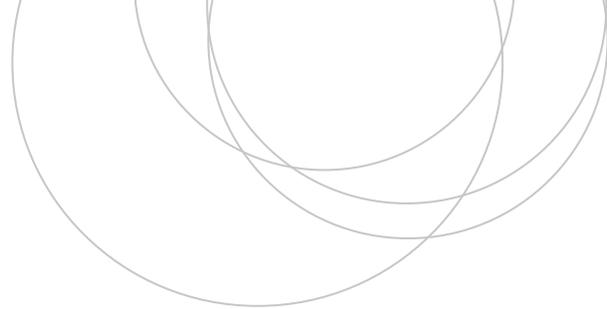




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Ingenieritza Kimikako Gradua / Grado en Ingeniería Química

Modelado Cinético de la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor Spouted Bed Cónico

Egilea/Autor/a:
Jokin Greaves García
Zuzendaria/Director/a:
Jon Álvarez Gordejuela
Gartzen López Zabalbeitia

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. LA BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA	1
1.1.1. La biomasa lignocelulósica	1
1.1.2. Valorización de la biomasa.....	2
1.2. PIRÓLISIS DE LA BIOMASA	2
1.2.1. Pirólisis rápida.....	3
1.2.2. Tecnologías de la pirólisis rápida.....	4
1.2.2.1. Lecho fluidizado	4
1.2.2.2. Reactor ablativo	4
1.2.2.3. Pirólisis a vacío.....	4
1.2.2.4. Reactor de accionamiento mecánico	5
1.3. REACTOR DE SPOUTED BED CÓNICO	5
1.3.1. Reactor Spouted Bed	5
1.4. MODELADO CINÉTICO DE LA BIOMASA	7
1.1.1. Modelos globales de una etapa.....	8
1.1.2. Modelos globales de varias etapas	9
2. OBJETIVOS	10
3. EXPERIMENTAL.....	11
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.....	11
3.1.1. Propiedades físicas	11
3.1.2. Propiedades químicas	11
3.1.3. Propiedades energéticas	12
3.1. PLANTA PILOTO DE LA PIRÓLISIS	12
3.2.1. Reactor de la pirólisis	13
3.2.1. Sistema de limpieza de la corriente gaseosa	14
3.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS.....	14
3.3.1. Cromatografía de gases	15
3.3.2. Micro-cromatografía de gases	16
3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN	17
3.5. MODELO CINÉTICO PROPUESTO.....	18
4. RESULTADOS	22

4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DEL GAS	22
4.1.1. Rendimientos finales de las fracciones	23
4.1.2.Evolución de las fracciones de productos con el tiempo.....	24
4.1.2.1 Formación de gas	24
4.1.2.2 formación de Bio-oil.....	27
4.2. RESULTADOS DEL MODELO.....	29
5. CONCLUSIONES.....	33
6. NOMENCLATURA.....	34
6.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	34
6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS	34
6.3. ALFABETO GRIEGO.....	34
7. BIBLIOGRAFÍA	35
8. ANEXO I	39

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA

La creciente preocupación por el cambio climático y la concienciación de que el petróleo es una fuente energética agotable, hacen cada vez más evidente la necesidad de llevar a cabo una transición hacia un esquema energético sostenible, basado en el aprovechamiento de distintas fuentes energéticas alternativas. En este escenario, la biomasa y los residuos de la sociedad de consumo emergen como materias primas complementarias a los recursos fósiles (petróleo, carbón y gas natural), para la obtención de combustibles y productos químicos.

Mientras que la electricidad y el calor pueden ser proporcionados por diferentes tipos de energías renovables, tales como la eólica, solar, geotérmica o marina, la biomasa es seguramente una de las alternativas más prometedoras para la producción de compuestos químicos y de combustibles para el transporte, al tratarse del único material rico en carbono disponible aparte de las fuentes fósiles. Es por ello, que una explotación de biomasa bien gestionada, al ser una materia prima renovable que puede valorizarse sin emisiones netas de CO₂, puede ser una herramienta eficaz para atenuar los efectos del cambio climático.

A continuación se muestran las principales ventajas del uso de la biomasa como fuente energética

-Abundancia: la disponibilidad de la biomasa es mundial

-Desarrollo económico y sostenible en áreas rurales donde la accesibilidad a fuentes energéticas convencionales es más limitada

-Beneficios medioambientales al disminuirse la emisión de gases de efecto invernadero: la emisión de CO₂ es neutra ya que el CO₂ liberado forma parte del ciclo natural en el ciclo vegetal, ya que es el que absorben y liberan las plantas continuamente para su crecimiento y supervivencia. Asimismo se disminuyen las emisiones de otros compuestos como los orgánicos volátiles (COVs) y NO_x.

-Única fuente renovable con una fuente de carbón fijo, que se pueden convertir en sólido, líquido o gas, además de en calor y energía. (Prakash y cols., 2008).

1.1.1. La biomasa lignocelulósica

Entre los diferentes tipos de biomasa existentes en la naturaleza, la biomasa lignocelulósica ha sido identificada como una de las fuentes más prometedoras para reducir la dependencia de los combustibles fósiles (Ng y cols., 2012). Este tipo de biomasa puede ser suministrada bien como un cultivo o como residuo. Grandes cantidades de biomasa lignocelulósica se producen a través de cultivos de especies de plantas perennes, o de cultivos leñosos rotacionales de corta duración. Otras fuentes de la biomasa lignocelulósica son desechos y residuos, tales como la paja en la agricultura, los residuos forestales (ramas, troncos de árboles, etc.) o bien los residuos de la industria papelera (lejías negras, etc.) o de la maderera (maderas tratadas, serrín, etc.).

La fracción estructurada de la biomasa lignocelulósica está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa (un polímero cristalino de glucosa) y la hemicelulosa (un complejo polímero amorfo, cuyo monómero mayoritario es la xilosa) constituyen entre el 60 y el 90 % de la biomasa terrestre. La lignina (constituida por poliaromáticos oxigenados, mayormente fenólicos) es el tercer componente mayoritario y es esencialmente el aglutinante que proporciona rigidez a la estructura de la planta. Otros componentes minoritarios de la biomasa lignocelulósica son los triglicéridos, terpenos, ceras, pigmentos, resinas y ciertos elementos de naturaleza inorgánica (Si, Na, K, Ca...)

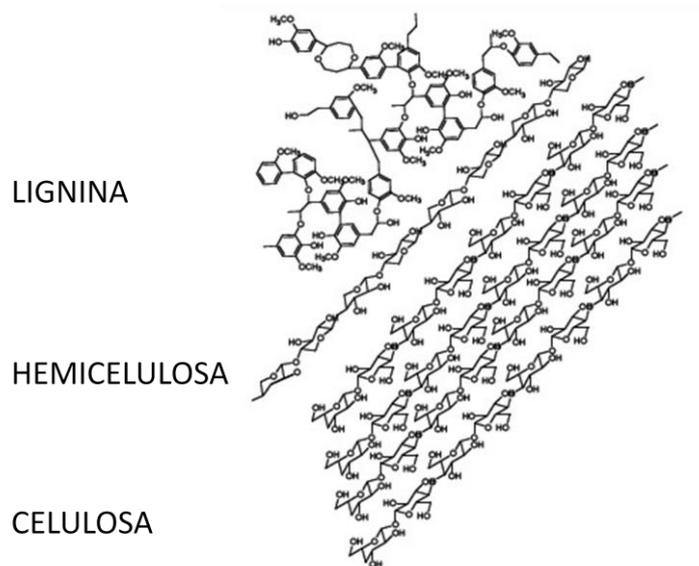


Figura 1. Estructuras de la celulosa, hemicelulosa y lignina

1.1.2. Valorización de la biomasa

La transformación de la biomasa ha dado lugar al concepto de “Bio-refinería”, la cual se ha definido como una instalación que integra procesos de conversión y equipos para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa.

Los procesos tecnológicos implantados en una bio-refinería tienen como objetivo, despolimerizar y desoxigenar los componentes principales de la biomasa. Simplificando en gran medida el esquema, la bio-refinería se fundamenta en la obtención de tres productos intermedios clave para la generación de combustibles y materias primas de síntesis obtenidos convencionalmente a partir del petróleo: i) gas de síntesis (mediante la gasificación); ii) alcoholes (hidrólisis-fermentación) y; iii) bio-oil (pirólisis rápida). Menon y Rao (2012) y Sanders y cols. (2012) dan una visión de las perspectivas de los procesos de la bio-refinería. Dentro de este Trabajo Fin de Grado se prestará atención exclusivamente a la obtención de bio-oil a través de la pirólisis de biomasa.

1.2. PIRÓLISIS DE BIOMASA

La biomasa se puede tratar de muchas maneras para producir gases, líquidos o sólidos, pero una de las tecnologías que industrialmente tiene mejores perspectivas es la

pirólisis, ya que las condiciones de este proceso pueden optimizarse para maximizar los rendimientos de gases, líquidos o sólidos.

La pirólisis es una descomposición térmica que ocurre en ausencia de oxígeno. Existen diferentes tipos de pirólisis, siendo las más relevantes la pirólisis Flash, la rápida y la lenta. Cada una de ellas tiene diferentes condiciones en el proceso, lo cual favorece la obtención de distintos rendimientos de las tres fracciones (gas, líquido y sólido). Los productos que se generan en la descomposición de la biomasa son gases condensables y no condensables y un residuo carbonoso como char. Cuando los vapores se han enfriado, se obtiene un líquido viscoso. El rendimiento de cada fracción depende de la materia prima, temperatura, presión y tamaño de la partícula de biomasa utilizada. En la Tabla 1 se muestran las principales condiciones de operación y el rendimiento aproximado de cada una de las fracciones obtenidas en los distintos tipos de pirólisis de biomasa lignocelulósica.

Tabla 1. Diferentes tipos de pirólisis y sus rendimientos

Tipo	Condiciones	Líquido (% masa)	Sólido (% masa)	Gas (% masa)
Flash/Rápida	≈ 500 °C, bajos tiempos de residencia de vapores (< 1 s)	75	13	12
Lenta	≈ 500 °C, altos tiempos de residencia de vapores (10-30 s)	40	35	25
Torrefacción lenta	≈ 290 °C, elevados tiempos de residencia de vapores (30 min)	-	82	18

1.2.1. Pirólisis rápida

La pirólisis rápida es uno de los procesos más energéticamente eficientes y el de menor coste para la obtención de combustibles líquidos a partir de biomasa. El principal objetivo de la pirólisis rápida de la biomasa es obtener máximo rendimiento de la fracción líquida, también conocida como bio-oil y que tiene interés como combustible y materia prima, mientras que el gas y el char que se obtienen suelen ser utilizados para satisfacer el requerimiento energético del propio proceso de la pirólisis (Bridgwater, 1999). El gas generado también puede ser recirculado para reducir las necesidades de agente fluidizante. Asimismo, el char también puede ser un material valioso para la producción de carbones activos, con buenas propiedades de adsorción para eliminar efluentes gaseosos y líquidos contaminados (Ioannidou y Zabaniotou, 2007; Cotoruelo y cols., 2012a). Estos materiales de carbono porosos también juegan un papel significativo en nuevas aplicaciones, tales como soporte catalíticos, baterías de electrodos, condensadores y almacenamiento de gases (Zazo y cols., 2009; Bedia y cols., 2011; de Pedro y cols., 2011).

El bio-oil es un líquido marrón, polar e hidrofílico, que está constituido por los productos de la despolimerización y fragmentación de celulosa, hemicelulosa y lignina. La rápida separación y enfriamiento de estos productos intermedios y su reactividad, dan al bio-oil un carácter inestable. El rendimiento de bio-oil en la pirólisis rápida de biomasa se sitúa en un intervalo del 60-80 % en peso de materia seca (Butler y cols., 2011), y para maximizarlo es necesario operar a temperaturas intermedias (450-550 °C), con alta velocidad de calentamiento (10^3 - 10^4 K s⁻¹) y corto tiempo de residencia de los productos volátiles (<1 s), que son rápidamente enfriados al abandonar el reactor. La

presión utilizada es la atmosférica, aunque puede realizarse a vacío, para facilitar la condensación del bio-oil y reducir el requerimiento de N_2 (García-Pérez y cols., 2007, Amutio y cols., 2012a,b). Aunque la composición del bio-oil depende de la naturaleza de la biomasa, esto no supone una limitación para considerar a la pirólisis un proceso de interés universal, lo que resulta relevante para su implantación en aras de la autosuficiencia energética de áreas rurales en países en vías de desarrollo. Es bastante común un secado previo de la biomasa, aunque es aceptable hasta un contenido del 15 %. Un requisito para la pirólisis rápida es que la densidad de flujo de calor sea superior a 50 W cm^{-2} .

1.2.2. Tecnologías de la pirólisis rápida

1.2.2.1. Lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado burbujeante son la tecnología más desarrollada con arena como sólido coadyuvante de la fluidización y para mantener la inercia térmica requerida en este proceso endotérmico. Tienen una reducida segregación y una buena transmisión de calor entre fases (DeSisto y cols., 2010), debido a la elevada velocidad del gas y a la reducida relación altura/diámetro del lecho. Requieren una rápida y eficaz separación del char, ya que su presencia puede actuar como catalizador de las reacciones de craqueo de los vapores producidos y cuya separación suele conseguirse por eyección y por arrastre. El elevado caudal de gases inertes empleados requeridas para una óptima fluidización deriva en unas presiones parciales muy bajas para los vapores condensables y por ende, es necesario diseñar intercambiadores de calor y sistemas de recogida de líquidos eficientes. Asimismo, utilizando altos caudales de gases inertes, aumenta las dimensiones de las plantas (piloto), y por consiguiente, los costes del proceso.

1.2.2.2. Reactor ablativo

El reactor ablativo difiere en el mecanismo de aporte de calor a las partículas de biomasa, que es por contacto con una pared caliente, y la velocidad de pirólisis está limitada por la transmisión de calor en el interior de la partícula, en la que se desplaza hacia el centro un frente de pirólisis. La velocidad de pirólisis se aumenta reduciendo el tamaño de partícula y favoreciendo la presión en el contacto de éstas con la pared del reactor, lo cual se realiza mediante una fuerza bien mecánica o centrífuga (Peacocke y cols., 1994), favorecida por la disposición de cono rotatorio. Este tipo de reactor se desarrolló para reducir las necesidades de agente fluidizante, lo que reduce los costes del proceso de pirólisis.

1.2.2.3. Pirólisis a vacío

La pirólisis a vacío se considera como un método de pirólisis rápida, por el reducido tiempo de residencia de los volátiles, aunque la desvolatilización es lenta y requiere un elevado tiempo de residencia de las partículas de biomasa en el reactor, que es una cinta transportadora.

A pesar de que el proceso es complejo y requiere altos costos para la generación del vacío, la pirólisis a vacío puede procesar partículas de tamaño superior que la mayoría de reactores de pirólisis rápida y además se reducen considerablemente las necesidades

de agente fluidizante, lo que implica un ahorro energético y se facilita la condensación de los productos de reacción (García-Pérez y cols., 2002a,b).

1.2.2.4. Reactor de accionamiento mecánico

El reactor de tornillo (Ingram y cols., 2008) no requiere gas portador, lo que simplifica el diseño y la separación de productos, aunque tiene los inconvenientes asociados al coste energético del accionamiento mecánico. El calentamiento puede llevarse bien con la arena recirculada, con materiales portadores de calor como acero o bolas de cerámica, o bien por calentamiento externo. Los tiempos de residencia de los vapores pueden variar entre 5 y 30 s, dependiendo del diseño y las dimensiones del reactor (Bridgwater, 2012).

