial, la porosidad, el encogimiento de la partícula, la tasa de calentamiento, la temperatura final y la presión del reactor de pirólisis.



En la Figura 3 se muestra el esquema de discretización empleado para la presentación de los resultados. Tanto para el modelo como para la presentación de los resultados se considera sólo una cuarta parte de la partícula de biomasa aprovechando la simetría de esta.

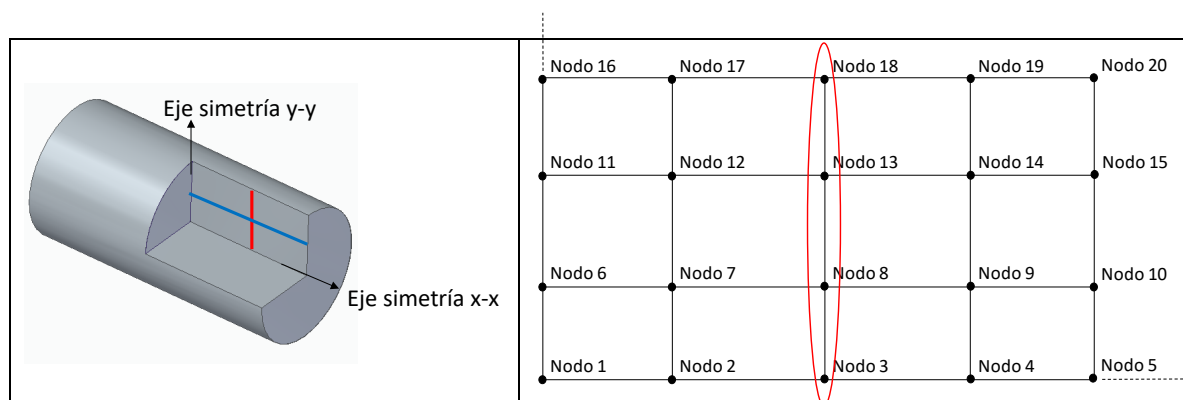
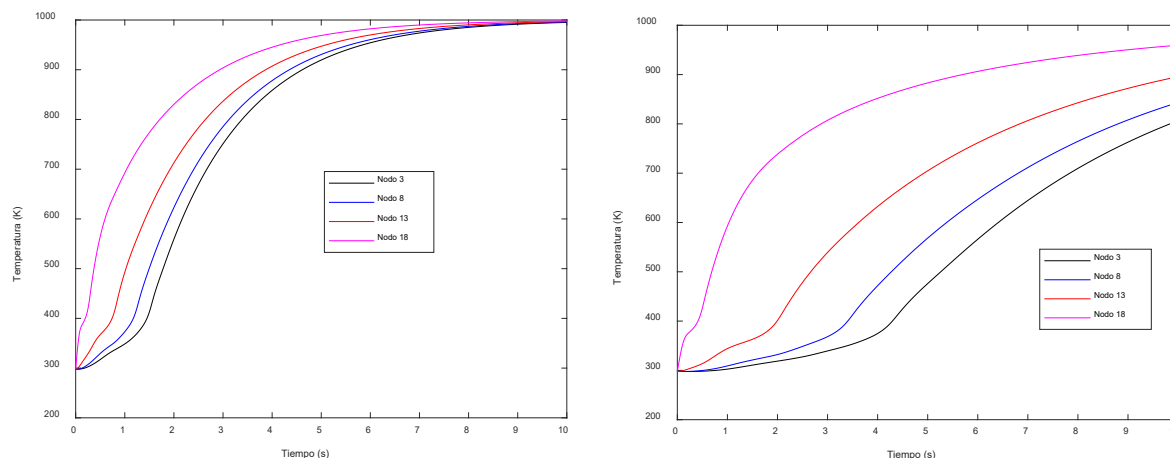


Figura 3. Esquema de discretización de la partícula para la presentación de resultados

En la Figura 4 se presenta el efecto del tamaño de partícula sobre los gradientes de temperatura al interior de esta. Puede observarse que para partículas de 5 mm de diámetro por 10 mm de longitud, los gradientes de temperatura son significativamente más altos, encontrándose diferencias de temperatura superiores a los 300 K incluso después de 7 s de calentamiento. Esto permite comprobar el efecto de la molienda sobre el rendimiento de bioaceite y biochar durante la pirólisis rápida, en la que partículas de mayor tamaño presentan mayores gradientes de temperatura y tienden a producir mayores cantidades de char y un menor rendimiento de bioaceite.