1.3. REACTOR DE SPOUTED BED CÓNICO

Un reactor SpoutedBed es un dispositivo para contacto de fluidos y granulados sólidos. En estos reactores, un chorro de fluido ingresa a un recipiente cilíndrico o cónico que contiene los sólidos a lo largo de su eje vertical. Bajo las condiciones adecuadas, el chorro penetra en el lecho de partículas (denominado spout) creando una zona de salida central, una fuente arriba, el pico y una fuente que rodea el pico. La recirculación de partículas entre el pico y el anillo es una de las características más importantes del SpoutedBed. Los SpoutedBed son comúnmente consideradas como exclusivamente de uso para procesos que involucran partículas gruesas (de 1mm y superior) (Olazar y cols; 2003).

En la siguiente figura se puede observar el esquema del reactor SpoutedBed

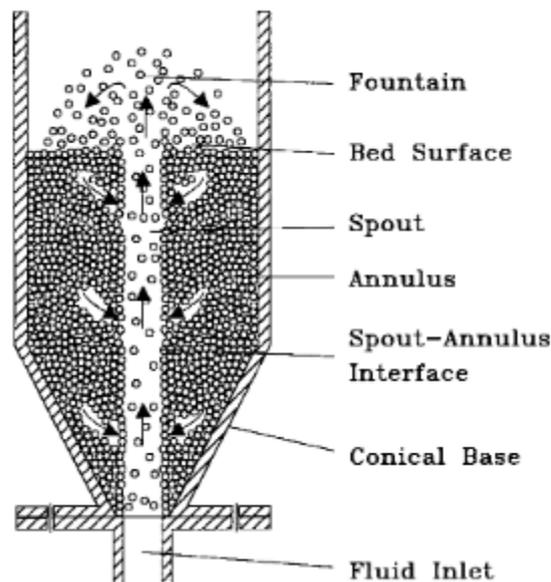


Figura 2. Diagrama Spouted Bed

1.3.1. Spouted Bed Cónico

Las ventajas del reactor de spoutedbed cónico (CSBR) en particular para el manejo de sólidos de texturas irregulares o adherentes son en gran medida características de los

spoutedbeds convencionales (cilíndrico con una base cónica) y son potenciadas por la geometría exclusivamente cónica del reactor: sencillez de construcción y diseño, pequeña pérdida de carga, contacto vigoroso entre partículas, elevada velocidad de transmisión de calor y de materia entre fases, versatilidad en el flujo de gas, reducido tiempo de residencia del gas, reducida segregación y facilidad para la operación en régimen continuo para el sólido.

En la Figura 3 se muestra la evolución del movimiento del sólido y de la pérdida de carga al aumentar la velocidad de gas. Como se muestra en la gráfica de pérdida de carga, los regímenes de spoutedbed y spoutedbed diluido corresponden a una operación estable, con una pérdida de carga del lecho característica. Entre ambos regímenes, se opera en un régimen de transición.

En el lecho pueden distinguirse tres zonas en las que el contacto gas-sólido tiene características diferenciadas:

- Zona del *spout*, o zona central, de flujo del sólido ascendente. Tiene una baja densidad de partículas (elevada porosidad) y se extiende desde la entrada del gas hasta la superficie del lecho, en la que las partículas son proyectadas.
- Zona anular, que rodea a la zona del *spout* y en la que el flujo del sólido es descendente, de forma similar a un lecho móvil, con una permeabilidad del sólido con la zona del *spout*, en la que se está incorporando transversalmente.
- Zona de la fuente, sobre las dos zonas anteriores, en la que las partículas, que acceden con una trayectoria vertical, cambian su trayectoria para incorporarse a la zona anular. La similitud con un surtidor de esta zona es de la que deriva el nombre de este régimen de contacto. En esta zona pueden distinguirse dos regiones: i) una central, de descenso del sólido y, ii) una región periférica, en la que las partículas circulan hacia la pared del reactor y caen hacia la zona anular.

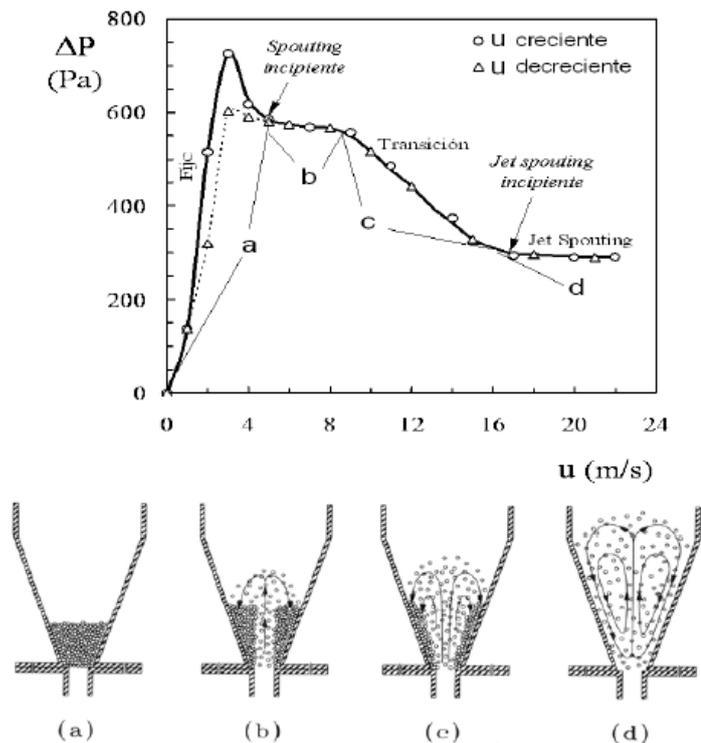


Figura 3. Evolución de la pérdida de carga y del movimiento de las partículas al aumentar la velocidad del gas en un spoutedbed cónico (Olazar y cols., 1992).

1.4. MODELADO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA

El progreso y la optimización de la tecnología de pirólisis rápida de biomasa a gran escala requieren el establecimiento de un modelo que describa adecuadamente el proceso (Metler y cols., 2012).

La pirólisis de la biomasa involucra numerosas reacciones extremadamente complejas en las que se forman una gran cantidad de productos intermedios y finales. Idear un mecanismo cinético para modelar la pirólisis de la biomasa es extremadamente difícil, por lo tanto, los modelos de pirólisis se desarrollan sobre la base de cinética visible. El modelado cinético de la pirólisis es el camino para que los investigadores propongan diferentes reacciones y esquemas en diferentes tiempos. A día de hoy es muy difícil desarrollar un modelo cinético preciso por todos los parámetros que hay que tener en cuenta. El enfoque global que se le puede dar a la pirólisis de la biomasa es el siguiente: biomasa virgen como materia prima y gas, bio-oil y char como productos finales (Prakash y cols, 2008).

Varios estudios de modelado se han llevado a cabo en la bibliografía que se puede clasificar en estudios a escala molecular, de partículas y de reactor, siendo los dos primeros enfocados en obtener conocimientos fundamentales sobre los mecanismos de reacción y el último dirigidos al de aumento de escala del propio reactor. Sin embargo, el desarrollo de un modelo integral que combina el mecanismo cinético con la transferencia de masa y de calor intra y extraparticular, así como los fenómenos de transporte e hidrodinámicos a escala del reactor presenta una gran dificultad. Uno de los aspectos más problemáticos para la validación experimental de estos modelos es la

utilización de datos cinéticos determinados en condiciones de reacción los cuales suelen estar lejos de los de pirólisis rápida real. Por lo tanto, la mayoría de los modelos desarrollados para describir el proceso de pirólisis rápida de biomasa utilizan los datos cinéticos obtenidos en dispositivos termogravimétricos. La limitación en el contacto gas-sólido y las bajas velocidades de calentamiento de las termobalanzas, órdenes de magnitud más bajas que las requeridas para la degradación de la biomasa durante el tiempo de calentamiento, llevan a grandes diferencias en la conversión de biomasa obtenida en comparación reactores de pirólisis rápidos.

Otra clasificación para los modelos propuestos divide los estudios cinéticos en dos grupos: i) Los que estudian la pirólisis en una etapa, obteniendo los parámetros cinéticos para el proceso global y ii) Los que estudian las pirólisis en varias etapas, identificando la degradación de pseudocomponentes (hemicelulosa, celulosa y lignina en lo referente a la biomasa lignocelulósica). Se tienen en cuenta las reacciones de desvolatilización, aunque en algunas ocasiones también las reacciones de formación de char y reacciones secundarias de craqueo que dan lugar a más gases. En los modelos cinéticos planteados, los parámetros cinéticos tienen una dependencia con la temperatura como Arrhenius, con un factor que indica la dependencia de la velocidad con respecto a la fracción másica del compuesto (Di Blasi, 2008).

1.4.1. Modelos globales de una etapa

Los modelos globales de una etapa fueron utilizados durante las etapas iniciales de la modelización del proceso de pirolisis como una reacción de primer orden de un solo paso. En estos modelos se descompone el combustible orgánico en volátiles y char o coque, con un rendimiento fijo de char.



Los modelos globales de un paso no representan el verdadero situación, por lo tanto, su uso es escasamente encontrado en la bibliografía.

Modelo de reacción en competencia

Modelos en competencia: el modelo de reacción en competencia es el modelo más clásico para biomazas como las maderas. En el modelo forman parte reacciones secundarias agrupadas con primarias, aunque solo se tiene en cuenta los productos finales formados como el gas, el bio-oil y el char. Su uso ha sido restringido a la determinación de los datos cinéticos de las reacciones primarias.

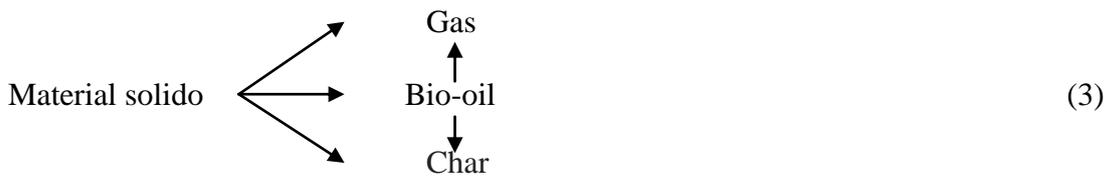


Este modelo es empírico y se ha mantenido lo más sencillo posible. Como no había medios para medir reacciones secundarias, las reacciones de craqueo son agrupadas en las reacciones primarias.

1.4.2. Modelos globales de varias etapas

Modelo de reacción con craqueo secundario

Modelos con craqueo secundario: los procesos de pirólisis de biomasa se describen normalmente a través de una etapa primaria y otra secundaria. En este modelo se añade el craqueo y la re-polimerización del líquido. El bio-oil se descompone en gases más ligeros y se polimeriza en coque en reacciones exotérmica.



En este modelo se asume que las reacciones primarias son adecuadamente representadas como primer orden y que tiene una dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius. Las reacciones secundarias se asumen que solo ocurren en la fase de gas/vapor dentro de los poros de la matriz sólida y sus tasas son proporcionales a la concentración de vapores del alquitrán aunque también han incluido las reacciones de deshidratación junto con el craqueo del líquido a la reacción del modelo. Este esquema ha sido seguido recientemente para la pirólisis de la madera (Jense y cols, 2000).

2. OBJETIVOS

La biomasa de origen vegetal (fundamentalmente la biomasa lignocelulósica) es, junto con el carbón y el gas natural, una fuente alternativa al petróleo para obtener combustibles de automoción y materias primas de la actual industria petroquímica, aunque la biomasa está recibiendo una atención preferente al tratarse de una fuente renovable y a que su valorización tiene una reducida incidencia sobre la emisión neta de CO₂, contribuyendo a mitigar el efecto invernadero, con el correspondiente ahorro en las cuotas económicas de emisión.

Entre las diferentes rutas existentes para la valorización de la biomasa, la pirolisis rápida ofrece grandes ventajas, ya que además de ser respetuosa con el medio ambiente y energéticamente eficiente, ofrece la posibilidad de valorizar de forma integral las diferentes fracciones de productos y, lo que es importante, puede realizarse de forma deslocalizada (con sencillos equipamientos). Para la pirolisis rápida de biomasa, el reactor de spoutedbed cónico tiene unas buenas perspectivas de implantación industrial, atendiendo a la sencillez de su diseño y a las ventajas respecto al reactor de lecho fluidizado, permitiendo la valorización en régimen continuo de materiales de textura irregular como las biomásas lignocelulósicas y en condiciones de operación (tiempo de residencia de volátiles y segregación reducidos) que son especialmente adecuadas para alcanzar un elevado rendimiento de producto líquido (bio-oil). Asimismo, se obtiene un gas y un char como sub-productos, con propiedades bien delimitadas y adecuadas para ser posteriormente valorizados.

El progreso y la optimización de la tecnología de pirólisis rápida de biomasa a gran escala requieren el establecimiento de un modelo que describa adecuadamente el proceso. Por ello, el principal objetivo de este Trabajo Fin de Grado es contribuir al desarrollo del conocimiento del proceso de pirolisis rápida de biomasa en el reactor de spoutedbed cónico mediante el desarrollo de un modelo cinético que contempla no solo el efecto de la temperatura sobre los rendimientos de las fracciones de productos (gas, bio-oil y char), sino también la influencia del tiempo de residencia de los volátiles sobre dichas fracciones. Este modelo propone un esquema de reacción donde la biomasa se descompone en las fracciones de productos antes especificadas, considerando además una reacción de craqueo secundaria del bio-oil posterior para producir una mayor proporción de gases. El modelo se basa en balances de materia no estacionarios de los productos volátiles y sólidos, es decir, gases no condensables y bio-oil, y biomasa y char, respectivamente.

Los parámetros del modelo se han determinado ajustando los resultados experimentales obtenidos en un amplio trabajo experimental realizado en una planta de laboratorio que dispone de la tecnología de spoutedbed cónico. De este modo, los experimentos de pirolisis se han llevado a cabo de forma discontinua a tres temperaturas diferentes (450, 500 y 550°C) y con diferentes caudales de gas (2, 6 y 11 L/min).

3. EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACION DE LA BIOMASA

La biomasa que ha sido utilizada en la experimentación es serrín de madera de pino, la cual proviene de la industria maderera. El tamaño de la partícula está en el intervalo de 1-2 mm, para evitar posibles problemas difusionales. La caracterización se realiza analizando las propiedades físicas, químicas y energéticas.

3.1.1. Propiedades físicas

Las propiedades físicas analizadas son las siguientes: humedad, densidad y densidad del lecho aflojado del serrín.

El serrín llega con una humedad de alrededor del 70-80% en base seca y se deja secar en el laboratorio hasta que la humedad se reduce aproximadamente hasta el 15 %. La humedad del serrín se ha medido mediante un analizador de humedad Mettler Toledo HR73 HalogenMoistureAnalyzer. La densidad se determina, tras secar el serrín, midiendo la masa de un determinado volumen. El volumen se ha determinado por medida con calibre, suponiendo geometría uniforme cúbica. Se ha obtenido un resultado de 525 kg m^{-3} , similar a los obtenidos por Wang y cols. (2005) y Westerhof y cols. (2010). La densidad de lecho aflojado se define como el cociente entre la masa y el volumen ocupado en un empaquetamiento no forzado. El resultado obtenido es de 195 kg m^{-3} .

3.1.2. Propiedades químicas

Las propiedades químicas del serrín utilizado se han determinado realizando el análisis elemental e inmediato. Para la realización del análisis elemental, se ha utilizado un analizador LECOCHN-932 y VTF-900 dotado de un introductor de muestras automático con capacidad para 50 muestras. Tal y como se observa en la Tabla 2, la cantidad de nitrógeno en la biomasa es prácticamente despreciable, por lo que su fórmula empírica es $\text{CH}_{1.47}\text{O}_{0.67}$.

Por otra parte, se ha determinado el contenido en material volátil, carbono fijo y cenizas mediante una termobalanza TGA Q500IR de TA Instruments. En primer lugar, se calienta la muestra en atmósfera inerte hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y esta pérdida de masa es atribuida a la materia volátil. Después se introduce aire, lo que produce la combustión del carbono fijo y la cantidad remanente son las cenizas. Los resultados del análisis inmediato se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades químicas de la biomasa.