a) Dia.= 5 mm, Long.= 5 mm

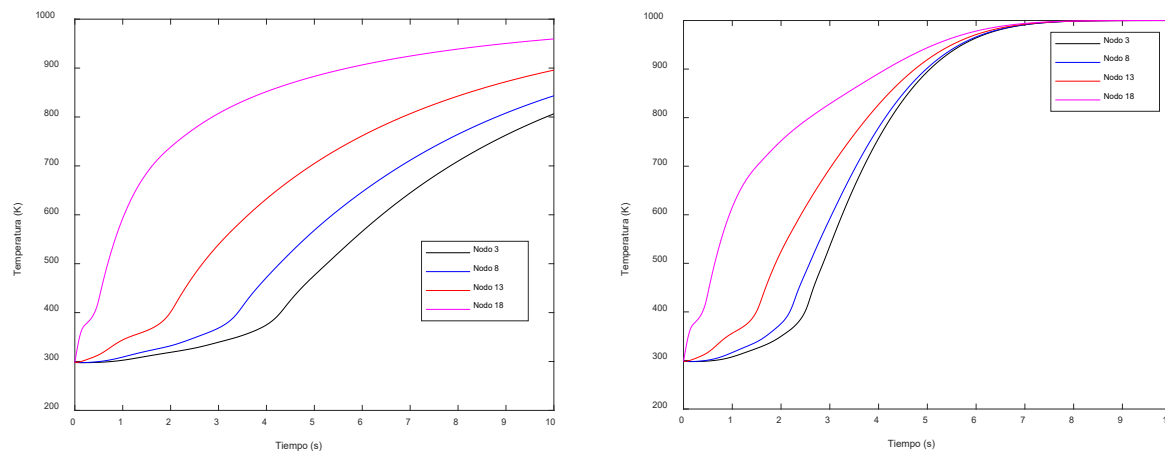
b) Dia.= 5 mm, Long.= 10 mm

Figura 4. Efecto del tamaño de partícula en los gradientes de temperatura

En la Figura 5 se presenta el efecto que tiene el encogimiento de la partícula tanto en la dirección longitudinal como radial sobre los gradientes de temperatura, para la partícula con encogimiento la totalidad de la partícula alcanza temperaturas de 1000 K pasados siete segundos de proceso, mientras que la partícula que no sufre encogimiento sólo alcanza 800 K de temperatura en el centro de la partícula pasado 10 segundos. Los resultados del modelo confirman la importancia de incorporar esta característica de la partícula en el modelamiento de la pirólisis rápida de biomasa



y permite obtener resultados más precisos respecto al calentamiento de las partículas y los rendimientos de bioaceite estimados.



a) Dia.= 5 mm, Long.= 10 mm
(sin encogimiento)

b) Dia.= 5 mm, Long.= 10 mm
(con encogimiento)

Figura 5. Efecto del encogimiento en los gradientes de temperatura

En la Figura 6 se presenta la evolución de la conversión de biomasa para una partícula de 2,5 mm de diámetro por 5 mm de longitud con encogimiento. Se puede apreciar que pasados 2 s la biomasa se descompone por completo transformándose en gases, char y la fase líquida intermedia. Posteriormente esta fase líquida intermedia continúa descomponiéndose para producir los volátiles y aerosoles de los cuales se obtiene el bioaceite tal como se muestra en la Figura 7, donde se observa la evolución de la concentración de char y volátiles a medida que avanza el proceso. Para la partícula analizada se obtienen rendimientos finales de biochar inferiores al 20% y concentraciones de volátiles de ~35%, sin incluir dentro de este rendimiento la concentración de agua.

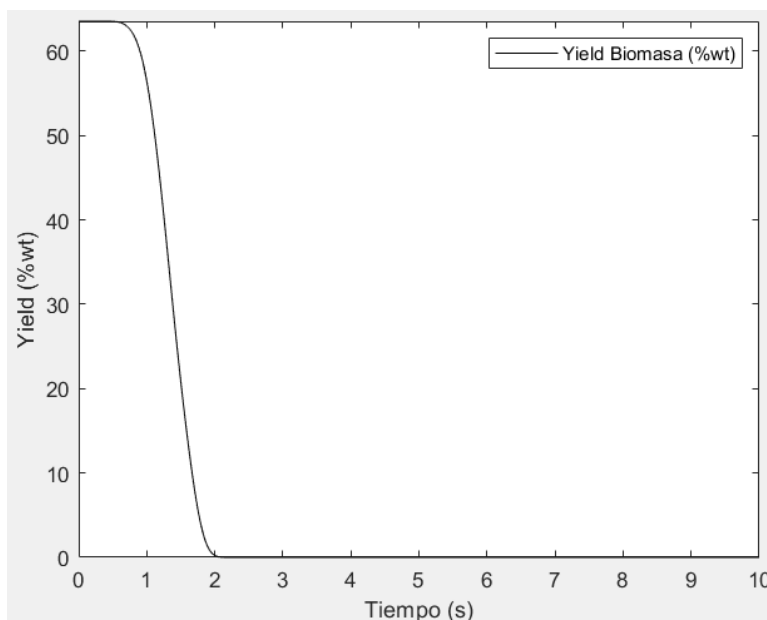


Figura 6. Conversión de biomasa



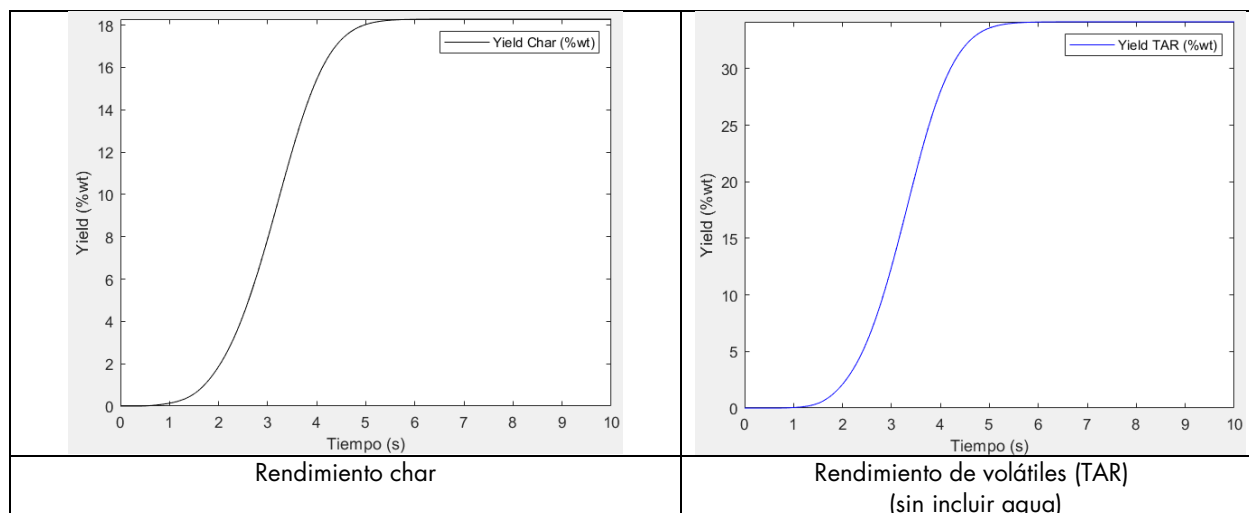


Figura 7. Rendimientos de char y volátiles (sin incluir agua en la fracción de volátiles)

4. Conclusiones

El modelo de partícula desarrollado permite evaluar el efecto de diferentes variables de proceso y características de la partícula sobre el rendimiento de bioaceite y otros productos como el char. El modelo permitió verificar la importancia de considerar el transporte convectivo de especies al interior de la partícula y el comportamiento anisotrópico de la misma con una orientación preferencial de los poros, así como la aparición de la fase líquida intermedia que influye en la tasa a la que aparecen los productos finales como char, gases y volátiles.

Al probar diferentes características de la partícula se encontró que el tamaño y forma de la partícula, así como su encogimiento tienen un efecto importante en los gradientes de temperatura y por tanto en los rendimientos finales de char y volátiles (bioaceite), lo que confirma que estas características deben incorporarse a los modelos actuales de pirólisis de biomasa para mejorar la precisión de sus predicciones.