Análisis elemental (% masa)	
Carbono	49.33
Hidrógeno	6.06
Nitrógeno	0.04
Oxígeno	44.57
Análisis inmediato (% masa)	
Materia volátil	81
Carbono fijo	18.5
Cenizas	0.5

3.1.3. Propiedades energéticas

La potencia calorífica inferior se ha medido con una bomba calorimétrica isoperibólica Parr 1356. En este caso, no se puede formar una pastilla sino que se coloca la muestra en una cápsula estándar y posteriormente se resta el valor de la potencia calorífica de dicho soporte. El valor obtenido es de 19.8 MJ kg^{-1} .

3.2. PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS

A continuación, en la Figura 4, se muestra la planta piloto empleada para llevar a cabo los ensayos experimentales de la pirólisis rápida de biomasa. El esquema general de la planta de pirólisis corresponde a un diseño original realizado en base a la experiencia previa obtenida en estudios fluidodinámicos en frío (Olazar y cols., 1992; 1993 a,b; 1994 a,b) y en estudios previos en otra planta anterior que fue diseñada originalmente para la pirólisis de los mismos materiales en discontinuo (Aguado, 1999).

La planta está provista de un reactor de spoutedbed cónico. Se ha demostrado que esta tecnología opera de forma satisfactoria y logra altos rendimientos de bio-oil en la pirólisis rápida de diferentes tipos de biomásas como serrín de pino (Amutio y cols., 2012), residuos agro-forestales (Amutio y cols., 2013), cáscara de arroz (Alvarez y cols., 2014) o de naranja (Alvarez y cols., 2018).

La planta piloto está dividida en los siguientes componentes: i) sistema de alimentación del sólido; ii) sistema de mezclado y alimentación de gases (reactantes o inertes); iii) precalentador de gases; iv) reactor de pirólisis; v) sistema de eliminación de finos de la corriente gaseosa; vi) sistema de condensación y filtrado; vii) sistema de análisis de los gases producidos; viii) sistema de control remoto.

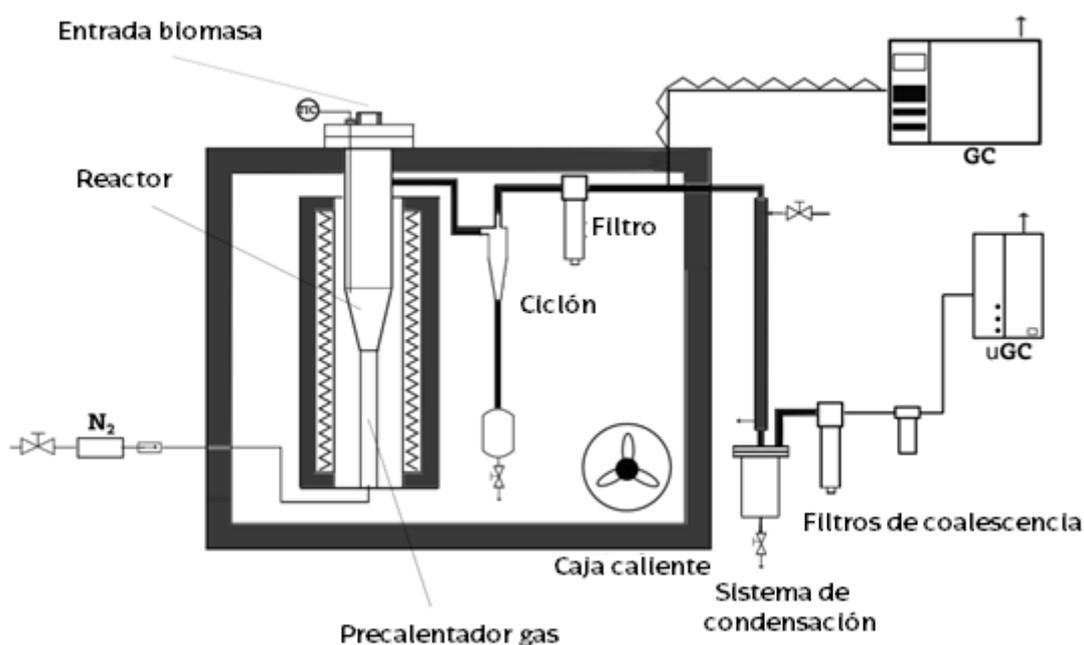


Figura 4. Esquema de la planta piloto para la pirólisis en continuo de biomasa.

3.2.1. Reactor spoutedbed cónico

El reactor de pirólisis está dividido en las siguientes partes: un SpoutedBed Cónico de 3L de capacidad y de geometría cónica en la parte inferior y con una sección cilíndrica en la parte superior (Figura 5). Este reactor además está equipado con un tubo interno central no poroso que aumenta la estabilidad del lecho, reduce el caudal necesario de agente fluidizante y facilita la circulación del sólido, mejorando así el rango de aplicabilidad del régimen de *spout*. Las dimensiones del reactor son las siguientes: altura del reactor es 34 cm, la altura de la sección cónica es 20.05 cm, ángulo de la zona cónica 28°, diámetro de la sección cilíndrica es de 12.3 cm, el diámetro de la base es de 2 cm y el diámetro de la entrada de gas es de 1 cm. El tubo interno tiene una altura total de 8.5 cm y un diámetro de 1 cm. Con estas dimensiones y con el tubo interno central seleccionado se garantiza la estabilidad del lecho en las condiciones del proceso con una gran versatilidad, las cuales se han establecido a partir de una serie de investigaciones sobre fluidodinámica en los spoutedbed cónicos, (Olazar y cols., 1992).

Tal y como se muestra en la Figura 5, la tapa del reactor cuenta con una entrada de 1.5 pulgadas de diámetro, la cual sirve para alimentar la biomasa o retirar sólidos del lecho una vez concluida la reacción. También dispone de una salida lateral, la cual permite retirar el residuo sólido que se genera en la pirólisis cuando se opera en régimen continuo. No obstante, para los experimentos en discontinuo está salida se cierra con una válvula y evitar así la pérdida de material en el interior del reactor..

El reactor está instalado en el interior de un horno con una carcasa de acero inoxidable 316 que dispone un relleno de fibra cerámica. El horno, de 3000 W, permite alcanzar hasta 750 °C. El relleno de fibra cerámica lleva embebido un hilo de Kanthal y Nikrothal (aleaciones para resistencias eléctricas que soportan temperaturas de hasta 1425 °C). La fibra cerámica está constituida por una mezcla de aluminosilicato vítreo y SiO₂ que puede operar por encima de las especificaciones del reactor. Se han situado dos termopares en el interior del reactor; el primero controla la temperatura del lecho, y el otro mide la temperatura en la parte superior del reactor.

Además, el reactor cuenta con medidores de presión absoluta y diferencial, con el fin de conocer la presión y la pérdida de carga del lecho. Resulta especialmente útil detectar un aumento de la pérdida de carga por la obturación de los filtros, que indica el momento adecuado para su sustitución.

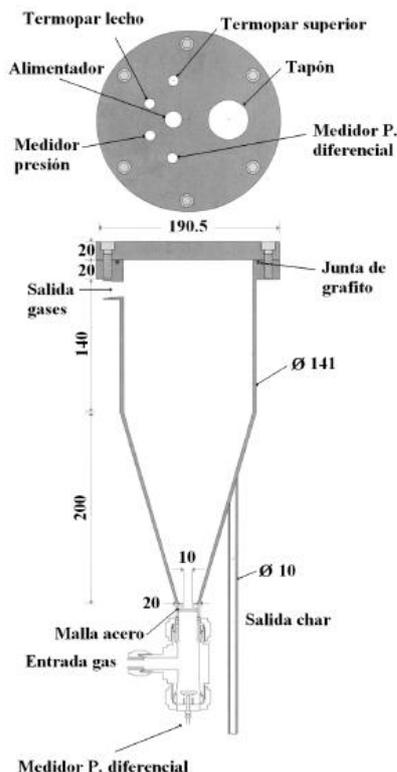


Figura 5. Esquema del reactor y sus principales dimensiones (en mm).

3.2.2. Sistema de limpieza de la corriente gaseosa

Los productos volátiles abandonan el reactor a través de una línea que se encamina al sistema de condensación. Sin embargo, aunque el char tiende a mantener la forma de la biomasa inicial, es un material frágil y a causa de la atrición, se forma una fracción de finos que es arrastrada por la corriente gaseosa. Para eliminar estos finos se ha dispuesto de un ciclón de alta eficacia, que retiene la práctica totalidad del sólido arrastrado. A continuación, se ha colocado un filtro de acero sinterizado de 25 μm de luz, con el objetivo de evitar que ninguna partícula sólida pase al sistema de análisis en línea.

El ciclón y el filtro han de mantenerse a elevada temperatura, con el fin de evitar la condensación de los productos más pesados de la pirólisis, por lo que se han situado en el interior de un horno de convección forzada. Este horno es una caja de acero inoxidable de dimensiones de 600x400x200 mm, en la que se mantiene una temperatura de 300°C mediante un ventilador centrífugo que origina una convección forzada. El sistema calefactor está constituido por una pieza de acero con múltiples cartuchos calefactores de 125 W cada uno.

La planta también dispone de un sistema de condensación de la fracción líquida, aunque en estos experimentos no se ha recolectado esta fracción y por lo tanto no ha sido necesario su empleo.

3.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

La corriente gaseosa diluida en N_2 que abandona el reactor de pirólisis ha sido analizada en línea utilizando dos cromatógrafos: un cromatógrafo de gases Varian 3900 para los

productos volátiles (gases a partir de C₄) y un micro-cromatógrafo de gases Varian 4900 para los gases permanentes (H₂, CO, metano, etano, etileno, propano, propileno). Al llevar a cabo un estudio cinético y debido al retardo producido por la línea termostaticada (donde pueden seguir reaccionando los volátiles durante unos segundos), la muestra de los volátiles se ha obtenido directamente del reactor con una jeringa de cristal precalentada (para evitar problemas de condensación) y se ha introducido dichas muestras tanto en el cromatógrafo como en el micro-cromatógrafo de gases para comprobar la reproducibilidad del ensayo.

3.3.1. Cromatografía de gases

El cromatógrafo de gases Varian 3900 está provisto de una válvula de muestreo, un inyector, una columna y un detector de ionización de llama (FID).

El esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo se muestra en la Figura 6. En la posición “off” la muestra circula por el *loop* impulsada por la bomba de succión conectada al venteo, para después ser enviada a la atmósfera. El hidrógeno que actúa como gas portador atraviesa la columna y llega finalmente al detector. Por medio de un actuador neumático se hace girar la válvula, que pasa a la posición “on”, con la consiguiente inversión de flujos. En este caso, el hidrógeno se hace pasar por el *loop*, de forma que su contenido se envía al inyector. El inyector es de tipo *split/splitless*, donde una pequeña parte de la muestra es la que se inyecta en la columna, y el resto se envía a venteo.

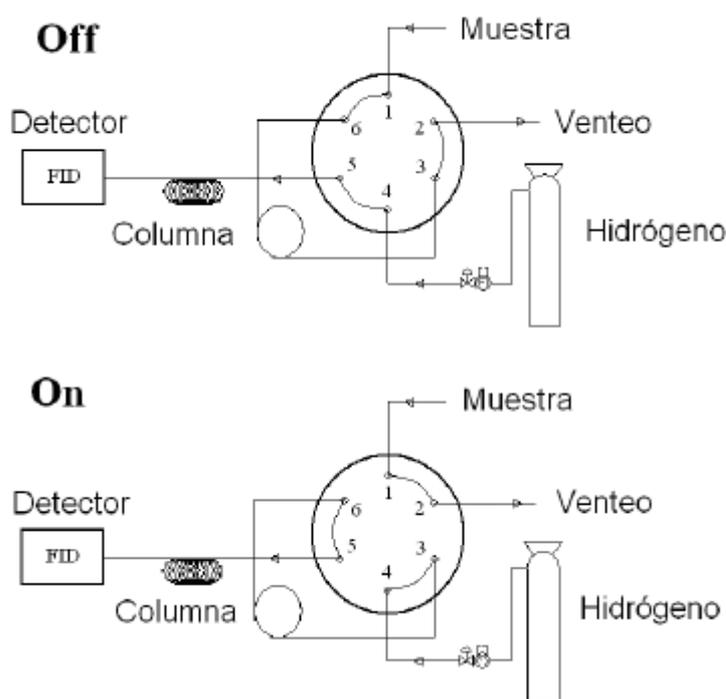


Figura 6. Sistema de muestreo del cromatógrafo Varian 3900.

La columna utilizada ha sido una HP Pona, de 50 m de longitud, 0.2 mm de diámetro interno y espesor de 0.5 m. El programa de temperaturas empleado en el horno del cromatógrafo se muestra en la Figura 2.12: 2 min a 40 °C, con el fin de obtener una buena separación entre los hidrocarburos ligeros; una rampa de 8 °Cmin⁻¹ hasta 180 °C

para la elución de los compuestos más ligeros; otra rampa de $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para obtener una mejor separación de los compuestos más pesados, como el levoglucosano; una rampa final de $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 3 min a esta temperatura, para asegurar que todos los productos son eliminados de la columna.

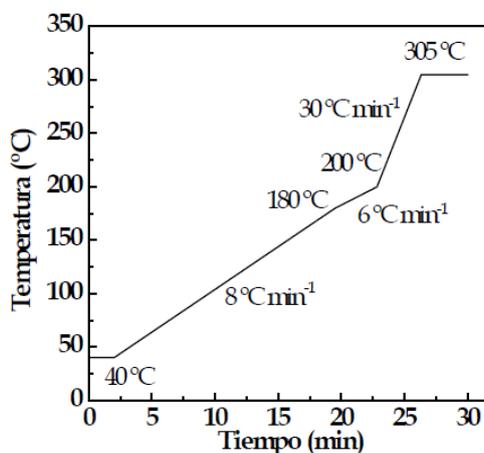


Figura 7. Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo Varian 3900.

El cromatógrafo Varian 3900 está provisto de un detector FID, que da una relación área/masa proporcional para los hidrocarburos puros. Para validar el balance, se introduce el ciclohexano como patrón de referencia, ya que es un compuesto que no se forma en las pirólisis de este tipo de biomasa. El ciclohexano es alimentado al reactor con un caudal de 0.05 ml min^{-1} mediante una bomba de alta presión a través de un tubo de 1/16 pulgadas, calorifugado para asegurar su completa vaporización.

Una vez alimentado el ciclohexano y conociendo la cantidad exacta de ciclohexano que se inyecta, en el cromatógrafo se obtiene el área. Tras esto, se analizan los hidrocarburos que se han obtenido mediante la pirólisis en el cromatógrafo y se obtiene el área de igual modo que con el ciclohexano. Sabiendo que la relación área/masa entre el ciclohexano y los hidrocarburos es proporcional, por lo que es fácil calcular la masa de los hidrocarburos.

$$\frac{A_{\text{hidro}}}{m_{\text{hidro}}} = \frac{A_{\text{ciclohexano}}}{m_{\text{ciclohexano}}} \quad (4)$$

donde m_{hidro} y $m_{\text{ciclohexano}}$ son las masas y A_{hidro} y $A_{\text{ciclohexano}}$ son las áreas.

3.3.2. Micro-cromatografía de gases

El micro-cromatógrafo de gases Varian 4900 se ha utilizado para determinar las concentraciones de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y hidrocarburos ligeros ($\text{C}_1\text{-C}_4$). Este cromatógrafo consta de cuatro canales compuestos por cuatro módulos analíticos, que incluyen inyector, columna y detector.

- Canal analítico 1: Provisto de una columna capilar tipo tamiz molecular, Molecular Sieve 5 (10 m x 0.12 mm) y detector micro TCD. Este canal está configurado para el análisis de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y CO.

- Canal analítico 2: Constituido por una columna capilar Porapak Q (PPQ, 10 mx 0.2 mm) y detector micro TCD. En este canal se analizan el metano, CO₂, etileno, etano, propileno y propano y compuestos oxigenados.
- Canal analítico 3: Provisto de columna capilar CPSil (8 m x 0.02 mm) y detector micro TCD. Está configurado para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂ y compuestos oxigenados.
- Canal analítico 4: Constituido por una columna capilar tipo Plot Alúmina (10 mx 0.32 mm) y detector micro TCD. Esta canal está configurado para el análisis de hidrocarburos ligeros, hasta C₆ (incluyendo los isómeros de butenos y pentenos).

3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Los parámetros más importantes que influyen en el proceso de pirólisis rápida de la biomasa son principalmente la temperatura y el tiempo de residencia de los volátiles. Por lo tanto, para analizar el efecto en la cinética de cada parámetro se han realizado pruebas que aíslan el efecto de cada factor. El objetivo de las condiciones de operación seleccionadas fue evaluar la importancia de la temperatura de reacción en los productos de pirólisis y la importancia del tiempo de residencia en las reacciones secundarias de craqueo que disminuyen el rendimiento de bio-oil.

Así, los experimentos se realizaron a 450, 500 y 550 °C, utilizando tres tamaños diferentes de partículas de arena de 0.1-0.2 mm, 0.4-0.6 mm y 1-2 mm, respectivamente, para estudiar la influencia del tiempo de residencia en el proceso. Dado que la masa de arena utilizada en los experimentos es la misma en cada serie (100 g), tener un tamaño de partícula más bajo implica una menor velocidad de *spouting* y, por lo tanto, se necesita un menor caudal de nitrógeno para lograr el mismo régimen de *spouting*. En este caso, la relación entre la velocidad de operación y la velocidad mínima para alcanzar el régimen de *spouting* se ha establecido en $u/u_{ms} = 1.5$ (Altzibar y cols., 2013), lo que da como resultado un caudal de nitrógeno de 2, 6 y 11 L min⁻¹ para la arena fina (0.1-0.2 mm), media (0.4-0.6 mm) y gruesa (1-2 mm), respectivamente. De esta manera, en todos los casos se logra un régimen de *spouting* equivalente, lo que conduce a que en cada experimento la velocidad de circulación de sólidos y de transferencia de calor entre las partículas de biomasa y arena sean similares en cada caso, siendo el tiempo de residencia del gas el parámetro únicamente modificado. Por lo tanto, el tiempo de residencia promedio de los gases en la zona de reacción ha sido de 0.56, 0.85 y 1.69 s a 450 °C, 0.53, 0.79 y 1.58 s a 500 °C y 0.50, 0.74 y 1.49 s a 550 °C, para la arena gruesa, media y fina, respectivamente.

Los experimentos de pirólisis se han realizado en modo discontinuo, alimentando 1 g de biomasa en cada experimento. Una vez que el reactor se ha calentado a la temperatura establecida y se ha garantizado un régimen de *spouting* estable ajustando el caudal de nitrógeno al valor pre-establecido, se alimenta el gramo biomasa. Los experimentos se han repetido para recopilar datos en diferentes tiempos de reacción y monitorear con precisión el proceso de degradación de la biomasa. El análisis cromatográfico dura alrededor de 30 minutos y la pirólisis se completa entre 2-4 minutos, dependiendo de la temperatura ya que a mayor temperatura, la velocidad de reacción es mayor y por consiguiente el tiempo necesario para la volatilización se disminuye. Se hace una medición cada 15-30 segundos, y el análisis de los productos se mantuvo hasta que la

formación de compuestos volátiles se detiene y la reacción finaliza, que ocurre a 300, 200 y 120 s, para las tres temperaturas estudiadas. de 450, 500 y 550 °C, respectivamente.

3.5. MODELO CINÉTICO PROPUESTO

En la Figura 8 se muestra el esquema de reacción propuesto para el estudio de la cinética de la pirólisis rápida de biomasa, el cual consiste en tres reacciones independientes, paralelas y homogéneas para la formación de gas, bio-oil y char a partir de la biomasa. Además, se considera una reacción secundaria en fase gaseosa de craqueo líquido para producir gas. Esta última reacción es la mejora clave del modelo propuesto en comparación con otros estudios de la bibliografía, dado que tiene lugar en la fase gas y, por lo tanto, depende de la presión parcial del bio-oil y, por consiguiente, del tiempo de residencia del gas y su distribución en el reactor.

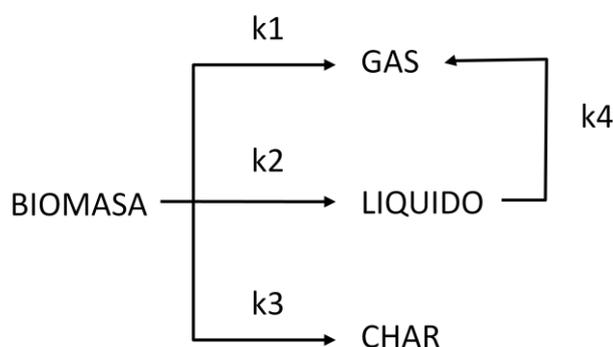


Figura 8. Esquema de reacción propuesto para el proceso de pirólisis rápida de biomasa

Como se observa en el esquema de reacción que se muestra en la Figura 8, el char se definió en el modelo como un producto formado a partir de biomasa, en lugar de considerarse una fracción de biomasa no reaccionada, por lo que se definió una constante cinética de formación de char. Los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente solo incluyen la formación de gas y líquido y se asumió que el rendimiento final de ambos es el mismo que el determinado en los experimentos con diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

Para definir las unidades de concentración requeridas para la resolución de ecuaciones cinéticas, los elementos de volumen deben estar delimitados en el reactor. Así, se pueden distinguir tres regiones diferentes en el reactor de spoutedbed cónico: i) *spout*, donde la mayor parte del gas y el sólido ascienden a través del tubo central, ii) anular, donde el sólido desciende y parte del gas asciende, y iii) fuente, donde la velocidad del sólido que proviene del *spout* se reduce y se incorpora a la región anular. Una descripción detallada del reactor y sus características se puede encontrar en varios trabajos bibliográficos (Altzibar y cols., 2013a,b, 2014). De esta manera, el reactor se ha dividido en 9 elementos, ya que se consideran tres regiones de mezcla sólidas perfectas para la zona de *spout*, anular y la fuente. Asimismo, las regiones de *spout* y anular se ha dividido a su vez en 4 elementos para simular las condiciones de flujo pistón para la fase gaseosa, tal y como se muestra en la Figura 9. Por lo tanto, la utilización de elementos de mezcla conectados en serie facilita enormemente la resolución matemática

del modelo. La adecuación de este enfoque se basa en modelos previos de spoutedbed (Olazar y cols., 2011).

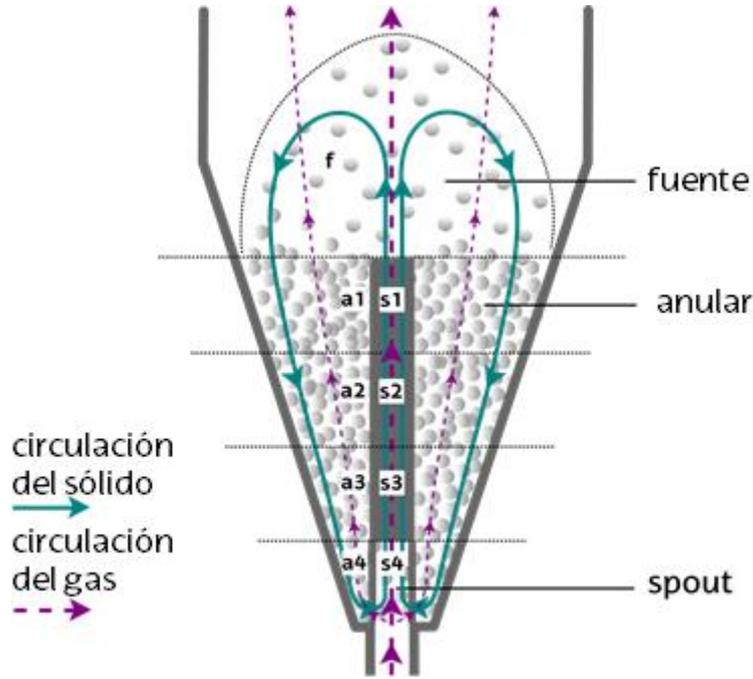


Figura 9. Esquema del reactor de spoutedbed cónico incluidos los diferentes elementos de volumen considerados en el modelo y la trayectoria de la circulación de los sólidos y el gas.

Las ecuaciones propuestas para la determinación de los balances de masa se muestran en las ecuaciones 5-19, donde se han asumido reacciones de primer orden para cada fracción individual. La definición de las variables y los parámetros de las ecuaciones se explica en la sección de nomenclatura. Estas ecuaciones se escriben para un elemento n genérico de las regiones de *spout* y anular; sin embargo, debe observarse que los términos de la velocidad de flujo de entrada y salida difieren para alguno de los elementos, y que la fracción de la fase gaseosa que atraviesa el lecho a través de las regiones de *spout* y anular también debe tenerse en cuenta. Estas ecuaciones se han resuelto desde el tiempo cero (momento de alimentación de biomasa) hasta el final de las reacciones de pirólisis.

Zona anular

Balance global de la fase gaseosa

$$Q_{G,a_n} = Q_{G,a_{(n+1)}} + \frac{k_1 C_{B,a_n} V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) RT}{MW_G P} + \frac{k_2 C_{B,a_n} V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) RT}{MW_L P} - \frac{k_4 C_{L,a_n} V_{a_n} \varepsilon_a RT}{P} \left(\frac{1}{MW_L} - \frac{1}{MW_G} \right) \quad (5)$$

Biomasa

$$V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) \frac{dC_{B,a_n}}{dt} = Q_S C_{B,a_{(n-1)}} - (k_1 + k_2 + k_3) C_{B,a_n} V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) - Q_S C_{B,a_n} \quad (6)$$

Gas

$$V_{a_n} \varepsilon_a \frac{dC_{G,a_n}}{dt} = Q_{G,a_{(n+1)}} C_{G,a_{(n+1)}} + k_1 C_{B,a_n} V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) + k_4 C_{L,a_n} V_{a_n} \varepsilon_a - Q_{G,a_n} C_{G,a_n} \quad (7)$$

Bio-oil (Líquido)

$$V_{a_n} \varepsilon_a \frac{dC_{L,a_n}}{dt} = Q_{G,a_{(n+1)}} C_{L,a_{(n+1)}} + k_2 C_{B,a_n} V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) - k_4 C_{L,a_n} V_{a_n} \varepsilon_a - Q_{G,a_n} C_{G,a_n} \quad (8)$$

Char

$$V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) \frac{dC_{C,a_n}}{dt} = Q_S C_{C,a_{(n-1)}} + k_3 C_{B,a_n} V_{a_n} (1 - \varepsilon_a) - Q_S C_{C,a_n} \quad (9)$$

Zona de spout

Balance global de la fase gaseosa

$$Q_{G,s_n} = Q_{G,s_{(n+1)}} + \frac{k_1 C_{B,s_n} V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) RT}{MW_G P} + \frac{k_2 C_{B,s_n} V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) RT}{MW_L P} - \frac{k_4 C_{L,s_n} V_{s_n} \varepsilon_s RT}{P} \left(\frac{1}{MW_L} - \frac{1}{MW_G} \right) \quad (10)$$

Biomasa

$$V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) \frac{dC_{B,s_n}}{dt} = Q_S C_{B,s_{(n+1)}} - (k_1 + k_2 + k_3) C_{B,s_n} V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) - Q_S C_{B,s_n} \quad (11)$$

Gas

$$V_{s_n} \varepsilon_s \frac{dC_{G,s_n}}{dt} = Q_{G,s_{(n+1)}} C_{G,s_{(n+1)}} + k_1 C_{B,s_n} V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) + k_4 C_{L,s_n} V_{s_n} \varepsilon_s - Q_{G,s_n} C_{G,s_n} \quad (12)$$

Bio-oil

$$V_{s_n} \varepsilon_s \frac{dC_{L,s_n}}{dt} = Q_{G,s_{(n+1)}} C_{L,s_{(n+1)}} + k_2 C_{B,s_n} V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) - k_4 C_{L,s_n} V_{s_n} \varepsilon_s - Q_{G,s_n} C_{G,s_n} \quad (13)$$

Char

$$V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) \frac{dC_{C,s_n}}{dt} = Q_S C_{C,s_{(n+1)}} + k_3 C_{B,s_n} V_{s_n} (1 - \varepsilon_s) - Q_S C_{C,s_n} \quad (14)$$

Zona de la fuente

Balance global de la fase gaseosa

$$Q_{G,f} = Q_{G,s_1} + Q_{G,a_1} \frac{k_1 C_{B,f} V_f (1 - \varepsilon_f) RT}{MW_G P} + \frac{k_2 C_{B,f} V_f (1 - \varepsilon_f) RT}{MW_L P} - \frac{k_4 C_{L,f} V_f \varepsilon_f RT}{P} \left(\frac{1}{MW_L} - \frac{1}{MW_G} \right) \quad (15)$$

Biomasa

$$V_f (1 - \varepsilon_f) \frac{dC_{B,f}}{dt} = Q_S C_{B,s_1} - (k_1 + k_2 + k_3) C_{B,f} V_f (1 - \varepsilon_f) - Q_S C_{B,f} \quad (16)$$

Gas

$$V_f \varepsilon_f \frac{dC_{G,f}}{dt} = Q_{G,s_1} C_{G,s_1} + Q_{G,a_1} C_{G,a_1} + k_1 C_{B,f} V_f (1 - \varepsilon_f) + k_4 C_{L,f} V_f \varepsilon_f - Q_{G,f} C_{G,f} \quad (17)$$

Bio-oil

$$V_f \varepsilon_f \frac{dC_{L,f}}{dt} = Q_{G,s_1} C_{L,s_1} + Q_{G,a_1} C_{L,a_1} + k_2 C_{B,f} V_f (1 - \varepsilon_f) - k_4 C_{L,f} V_f \varepsilon_f - Q_{G,f} C_{G,f} \quad (18)$$

Char:

$$V_f(1 - \varepsilon_f) \frac{dC_{C,f}}{dt} = Q_S C_{C,s_1} + k_3 C_{B,f} V_f (1 - \varepsilon_f) - Q_S C_{C,f} \quad (19)$$

A continuación se explican las diferentes consideraciones que se han tenido en cuenta a la hora de realizar los balances y resolver las ecuaciones (5-19):

- La biomasa se alimenta a la región de la fuente y desciende rápidamente a través de la anular (desde el elemento a1 hasta a4) para incorporarse a la región de *spout* en el elemento s4 y luego ascender nuevamente a la fuente.
- Mientras la biomasa está completando este movimiento cíclico, se están produciendo reacciones de pirólisis que dan paso a los gases, el bio-oil y char.
- Los productos volátiles formados ascienden a través de las regiones del *spout*, anular y la fuente, mientras que el char permanece en el reactor.
- El bio-oil sufre una reacción secundaria de craqueo en fase gas que conduce a la posterior formación de gases.
- El modelo cinético requiere la determinación de los balances de masa de biomasa, gas, bio-oil y char en cada elemento, así como un balance de masa global para la fase gaseosa debido a la formación de productos gaseosos que se produce durante la pirólisis de la biomasa.
- El balance de masa global permite determinar la evolución del caudal de gas en diferentes elementos y los balances de masa individuales de la concentración de productos individuales.
- No se requiere el balance de masa global a la fase sólida, dado que se supone que su volumen es constante durante todo el proceso de pirólisis.
- A tiempo 0, la concentración de gas, líquido y char es 0 en todos los elementos de volumen y la de biomasa es 0 en todos los elementos con la única excepción de la fuente. La concentración de la biomasa en la fuente se calcula teniendo en cuenta el volumen del elemento y la cantidad de biomasa alimentada.
- Los balances de masa globales e individuales se resuelven en condiciones no estacionarias desde $t = 0$ hasta un tiempo final definido. Así, se obtiene la evolución de concentraciones de las diferentes fracciones en diferentes momentos.
- El balance de masa de char se calcula por diferencia.
- El volumen de la fuente se considera de forma arbitrariamente igual que el volumen anular total en base a estudios hidrodinámicos previos (Kechagiopoulos y cols., 2014)
- El modelo requiere tres parámetros característicos del reactor de spoutedbed que son la porosidad, el tiempo de ciclo de la partícula y la fracción del gas que atraviesa el lecho a través de la zona *spout*, que se ha determinado en estudios hidrodinámicos anteriores. Según estudios previos (Olazar y cols., 2001), se puede asumir que la porosidad del lecho en la zona anular es el del lecho suelto 0.43, además, las porosidades del lecho en la zona *spout* y la fuente se consideraron como 0.8 y 0.95. El tiempo de ciclo se ha establecido como 10 s en base a estudios previos en reactores de spoutedbed cónicos que operaban con

tubos centrales no porosos (Altzibar y cols., 2013b). Finalmente, la distribución de gas entre la zona *spout* y anular se fijó en una relación de 0,8 (*spout* / anular), y este valor se determinó de acuerdo con los resultados obtenidos en estudios previos con condiciones experimentales similares (Spreutels y cols., 2016). Para validar la selección de estos parámetros se realizó un análisis de sensibilidad variando sus valores.