La rapidez de cómputo del modelo de partícula desarrollado y la posibilidad de evaluar el efecto de diferentes variables de proceso y características de la partícula para partícula con morfología más realista, permiten que el modelo sea empleado como una herramienta útil para la optimización de proceso de pirólisis.

5. Referencias

- Anca-Couce, Andrés, and Nico Zobel. (2012). Numerical Analysis of a Biomass Pyrolysis Particle Model: Solution Method Optimized for the Coupling to Reactor Models. *Fuel*, Vol. 97, pp. 80–88.
- Di Blasi, Colomba. (1994). Numerical Simulation of Cellulose Pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 7, No. 1, pp. 87–98.
- Bridgwater, Tony, S Czernik, and James Diebold. (2008). 3 Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, Vol. 2., pp. 432.



- Chan, Wai Chun R., Marcia Kelbon, and Barbara B. Krieger. (1985). Modelling and Experimental Verification of Physical and Chemical Processes during Pyrolysis of a Large Biomass Particle. *Fuel*, Vol. 64, No. 11, pp. 1505–13.
- Diebold, James P. 1994. A Unified, Global Model for the Pyrolysis of Cellulose. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 7, No. 1, pp. 75–85.
- Fisher, Travis, Mohammad Hajaligol, Bruce Waymack, and Diane Kellogg. (2002). Pyrolysis Behavior and Kinetics of Biomass Derived Materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 62, No. 2, pp. 331–49.
- Haseli, Y., J. A. Van Oijen, and L. P.H. De Goey. (2011). Modeling Biomass Particle Pyrolysis with Temperature-Dependent Heat of Reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 90, No. 2, pp. 140–54.
- Lu, Hong et al. (2010). Effects of Particle Shape and Size on Devolatilization of Biomass Particle. *Fuel*, Vol. 89, No. 5, pp. 1156–68.
- Montoya, Jorge, Brennan Pecha, Farid Chejne, and Manuel Garcia-Perez. (2017). “Single Particle Model for Biomass Pyrolysis with Bubble Formation Dynamics inside the Liquid Intermediate and Its Contribution to Aerosol Formation by Thermal Ejection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 124, pp. 204–18.
- Montoya, Jorge, Brennan Pecha, Farid Chejne Janna, and Manuel Garcia-Perez. (2016). Micro-Explosion of Liquid Intermediates during the Fast Pyrolysis of Sucrose and Organosolv Lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 122, pp. 106–21.
- Okekunle, Pious O, Teeranai Pattanotai, Hirotatsu Watanabe, and Ken Okazaki. (2011). Numerical and Experimental Investigation of Intra-Particle Heat Transfer and Tar Decomposition during Pyrolysis of Wood Biomass. *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol. 6, No. 3, pp. 360–75.
- Pecha, Brennan et al. (2018). Integrated Particle- and Reactor-Scale Simulation of Pine Pyrolysis in a Fluidized Bed. *Energy and Fuels*, Vol. 32, No. 10, pp. 10683–94.
- Sharma, Abhishek et al. (2014). A Phenomenological Model of the Mechanisms of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Processes. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 60, pp. 231–41.

Sobre los autores

- **Mario Sánchez:** Ingeniero Mecánico, Máster en Energía de Universidad de Antioquia. Profesor titular. mario.sanchez@eia.edu.co
- **Juan Carlos Maya:** Ingeniero Químico, Máster en Ingeniería Química, Doctor en Sistemas Energéticos de Universidad Nacional de Colombia. Investigador. jcmaya@unal.edu.co
- **Farid Chejne:** Ingeniero Mecánico, Doctor en Sistemas Energéticos de Universidad Politécnica de Madrid. Profesor titular. fchejne@eia.edu.co
- **Adriana Quinchía:** Ingeniero Químico, Máster en Ingeniería Ambiental, Doctor en Ingeniería de Universidad Pontificia Bolivariana. Profesor titular. adriana.quinchia@eia.edu.co

Los autores agradecen al proyecto “Estrategia para la transformación del sector eléctrico colombiano en el horizonte 2030” financiado por Colciencias a través de la convocatoria 788 - Ecosistema Científico con número de contrato FP44842-210-2018.



Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.

Copyright © 2021 Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería (ACOFI)