Como la biomasa se alimenta al reactor a temperatura ambiente, el calentamiento de las partículas de biomasa hasta la temperatura de reacción debe tenerse en cuenta en el modelo para una simulación adecuada de los resultados experimentales. En este caso, se ha considerado una estimación del calentamiento de partículas de biomasa a partir del estudio de Blanco y Chejne (2016). Hay que señalar este estudio se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado y con tamaños de partículas de biomasa similares a los del presente estudio.

Los balances de masas globales e individuales (ecuaciones 5-19) se resolvieron mediante un programa desarrollado en MATLAB basado en un método de Runge-Kutta-Felberg de cuarto y quinto orden y paso variable para obtener la evolución de las concentraciones de los productos de pirólisis con el tiempo. Las constantes cinéticas se han expresado mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_{i0}^* \exp \left[-\frac{E_i}{RT} \right] \quad (20)$$

El factor de frecuencia y la energía de activación para cada reacción se han calculado minimizando la suma de errores cuadrados entre los rendimientos experimentales y calculado (Ecuación 17), mediante la subrutina *fminsearch* (que utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt).

$$SSE = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (Y_{exp} - Y_{cal})^2 \quad (21)$$

Donde N_{exp} es el número total de experimentos.

4. RESULTADOS

En este apartado se presentarán en primer lugar los resultados experimentales, los cuales han sido obtenidos en el laboratorio llevando a cabo la pirólisis de biomasa en el reactor SpoutedBed Cónico. En segundo lugar se presentarán los resultados del modelo propuesto a través del algoritmo de MATLAB.

4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DEL GAS

Con el fin de aumentar el interés y la aplicabilidad del modelo propuesto a un amplio rango de condiciones de operación, se ha estudiado la influencia tanto de la temperatura como del tiempo de residencia del gas en estado estacionario. Para analizar estas dos variables del proceso, se ha trabajado a tres temperaturas (450, 500 y 550 °C) y con tres tiempos de residencia diferentes (alto, medio y bajo). Para lograr trabajar en condiciones estables y poder operar con diferentes tiempos de residencia, se han utilizado tres

grosos de arena diferente (0.3-0.63; 0.63-1 y 1-2 mm). En este caso, la arena más fina (0.3-0.63 mm) corresponde al tiempo de residencia denominado como bajo y el caudal de N₂ utilizado es de 2 L/min ya que permite alcanzar unas condiciones de *spouting* estables con un menor caudal de N₂. Asimismo, la arena media (0.63-1 mm) y gorda (1-2 mm) corresponden a un tiempo de residencia medio y alto con unos caudales de gas fluidizante de 6 y 11 L/min, respectivamente.

4.1.1. Rendimientos finales de las fracciones

Lo primero que se ha analizado ha sido el rendimiento del gas, del líquido y del char en las tres temperaturas diferentes y con los tres grosos de biomasa diferentes. En la tabla 3 se muestran los rendimientos finales de los productos individuales obtenidos entre 450 y 550 °C y con diferentes tiempos de residencia,

En primer lugar, cabe señalar los elevados rendimientos de bio-oil obtenidos en estas condiciones de operación y que se debe principalmente a las excelentes características del reactor de SpottedBed Cónico para el proceso de pirólisis, tales como la elevada velocidad de transferencia de calor y los bajos tiempos de residencia de los volátiles. Estas características facilitan la conversión de la biomasa y reducen las reacciones secundarias de craqueo que son las que promueven la formación del gas a costa de los compuestos presentes en la fracción líquida.

Tabla 3. Rendimientos (% en masa) del gas, líquido y char

	Gas	Líquido	Sólido
450°C-gorda	7,3	70.7	22
450°C-normal	7,6	70.4	22
450°C-fina	11,9	66.1	22
500°C-gorda	11.7	72.3	16
500°C-normal	12.1	71.9	16
500°C-fina	17	67	16
550°C-gorda	16.9	69.1	14
550°C-normal	17.4	68.6	14
550°C-fina	20.9	65.1	14

Como se puede observar en la Tabla 3, el rendimiento del gas incrementa con la temperatura y es mayor cuanto más pequeño sea el tamaño de arena utilizado, es decir, cuanto mayor es el tiempo de residencia. En cambio, los rendimientos máximos de bio-oil se obtuvieron a 500°C, por lo que se entiende a temperaturas superiores a 500 °C se favorecen las reacciones secundarias de craqueo que aumentan el rendimiento de gas. Varios trabajos han demostrado que temperaturas cercanas a 500 °C dan lugar a mayores rendimientos de bio-oil (Amutio y cols., 2012; Bridgwater, 2012; Park y cols., 2009).

En cuanto al tiempo de residencia, se puede observar en los resultados de la Tabla 3 que desempeña un importante papel en la distribución de las fracciones de productos de la pirólisis de biomasa. Así, se obtuvo un rendimiento máximo de bio-oil de 72.3 % en masa a 500 °C operando con la arena más gruesa, es decir, con el tiempo de residencia más bajo. Por lo tanto se puede decir que mayor será el rendimiento del líquido, con tiempos de residencia más bajos. Estos resultados están en concordancia con varios trabajos de la bibliografía que destacan la importancia de reducir el tiempo de residencia para aumentar el rendimiento de bio-oil (Alvarez y cols., 2014; Amutio y cols., 2012; Bridgwater, 2012; Kan y cols., 2016). Además de reducir el tiempo de residencia del gas, el mayor flujo de N₂ utilizado con la arena gruesa reduce la presión parcial de los volátiles en el reactor, haciendo que la cinética de las reacciones secundarias sea más lenta. Cabe señalar que el efecto del tiempo de residencia es más pronunciado a altas temperaturas, donde el rendimiento de bio-oil disminuye y el de gas aumenta con tiempos de residencia más altos (el rendimiento del char no se ve afectado en este caso). Este hecho está directamente relacionado con la reacción secundaria de craqueo para producir gases (en el modelo propuesto corresponde a la reacción 4), que se ve favorecida en condiciones de operación más severas. Este hecho es relevante ya que demuestra que reducir el tiempo de residencia por debajo de 0.8 s no mejora significativamente el rendimiento del bio-oil, y por consiguiente se pueden obtener altas tasas de producción de líquido con un caudal de agente fluidizante más bajo, disminuyendo así los costes de operación.

Por último, analizando el rendimiento del sólido, se puede observar que cuanto mayor sea la temperatura, menor es el rendimiento del sólido, lo que es lógico ya que las temperaturas altas favorecen la desvolatilización total de la biomasa de partida. Analizando los rendimientos del char a diferentes tiempos de residencia del gase puede observar que no tienen influencia alguna, lo cual indica que la cantidad de sólido final no depende del tiempo de residencia.

4.2.1. Evolución de las fracciones de productos con el tiempo

Para poder hacer un estudio cinético de la biomasa es necesario llevar a cabo experimentos discontinuos donde la concentración de los productos en el interior del reactor cambie con el tiempo. Para ello se ha analizado la evolución de las fracciones formadas en la pirólisis con el tiempo a diferentes temperaturas y para los diferentes tiempos de residencia analizados en la sección anterior. En este caso, la máxima cantidad formada corresponderá al rendimiento final de los productos mostrados en la Tabla 3. Señalar que en las siguientes Figuras no se ha incluido la evolución del char ya que éste se considera como la biomasa no reaccionada, es decir, la fracción de char corresponderá a al de la biomasa inicial menos el gas y el líquido formado.

4.2.1.1. Formación de gas

En este apartado se analizarán la evolución del rendimiento del gas a diferentes tiempos durante la pirólisis de biomasa en régimen discontinuo. En los siguientes Figuras se puede observar la conversión de los volátiles a las tres temperaturas y tres tiempos de residencia diferentes en las que se ha trabajado. En primer lugar, se analiza la evolución de la formación de gas a 450, 500 y 550 °C, manteniendo constante el tiempo de residencia (en este caso se ha trabajado con un grosor medio de arena de 0.63 a 1 mm, lo que corresponde a un tiempo de residencia medio).

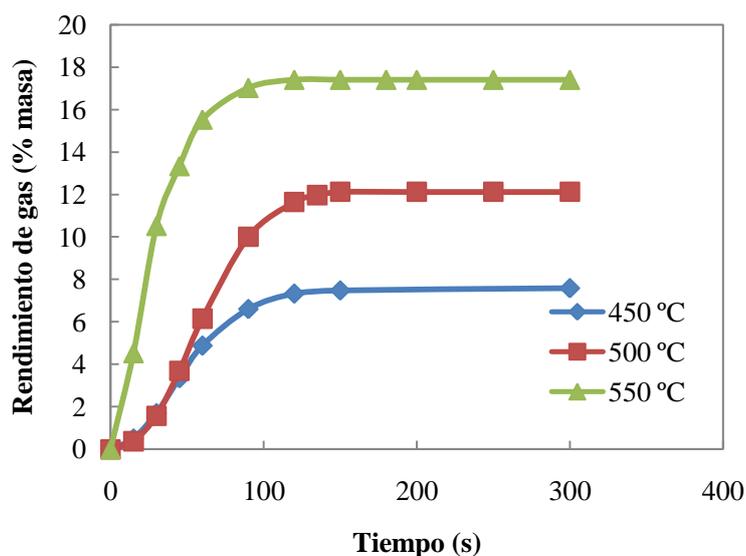


Figura 10. Fracción de gas en diferentes temperaturas

En esta Figura 10, se puede observar lo anteriormente comentado, que las altas temperaturas favorecen la formación de gas. Como se puede observar, el gas, además de aumentar su rendimiento con la temperatura, también se puede ver como lo hace de forma más rápida a mayor temperatura, especialmente a 550 °C. Por ejemplo, a 450 y 500 °C la conversión en gas se completa aproximadamente tras 150 s, mientras que a 550 °C finaliza a los 100 s. Este hecho pone de manifiesto que las temperaturas superiores a 500 °C favorecen la cinética de la pirólisis de biomasa y por ende de las reacciones secundarias de craqueo, lo que da lugar a un aumento de rendimiento del gas y una disminución del tiempo necesario para completar la conversión de la biomasa. Tal y como explican Dhyani y Bhaskar (2018), a altas temperaturas hay suficiente energía para una rápida escisión de los enlaces glicosídicos de la biomasa y la evaporación de los productos, lo que lleva a favorecer la formación de productos gaseosos.

A continuación, en las Figuras 11, 12 y 13 se muestra el efecto del tiempo de residencia en la formación del gas a las tres temperaturas estudiadas.

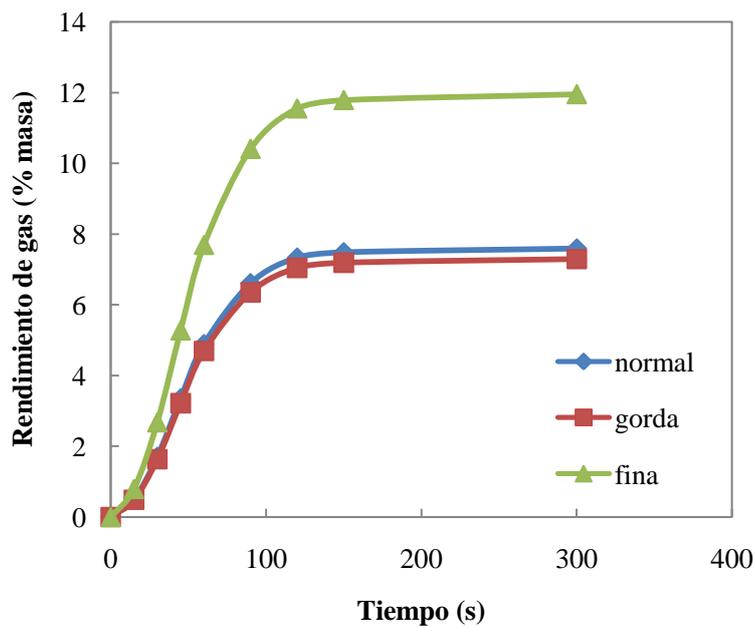


Figura 11. Conversión de volátiles en gas a 450°C

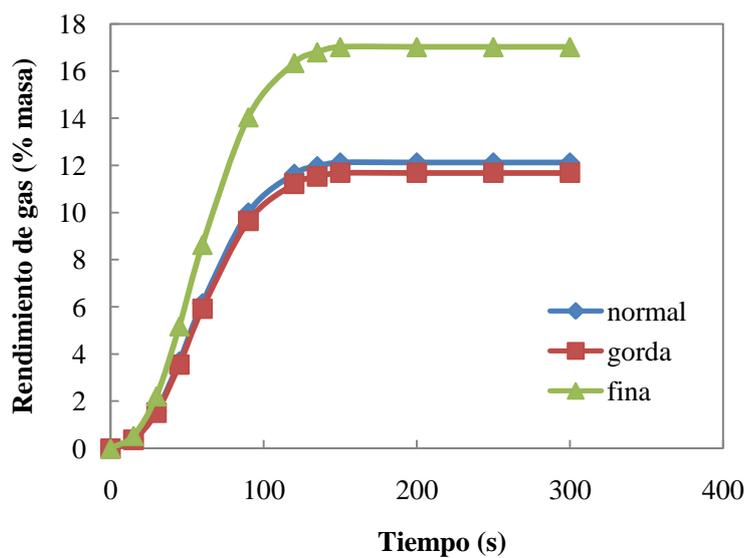


Figura 12. Conversión de volátiles en gas a 500°C

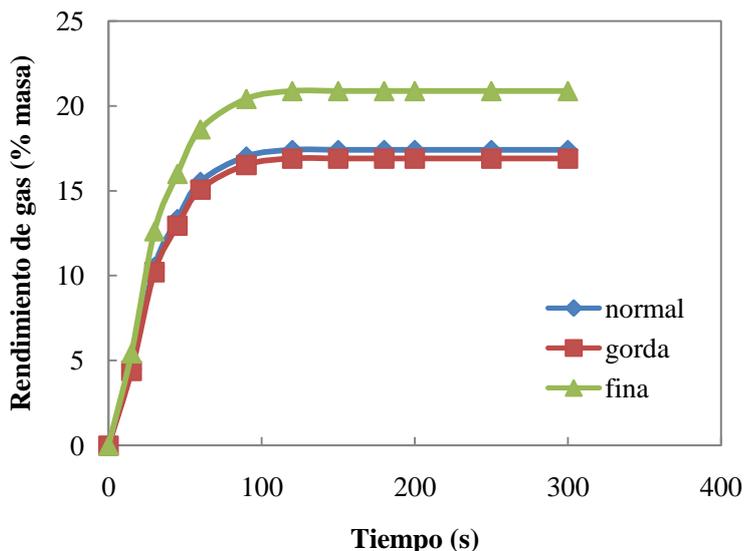


Figura 13. Conversión de volátiles en gas a 550°C

De estas figuras se pueden concluir que cuanto mayor sea el tiempo de residencia del gas en el reactor, mayor será la fracción de gas. En este caso, se puede observar como el tiempo de residencia no tiene influencia en la velocidad de reacción de la pirólisis, ya que en cada temperatura la conversión de los volátiles en gas finaliza aproximadamente al mismo tiempo. Es decir, un aumento del tiempo de residencia favorece la formación del gas al disponer los compuestos volátiles de más tiempo para reaccionar en el interior del reactor, pero la pirólisis de biomasa se completa al mismo tiempo en cada temperatura.

4.2.1.2. Formación de bio-oil

En este apartado se analizará la evolución del rendimiento del líquido/bio-oil a diferentes tiempos durante la pirólisis de biomasa en régimen discontinuo. De nuevo, en primer lugar se analizará el efecto de la temperatura, y para ello se presenta en la Figura 14 los rendimientos del bio-oil a diferentes tiempos manteniendo de nuevo constante el tiempo de residencia (con la arena de grosor medio).

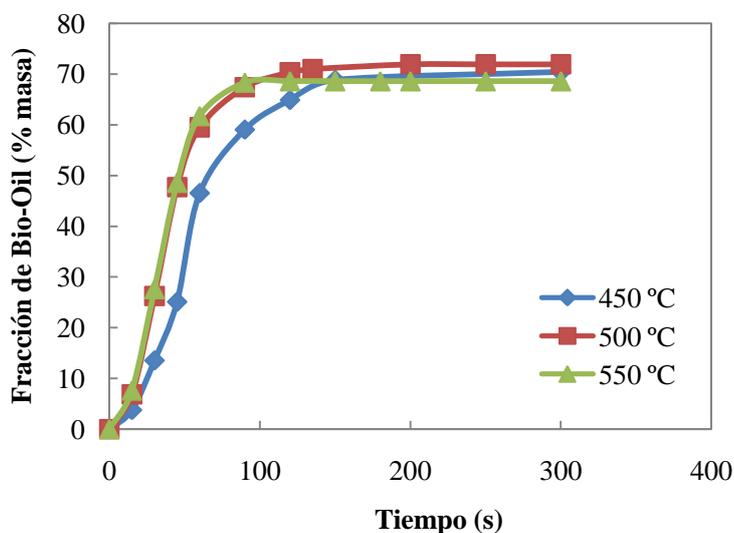


Figura 14. Evolución del rendimiento del bio-oil con el tiempo a 450, 500 y 550 °C.

En esta Figura se puede observar que los rendimientos finales son similares a las tres temperaturas estudiadas, aunque aumentan ligeramente hasta 500 °C y después disminuye a 550 °C al favorecerse las reacciones secundarias de craqueo que transforman algunos compuestos del bio-oil en productos gaseosos. Cabe señalar que a 500 y a 550 °C, la evolución del rendimiento con el tiempo es bastante similar, completando su formación aproximadamente a los 90 s. En cambio, la velocidad de formación del bio-oil es más lenta a 450 °C, y finaliza a los 150 s. Estos resultados ponen de manifiesto a menores temperaturas la energía disponible para romper los enlaces de la biomasa es menor, y por ende, el tiempo requerido para completar la formación del bio-oil es mayor.

En las siguientes Figuras 15, 16 y 17 se muestra el efecto del tiempo de residencia en la formación del bio-oil a las tres temperaturas estudiadas.

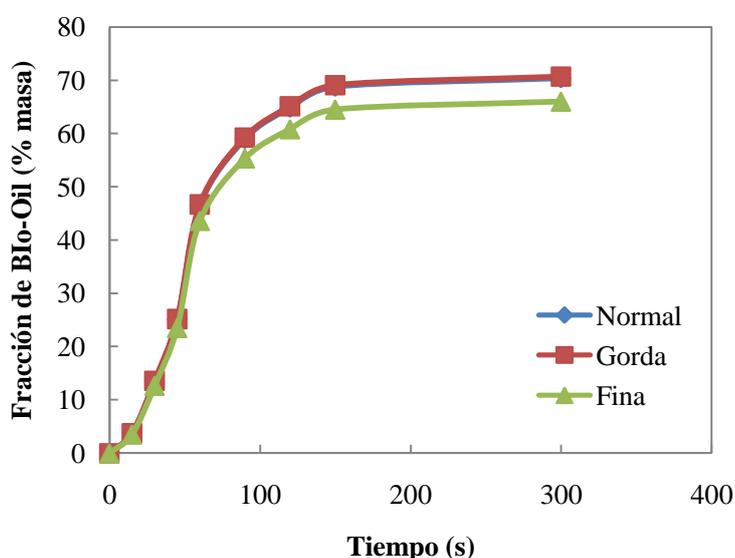


Figura 15. Conversión de volátiles en líquido a 450°C a diferentes tiempos de residencia.

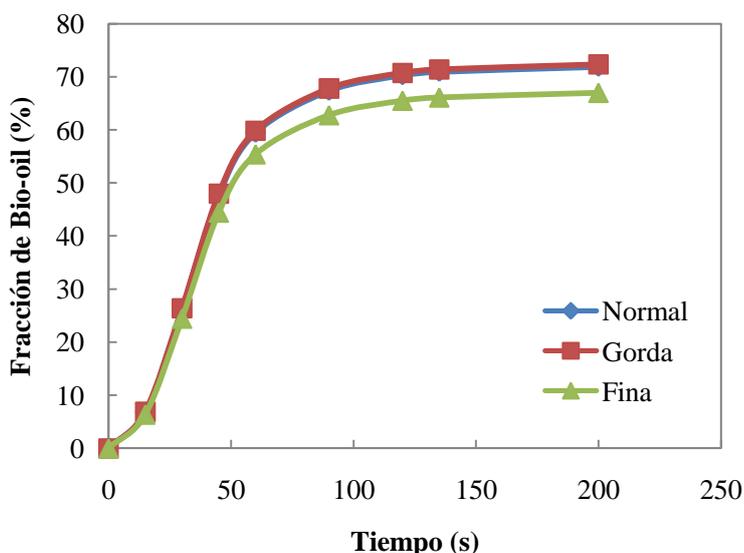


Figura 16. Conversión de volátiles en líquido a 500°C a diferentes tiempos de residencia.

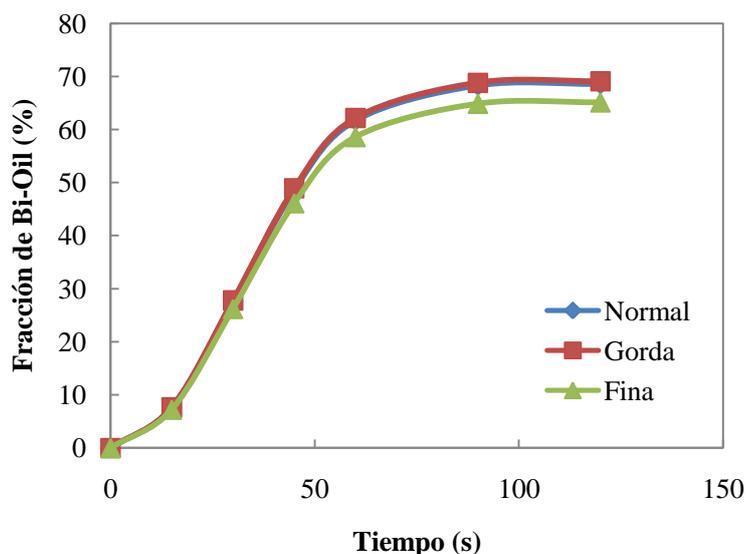


Figura 17. Conversión de volátiles en líquido a 550°C a diferentes tiempos de residencia.

Observando las Figuras 15, 16 y 17, se pueden sacar las siguientes conclusiones: que la fracción de bio-oil más alta se obtiene a 500°C. Esto es lógico, ya que a altas temperaturas se favorece la reacción secundaria y por lo tanto la fracción del gas será mayor y la fracción del líquido será menor. En cuanto al tiempo de residencia de los volátiles, se puede observar que el rendimiento del bio-oil se ve afectado mayormente a altos tiempos de residencia, mientras que los resultados obtenidos para el denominado “bajo” y “medio” son similares. Tal y como ocurría en la formación del gas (Figura 11, 12 y 13), el tiempo de residencia del gas no tiene influencia en la velocidad de reacción de formación del líquido, ya que se alcanza el rendimiento final al mismo tiempo de reacción, aunque si se ve afectado el rendimiento final cuyo valor será inferior al aumentar el tiempo de residencia, aumentando al mismo tiempo la formación del gas.

4.2. RESULTADOS DEL MODELO

Otros de los resultados a analizar son los resultados del modelo propuesto en Matlab. Se ha propuesto un modelo con tres algoritmos diferentes.

-*SBRB_ajuste*: este algoritmo es el que se utiliza para introducir los diferentes valores experimentales que se han logrado y en el que se calcula los valores del modelo de k_0 y E_a .

-*SBRB_ajuste_ecuadif*: en esta ecuación el objetivo es hacer el ajuste de todos los balances que se han hecho para las diferentes partes del reactor a través de la ecuación *SBRB_ajuste*.

-*hoberena_SBRB*: en esta ecuación el objetivo es minimizar el error a través de la ecuación de *SBRB_ajuste_ecuadif*.

Por falta de espacio y dada su importancia secundaria, cada uno de estos algoritmos con los que se ha resuelto el modelo se han incluido en el Anexo I del Trabajo Fin de Grado

El modelo propuesto tiene dos grandes objetivos: el primero obtener los valores de la constante pre-exponencial y de la energía de activación para cada una de las reacciones propuestas y con ellas obtener la constante de velocidad a la temperatura de reacción, y el segundo, ajustar los resultados del modelo matemático propuesto a los valores obtenidos experimentalmente.

En la Tabla 4 se indican los valores las constantes pre-exponenciales y de las energías de activación para las cuatro reacciones propuestas en el modelo.

Tabla 4. Valores de la constante pre-exponencial y de la energía de activación de las reacciones propuestas en el modelo.

Factor pre-exponencial (10^{12}s^{-1})	
k_{01}	546.6
k_{02}	4.4
k_{03}	$1.2 \cdot 10^{-2}$
k_{04}	114.1
Energía de activación (kJ mol^{-1})	
E_1	76.9
E_2	33.6
E_3	5.8
E_4	54.3

Se puede observar que la formación del char (reacción 3) tiene los valores más bajos del factor pre-exponencial y la energía de activación. Esto se debe, por un lado, a que el char es la fracción no convertida que permanece en fase sólida, y por lo tanto no es una reacción de formación en sí misma, y por otro lado, debido a que el rendimiento del char se ve desfavorecido por la temperatura ya que su rendimiento disminuye a temperaturas superiores. Por el contrario, las reacciones de formación de gas (la 1 y la 4) son las que presentan mayores energías de activación, lo que indica que trabajar en altas temperaturas favorece a la formación de gas, por lo que se puede decir que cuanto a más temperatura se trabaje, más gas se produce. No obstante, la energía de activación para la formación de bio-oil (reacción 2) es baja ya que el rendimiento del líquido disminuye al aumentar la temperatura a partir de 500 °C debido a que las reacciones de craqueo secundarios dan rendimientos de gas más elevados a partir del bio-oil. Asimismo, los bajos valores de energía de activación están relacionados con el estrecho rango de temperaturas estudiado, lo que resulta en una baja variación de los rendimientos de las fracciones de productos.

El ajuste del modelo propuesto se muestra en la Figura 18 donde se compararon los rendimientos experimentales (puntos) y los calculados (líneas) de cada fracción de producto (gas, bio-oil y char) con el tiempo para las condiciones de pirólisis estudiadas experimentalmente. Como se observa, el modelo propuesto predice satisfactoriamente la influencia que tiene la temperatura y el tiempo de residencia en los rendimientos de los productos. Por lo tanto, la incorporación en este modelo de la reacción de craqueo secundaria del bio-oil permite una predicción adecuada de la reducción del rendimiento

del bio-oil a altas temperaturas y tiempos de residencia. Además, la cinética de formación para cada producto también se predice adecuadamente y únicamente se observan pequeñas desviaciones al comienzo de la reacción, lo que puede atribuirse a la incertidumbre en la función del calentamiento de partículas de biomasa incluida en el modelo. Tanto el resultado experimental como el calculado muestran que, en todos los casos, el bio-oil es el producto principal incluso a tiempos bajos de reacción. A bajas temperaturas, el rendimiento del char es mayor que el del gas, mientras que a 550 °C, se favorece la formación de gas a pesar de que los resultados calculados por el modelo difieren de los experimentales los primeros 20 s de reacción, lo que da lugar a un rendimiento de gas más bajo que el de char. Destacar que el propio programa propuesto calcula el tiempo de residencia del gas en cada uno de los casos estudiados.

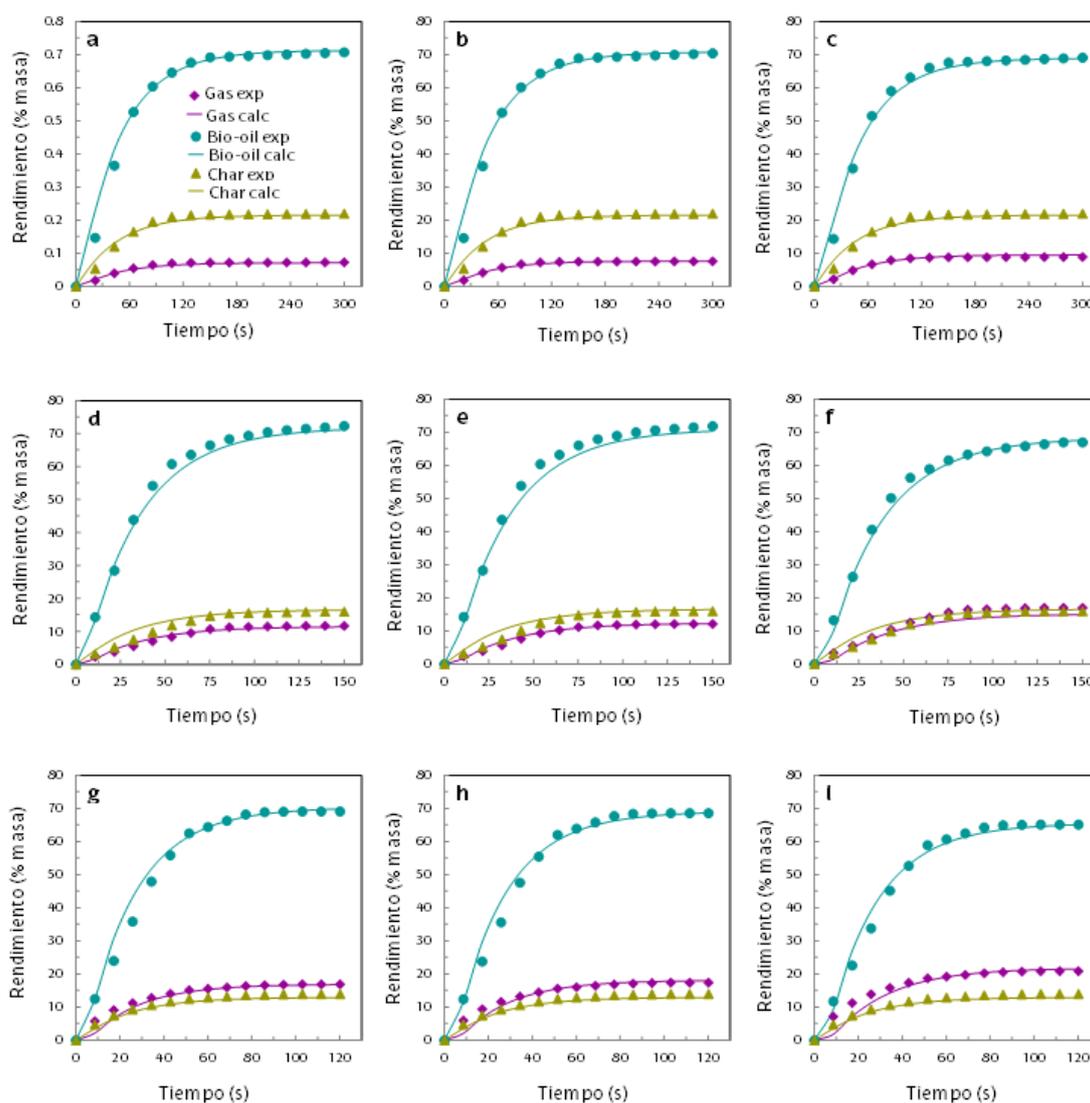


Figura 18. Comparación de los rendimientos experimentales (puntos) y los calculados (líneas) de cada fracción de producto con el tiempo para las siguientes temperaturas y tiempos de residencia: a) 450 °C y 0.56 s, b) 450 °C y 0.85 s; c) 450 °C y 1.69 s, d) 500 °C y 0.53 s, e) 500 °C y 0.79 s; f) 500 °C y 1.58 s, g) 550 °C y 0.50 s, h) 550 °C y 0.74 s; i) 550 °C y 1.49 s

La Figura 19 muestra un gráfico de paridad para el esquema de reacción propuesto y es de gran relevancia ya que se utiliza para dar validez al modelo matemático planteado, comparando los valores de experimentales y los calculados por el modelo. Observando la gráfica, se puede decir que el ajuste del modelo propuesto es de calidad ya que predice bastante bien los rendimientos finales de los productos. A pesar de las desviaciones iniciales, los resultados mostrados sirven para dar validez al modelo, por lo que se puede decir que el modelo propuesto es válido en este sentido.

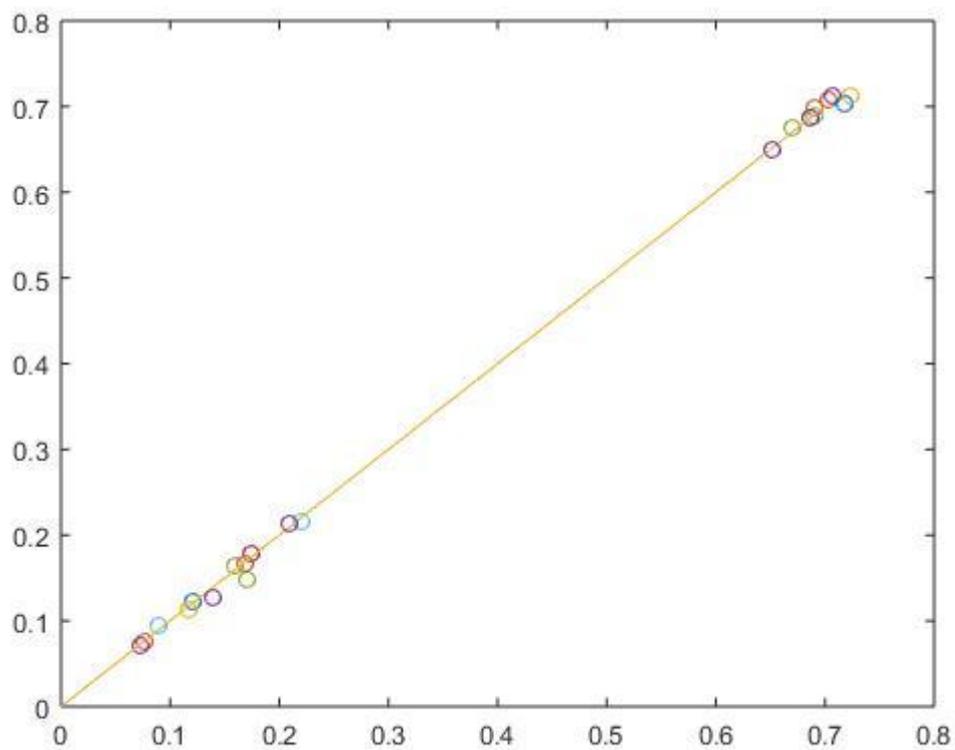


Figura 19. Diagrama de paridad para los rendimientos del producto final calculados por el modelo

5. CONCLUSIONES

En este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado el proceso de pirólisis rápida de biomasa en modo discontinuo en un reactor de spoutedbed cónico a diferentes temperaturas y para distintos tiempos de residencia del gas, siendo estos resultados experimentales la base para el ajuste de los parámetros cinéticos de un nuevo modelo. Analizado los resultados de la pirolisis a diferentes temperaturas se pueden obtener las siguientes conclusiones: (i) el rendimiento de bio-oil aumenta hasta 500 °C donde se obtiene el máximo rendimiento (72.3 % en masa); (ii) el rendimiento del gas aumenta continuamente con la temperatura, mientras que el char disminuye. Por lo tanto, se observa que al aumentar la temperatura aumenta la energía disponible para romper los enlaces de los componentes de la biomasa, lo que lleva a incrementar tanto la formación de volátiles. A temperaturas superiores de 500 °C, las reacciones secundarias de craqueo se ven favorecidas y adquieren mayor importancia, dando lugar a un incremento del gas a expensas del líquido.

En cambio, al variar los caudales de gas fluidizante, es decir, al modificar el tiempo de permanencia de los volátiles en el reactor se ha observado lo siguiente: (i) el rendimiento del char permanece constante a la temperatura estudiada; (ii) el rendimiento del gas aumenta mientras que el del bio-oil disminuye al aumentar el tiempo de residencia del gas, y; (iii) el efecto del tiempo de residencia es más notable en las altas temperaturas, donde se observa una disminución más pronunciada del rendimiento del líquido (de nueva expensas del rendimiento de gas) al aumentar el tiempo de residencia del gas. Los resultados indican que el al permanecer más tiempo en el interior del reactor las reacciones de craqueo secundarias se ven favorecidas (su incidencia también es más importante a altas temperaturas), lo que da lugar al incremento del rendimiento de gas. En cambio, las reacciones de desvolatilización que ocurren en el sólido no tienen dependencia alguna con el tiempo de residencia del gas.

En lo que respecta al modelo cinético, se ha propuesto un esquema de reacción que considera las reacciones primarias de la formación de productos a partir de biomasa (gas, bio-oil y char) y una reacción de craqueo secundaria del bio-oil para producir gases. La adición de esta reacción secundaria en la fase gaseosa permite incorporar la influencia del tiempo de residencia en el modelo, que es esencial para el escalado del reactor. Para obtener los parámetros del modelo se han resuelto los balances de materia para la biomasa y las fracciones de productos de la pirolisis a lo largo de la reacción en las diferentes regiones del reactor (en la zona anular, de spout y la fuente) y se han comparado con los valores experimentales en aras de minimizar el error. Los resultados muestran que el modelo cinético propuesto predice con precisión los resultados experimentales en una amplia gama de condiciones de operación. Por consiguiente, representa una herramienta adecuada para la simulación y el escalado del reactor de spoutedbed cónico para pirólisis rápida de biomasa.

6. NOMENCLATURA

6.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CHNS-932:	Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur analyzer.
COV:	Carbono Orgánico Volátil .
CSBR:	Conical Spouted Bed Reactor.
FID:	Flame Ionization Detector.
MATLAB:	Matrix Laboratory.
PPQ:	Columna capilar porapac PoraplotQ.
TCD:	Thermal Conductivity Detector .
TGA:	Thermogavimetric Analysis.

6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

Ci:	Concentración (kg m^{-3}).
f:	Fracción de gas que atraviesa el lecho a través de la salida.
k:	Constante cinética (s^{-1}).
Pm:::	Pesos moleculares medios (g mol^{-1})
Qg:	Flujo de gas ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).
Qs:	Flujo de sólido ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).
R:	Constante de Boltzmann ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).
T:	Temperatura (K).
V _{an} :	Volumen de los elementos anulares (m^3).
V _f :	Volumen de la fuente (m^3).
V _s :	Volumen de la elementos del spout (m^3).

6.3. ALFABETO GRIEGO

ε :	Porosidad en las diferentes regiones.
-----------------	---------------------------------------

7. BIBLIOGRAFÍA

Aguado, R., *Combustión y Pirólisis de Residuos de Madera en SpoutedBed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1999.

Altzibar, H., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M. 2013a. Minimum Spouting Velocity of Conical Spouted Beds Equipped with Draft Tubes of Different Configuration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 2995-3006.

Altzibar, H., Lopez, G., Estiati, I., Bilbao, J., Olazar, M. 2013b. Particle Cycle Times and Solid Circulation Rates in Conical Spouted Beds with Draft Tubes of Different Configuration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 15959-15967

Altzibar, H., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M. 2014. Operating and Peak Pressure Drops in Conical Spouted Beds Equipped with Draft Tubes of Different Configuration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 415-427.

Alvarez, J., *Valorización de Residuos Agro-Forestales y Lodos de Depuradora mediante Pirólisis rápida en Reactor de SpoutedBed Cónico*; Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2015.

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. 2014. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **128**, 162-169.

Alvarez, J., Hooshdaran, B., Cortazar, M., Amutio, M., Lopez, G., Freire, F.B., Haghshenasfard, M., Hosseini, S.H., Olazar, M. 2018. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **224**, 111-120.

Amutio, M., *Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor de SpoutedBed Cónico*; Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2011.

Amutio, M., López, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J. 2012a. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour. Conserv. Recycling*, **59**, 23-31.

Amutio, M., López, G., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M. 2012b. Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. *Energy Fuels*, **26**, 1353-1362 .

Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J. 2013. Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. *Bioresour. Technol.*, **129**, 512-518.

Bedia, J., Barrionuevo, R., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. 2011. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Appl. Catal. B*, **103**, 302-310.

A. Blanco, F. Chejne. 2016. Modeling and simulation of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **118**, 105-114

Bridgwater, A.V. 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 3-22.

Bridgwater, A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, **38**,68-94.

Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K. 2011.A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading.*Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 4171-4186.

Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Díaz, F.J., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J., Cordero, T. 2012a. Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, **184**, 176-183.

De Pedro, Z.M., Diaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodríguez, J.J. 2011. Compared activity and stability of Pd/Al₂O₃ and Pd/AC catalysts in 4-chlorophenol hydrodechlorination in different pH media.*Appl. Catal. B*, **103**, 128-135.

DeSisto, W., Hill, N., Beis, S., Mukkamala, S., Joseph, J., Baker, C., Ong, T., Stemmler, E., Wheeler, M., Frederick, B., van Heiningen, A. 2010.Fast pyrolysis of pine sawdust in a fluidized-bed reactor.*EnergyFuels*, **24**, 2462-2651.

Dhyani, V. y Bhaskar, T., 2018.A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *RenewableEnergy*, **129**,695-716.

García-Pérez, M., Chaala, A., Roy, C., 2002a.Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse.*J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 111-136.

García-Pérez, M., Chaala, A., Roy, C. 2002b.Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II. Product yields and properties.*Fuel*, **81**, 893-907.

García-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Roy, C., 2007.Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass.Comparison between product yields and bio-oil properties.*J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 104-116.

Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K., Pittman Jr., C.U. 2008.Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: Physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy Fuels*, **22**, 614-625 .

Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon Production—A Review.*Renew. Sust. Energy Rev.*, **11**, 1966-2005.

Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., 2016.Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **57**,1126-1140.

Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., 2014. Cold flow experimental study and computer simulations of a compact spouted bed reactor, *Chem. Eng. Process.***82**, 137-149.

Menon, V., Rao, M., 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**, 522-550.

Mettler, M., Vlachos, D. G., Dauenhauer, P.J., 2012. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7797-7809

Ng, R.T.L., Tay, D.H.S., Ng, D.K.S., 2012. Simultaneous process synthesis, heat and power integration in a sustainable integrated biorefinery. *Energy Fuels*, **26**, 7316-7330.

Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J. 1993. Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1784-1792 .

Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J. 1993a. Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1245-1250 .

Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 1993b. Stability and hydrodynamics of conical spouted beds with binary mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2826-2834 .

Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J. 1994a. Gas flow dispersion in jet-spouted beds. Effect of geometric factors and operating conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3267-3273.

Olazar, M., San José, M.J., Llamas, R., Bilbao, J. 1994b. Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 993-1000.

Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Bilbao, J. 2001. Kinetic study of fast pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor in the range 400-500 °C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 469-476.

Olazar, M., Lopez, G., Altzibar, H., Bilbao, J. 2011. Modelling batch drying of sand in a draft-tube conical spouted bed, *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 2054-2062.

Park, H.J., Park, Y., Dong, J., Kim, J., Jeon, J., Kim, S., Kim, J., Song, B., Park, J., Lee, K. 2009. Pyrolysis characteristics of Oriental white oak: Kinetic study and fast pyrolysis in a fluidized bed with an improved reaction system. *Fuel Process. Technol.*, **90**, 186-195.

Prakash, N., Karunanithi, T., 2008. Kinetic modeling in biomass pyrolysis- A review. *J. Appl. Sci. Res.*, **4**(12), 1627-1636

Peacocke, G.V.C., Madrali, E.S., Li, C., Güell, A.J., Wu, F., Kandiyoti, R., Bridgwater, A.V. 1994. Effect of reactor configuration on the yields and structures of pine-wood derived pyrolysis liquids: A comparison between ablative and wire-mesh pyrolysis. *Biomass Bioenergy*, **7**, 155-167.

Sanders, J.P.M., Clark, J.H., Harmsen, G.J., Heeres, H.J., Heijnen, J.J., Kersten, S.R.A., van Swaaij, W.P.M., Moulijn, J.A., 2012. Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chem. Eng. Process.*, **51**, 117-136.

L. Spreutels, J. Chaouki, F. Bertrand, B. Haut, R. Legros, 2016. Gas residence time distribution in a conical spouted bed, *Powder Technology*, **290**, 62-71.

Wang, X., Kersten, S.R.A., Prins, W., van Swaaij, W.P.M. 2005. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental validation of model results. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8786-8795.

Westerhof, R., Brilman, D., van Swaaij, W., Kersten, S. 2010. Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: Oil quality assessment in test units. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 1160-1168.

Zazo, J.A., Fraile, A.F., Rey, A., Bahamonde, A., Casas, J.A., Rodríguez, J.J. 2009. Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO. *Catal. Today*, **143**, 341-346.

8. ANEXO I

En este anexo se mencionaran los tres algoritmos utilizados para la resolución del modelo matemático

-SBRB_ajuste

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '450a');
[L, Z]=size(NUM);
t1=NUM(1:L, 1);
XE1=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '450b');
[L, Z]=size(NUM);
t2=NUM(1:L, 1);
XE2=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '450c');
[L, Z]=size(NUM);
t3=NUM(1:L, 1);
XE3=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '500a');
[L, Z]=size(NUM);
t4=NUM(1:L, 1);
XE4=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '500b');
[L, Z]=size(NUM);
t5=NUM(1:L, 1);
XE5=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '500c');
[L, Z]=size(NUM);
t6=NUM(1:L, 1);
XE6=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '550a');
[L, Z]=size(NUM);
t7=NUM(1:L, 1);
XE7=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '550b');
[L, Z]=size(NUM);
t8=NUM(1:L, 1);
XE8=NUM(1:L, 2:4);
```

```
[NUM TEXT]=xlsread('C:\Users\Admi\Desktop\Biomasa\datosSBR', '550c');
[L, Z]=size(NUM);
t9=NUM(1:L, 1);
XE9=NUM(1:L, 2:4);
```

```
t1i=0:t1(end)/14:t1(end); % 15 puntos
t2i=0:t2(end)/14:t2(end);
t3i=0:t3(end)/14:t3(end);
t4i=0:t4(end)/14:t4(end);
t5i=0:t5(end)/14:t5(end);
t6i=0:t6(end)/14:t6(end);
```



```

%
Dimensiones del contactor y parámetros de operación.
Ang=28; %Angulo del cono.
Ang_rad=Ang*2*pi/360; %Angulo en radianes.
gamma=Ang_rad/2; %Mitad del angulo.
Di=0.02; % Diámetro de la base del contactor (m).
Ds=0.0105; % Diametro del spout o interno del tubo (m).
H0=0.065; % Altura del lecho aflojado (m). A partir de volumentanteo,
al loro ea, densidad etc, r
z=Di/(2*tan(gamma)); % Altura de la base del contactor al vertice
teórico del cono (m).
Df=Di+2*H0*tan(gamma); % Diámetro del cono en la parte superior del
lecho (m).

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
Propiedades de la arena;
Ma=0.1; % Masa de arena (Kg).
ps=2400; % Densidad de la arena (Kg/m3).
Var=Ma/ps; % Volumen de arena (m3).
Qs=Var/10; % Caudal de solido suponiendo 6 ciclos minuto (m3/s).
e(1)=ea;
e(2)=es;
e(3)=ef;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
Elementos de volumen.
Vst=(pi/4)*Ds^2*H0; %Volumen del spout (m3).
Vs=Vst/4; % Volumen de los elemetos del spout(m3).
Vat=(pi/12)*((H0+z)*Df^2-z*Di^2)-Vst; % Volumen de la zona anular
(m3).
Vf=Vat; % Volumen de la fuente (m3). Provisional
Vr=(1-ea)*Vat+Vs*(1-es); % Volumen ocupado por el solido (m3).
Hi=H0/4; % El cono se divide en cuatro elementos de igual altura (m).
%Elemento 4.
H4=Hi; % Altura del primer elemento (m).
D4=Di+2*H4*tan(gamma); % Diámetro del cono en la parte superior del
elemento 4 (m).
Va(4)=[(pi/12)*((H4+z)*D4^2-z*Di^2)-(pi/4)*Ds^2*H4]; % Volumen del
elemento cuatro i (m3).
%Elemento 3.
H3=2*Hi;
D3=Di+2*H3*tan(gamma);
Va(3)=[(pi/12)*((H3+z)*D3^2-(H4+z)*D4^2)-(pi/4)*Ds^2*Hi]; % Volumen
del elemento tres i (m3).
%Elemento 2.
H2=3*Hi;
D2=Di+2*H2*tan(gamma);
Va(2)=[(pi/12)*((H2+z)*D2^2-(H3+z)*D3^2)-(pi/4)*Ds^2*Hi]; %Volumen del
elemento dos i (m3).
%Elemento 1.
H1=H0;
Va(1)=[(pi/12)*((H1+z)*Df^2-(H2+z)*D2^2)-(pi/4)*Ds^2*Hi]; % Volumen
del elemento uno i (m3).

%mar=Ma-Vst*(1-e(2))*ps-Vat*(1-e(1))*ps-Vf*(1-e(3))*ps % balance de
arena total y en los elementos, para cuadrar H0

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
Parametros cineticos.

R=8.31; % Constante universal (J/mol.K).
R2=8.2e-5; % Constante universal (atm.m3/k.mol).
Tn=25+273; % Temperatura de la biomasa inicial alimentado (K).

Pm=[0.036 0.130]; % Peso molecular promedio de los lumps gas y líquido
(kg/mol).
Cob=(Feed)/(Va(1)*(1-ea)); % Conc en zona anular (Kg/m3).

%
*****
***
% INICIALIZACION DE PARAMETROS:
%
% ARO Matriz 2x5 que contiene los valores iniciales de Ko (fila 1) y
% Ea (fila 2) para Kg (col. 1), Kl (col. 2), Kc (col. 3) y Klg
% (col.4)
% Tref Temperatura de referencia para Kref (°C)
%
*****
***

Tref=823;
BIBL_Ko=[536.2297 4.2645 0.01117 138.3];%
BIBL_Ea=[76.8215 33.453 5.604 55.6];%
BIBL_Ea=1000*BIBL_Ea;
%K1=BIBL_Ko.*exp(-BIBL_Ea./(8.31*(450+273)))
ARO(1,1:4)=BIBL_Ko.*exp(-BIBL_Ea/(R*(Tref)));
ARO(2,1:4)=BIBL_Ea/R;

%
*****
***
% LLAMADA A LA FUNCION DE OPTIMIZACION
%
*****
***

[AR,akatsa,KONBERG,ITER_KOP]=fminsearch('hoberena_SBRB',ARO,[],T,t, XEX
P,Tref,e,Qg,Qs,Va,Vs,Vf,f,Tn,R,R2,P,Pm,Cob,Feed);

%
*****
***
% CALCULO DE Ko Y Ea
%
*****
***

Ko=AR(1,1:4)./exp(-AR(2,1:4)/(Tref))
Ea=AR(2,1:4)*R/1000

```

```

%
*****
***
% FINAL DEL PROGRAMA: CONVERGENCIA (1= SI, 0=NO) Y EXPORTACION DE
DATOS.
%
%
*****
***

KONBERG, ITER_KOP

aux=[0:0.1:0.7];
auy=[0:0.1:0.7];

subplot(3,3,1)
plot(t(:,2),XCALPT(:, :, 2), 'b');
title('450F');
xlabel('time');
ylabel('Conversion');
hold on
plot(t(:,2),XEXP(:, :, 2), 'mo');
subplot(3,3,2)
plot(t(:,1),XCALPT(:, :, 1), 'b');
title('450M');
xlabel('time');
ylabel('Conversion');
hold on
plot(t(:,1),XEXP(:, :, 1), 'mo');
subplot(3,3,3)
plot(t(:,3),XCALPT(:, :, 3), 'b');
title('450G');
xlabel('time');
ylabel('Conversión');
hold on
plot(t(:,3),XEXP(:, :, 3), 'mo');
subplot(3,3,4)
plot(t(:,5),XCALPT(:, :, 5), 'b');
title('500F');
xlabel('time');
ylabel('conversion');
hold on
plot(t(:,5),XEXP(:, :, 5), 'mo');
subplot(3,3,5)
plot(t(:,4),XCALPT(:, :, 4), 'b');
title('500M');
xlabel('time');
ylabel('conversion');
hold on
plot(t(:,4),XEXP(:, :, 4), 'mo');
subplot(3,3,6)
plot(t(:,6),XCALPT(:, :, 6), 'b');
title('500G');
xlabel('time');
ylabel('conversión');

```

```

    hold on
    plot(t(:,6),XEXP(:, :, 6), 'mo')
    subplot(3,3,7)
    plot(t(:,8),XCALPT(:, :, 8), 'b');
    title('550F');
    xlabel('time');
    ylabel('conversión');
    hold on
    plot(t(:,8),XEXP(:, :, 8), 'mo')
    subplot(3,3,8)
    plot(t(:,7),XCALPT(:, :, 7), 'b');
    title('550M');
    xlabel('time');
    ylabel('conversión');
    hold on
    plot(t(:,7),XEXP(:, :, 7), 'mo')
    subplot(3,3,9)
    plot(t(:,9),XCALPT(:, :, 9), 'b');
    title('550G');
    xlabel('time');
    ylabel('conversion');
    hold on
    plot(t(:,9),XEXP(:, :, 9), 'mo')

figure
for i=1:9
    plot(aux, auy);
    hold on
    plot(Xefin(i, :), Xfin(i, :), 'o');
end

-SBRB_ajuste_ecuadif:

function
dC=SBRB_ajuste_ecuadif(d,C,banat,ea,es,ef,Qg,Qs,Va,Vs,Vf,f,ARo,T,Tn,Tr
ef,R,R2,P,Pm);

Cba(1)=C(1);Cba(2)=C(2);Cba(3)=C(3);Cba(4)=C(4);Cga(1)=C(5);Cga(2)=C(6
);Cga(3)=C(7);Cga(4)=C(8);Cla(1)=C(9);Cla(2)=C(10);Cla(3)=C(11);...

Cla(4)=C(12);Cca(1)=C(13);Cca(2)=C(14);Cca(3)=C(15);Cca(4)=C(16);Cbs(1
)=C(17);Cbs(2)=C(18);Cbs(3)=C(19);Cbs(4)=C(20);Cgs(1)=C(21);...

Cgs(2)=C(22);Cgs(3)=C(23);Cgs(4)=C(24);Cls(1)=C(25);Cls(2)=C(26);Cls(3
)=C(27);Cls(4)=C(28);Ccs(1)=C(29);Ccs(2)=C(30);Ccs(3)=C(31);...
Ccs(4)=C(32);Cbf=C(33);Cgf=C(34);Clf=C(35);Ccf=C(36);Tr=C(37);

dTr=(1-Tr/2); % Curva sigmoidal desde 0 a 1 para modelar el aumento de
temperatura con t.
Tx=Tn+(T-Tn)*Tr/2; % Temperatura de la biomasa f(T)
%Tx=T; % temperatura
constante%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for i=1:1:4 %evitar vcalores negativos de K y Ea
    if ARo(1,i)<0;
        ARo(1,i)=ARo(1,i)*-1;
    else ARo(1,i)=ARo(1,i);
end

```

```

end
if ARO(2,i)<0;
    ARO(2,i)=ARO(2,i)*-1;
else ARO(2,i)=ARO(2,i);
end
end
K=ARO(1,1:4).*exp(ARO(2,1:4)*((1/(Tref))-1/(Tx)));% Constante de
reaccion f(T).

% Caudales de gas
Qgs(4)=Qg+K(1)*Cbs(4)*(1-es)*Vs*R2*T/(P*Pm(1))+K(2)*Cbs(4)*(1-
es)*Vs*R2*T/(P*Pm(2))-(K(4)*Cls(4)*Vs*es*R2*T/P)*(1/Pm(2)-1/Pm(1));
Qgs(3)=(1-f)*Qgs(4)+K(1)*Cbs(3)*(1-
es)*Vs*R2*T/(P*Pm(1))+K(2)*Cbs(3)*(1-es)*Vs*R2*T/(P*Pm(2))-
(K(4)*Cls(3)*Vs*es*R2*T/P)*(1/Pm(2)-1/Pm(1));
for i=2:-1:1
    Qgs(i)=Qgs(i+1)+K(1)*Cbs(i)*(1-
es)*Vs*R2*T/(P*Pm(1))+K(2)*Cbs(i)*(1-es)*Vs*R2*T/(P*Pm(2))-
(K(4)*Cls(i)*Vs*es*R2*T/P)*(1/Pm(2)-1/Pm(1));
end
Qga(4)=f*Qgs(4)+K(1)*Cba(4)*(1-
ea)*Va(4)*R2*T/(P*Pm(1))+K(2)*Cba(4)*(1-ea)*Va(4)*R2*T/(P*Pm(2))-
(K(4)*Cla(4)*Va(4)*ea*R2*T/P)*(1/Pm(2)-1/Pm(1));
for i=3:-1:1
    Qga(i)=Qga(i+1)+K(1)*Cba(i)*(1-
ea)*Va(i)*R2*T/(P*Pm(1))+K(2)*Cba(i)*(1-ea)*Va(i)*R2*T/(P*Pm(2))-
(K(4)*Cla(i)*Va(i)*ea*R2*T/P)*(1/Pm(2)-1/Pm(1));
end
Qgf=Qga(1)+Qgs(1)+K(1)*Cbf*(1-ef)*Vf*R2*T/(P*Pm(1))+K(2)*Cbf*(1-
ef)*Vf*R2*T/(P*Pm(2))-(K(4)*Clf*Vf*ef*R2*T/P)*(1/Pm(2)-1/Pm(1));

% [Kg K1 Kc Klg]
% [K1 K2 K3 K4]

% Zona anular
dCba(1)=Qs*Cbf/((1-ea)*Va(1))-(K(1)+K(2)+K(3))*Cba(1)-Qs*Cba(1)/((1-
ea)*Va(1)); % Cna(1)
dCga(4)=f*Qgs(4)*Cgs(4)/(ea*Va(4))+K(1)*Cba(4)*(1-ea)/ea+K(4)*Cla(4)-
Qga(4)*Cga(4)/(ea*Va(4)); % Cga(4)
dCla(4)=f*Qgs(4)*Cls(4)/(ea*Va(4))+K(2)*Cba(4)*(1-ea)/ea-K(4)*Cla(4)-
Qga(4)*Cla(4)/(ea*Va(4)); % Cla(4)
dCca(1)=Qs*Ccf/((1-ea)*Va(1))+K(3)*Cba(1)-Qs*Cca(1)/((1-ea)*Va(1)); %
Cna(1)
for i=2:4
    dCba(i)=Qs*Cba(i-1)/((1-ea)*Va(i))-(K(1)+K(2)+K(3))*Cba(i)-
    Qs*Cba(i)/((1-ea)*Va(i)); % Cna del 2 al 4
    dCga(i-1)=Qga(i)*Cga(i)/(ea*Va(i-1))+K(1)*Cba(i-1)*(1-
    ea)/ea+K(4)*Cla(i-1)-Qga(i-1)*Cga(i-1)/(ea*Va(i-1)); % Cga del 1 al 3
    dCla(i-1)=Qga(i)*Cla(i)/(ea*Va(i-1))+K(2)*Cba(i-1)*(1-ea)/ea-
    K(4)*Cla(i-1)-Qga(i-1)*Cla(i-1)/(ea*Va(i-1)); % Cga del 1 al 3
    dCca(i)=Qs*Cca(i-1)/((1-ea)*Va(i))+K(3)*Cba(i)-Qs*Cca(i)/((1-
    ea)*Va(i)); % Cca
end

% Zona de spout
dCbs(4)=Qs*Cba(4)/((1-es)*Vs)-(K(1)+K(2)+K(3))*Cbs(4)-Qs*Cbs(4)/((1-
es)*Vs); % Cna(1)

```



```

tend(n)=t(end,n);
Co(1)=Cob;
Co(2:37)=zeros(1,36); %valores iniciales

[tint,C]=ode23tb('SBRB_ajuste_ecuadif',[0:(tend(n)/(tf-1)):tend(n)],Co,[],ea,es,ef,Qg(n),Qs,Va,Vs,Vf,f,AR,T(n),Tn,Tref,R,R2,P,Pm);

Cba=[C(:,1),C(:,2),C(:,3),C(:,4)];
Cga=[C(:,5),C(:,6),C(:,7),C(:,8)];
Cla=[C(:,9),C(:,10),C(:,11),C(:,12)];
Cca=[C(:,13),C(:,14),C(:,15),C(:,16)];
Cbs=[C(:,17),C(:,18),C(:,19),C(:,20)];
Cgs=[C(:,21),C(:,22),C(:,23),C(:,24)];
Cls=[C(:,25),C(:,26),C(:,27),C(:,28)];
Ccs=[C(:,29),C(:,30),C(:,31),C(:,32)];
Cbf=C(:,33);
Cgf=C(:,34);
Clf=C(:,35);
Ccf=C(:,36);
Tr=Tn+(T(n)-Tn)*[C(:,37)]/2;

for i=1:1:4 %evitar vcalores negativos de K y Ea
    if AR(1,i)<0;
        AR(1,i)=AR(1,i)*-1;
    else AR(1,i)=AR(1,i);
    end
    if AR(2,i)<0;
        AR(2,i)=AR(2,i)*-1;
    else AR(2,i)=AR(2,i);
    end
end

for i=1:1:1000
    % [Kg K1 Kc Klj]
    % [K1 K2 K3 K4]

    K(i,1:4)=AR(1,1:4).*exp(AR(2,1:4).*((1/(Tref))-(1/(Tr(i))))); %
con TX
    %K(i,1:4)=AR(1,1:4).*exp(AR(2,1:4).*((1/(Tref))-(1/(T(n))))); %cON
T cte

    % Caudales de gas
    Qgs(i,4)=Qg(n)+K(i,1).*Cbs(i,4).*(1-
es).*Vs.*R2.*T(n)./(P*Pm(1))+K(i,2).*Cbs(i,4).*(1-
es).*Vs.*R2.*T(n)./(P*Pm(2))-
(K(i,4).*Cls(i,4).*Vs.*es.*R2.*T(n)./P).*(1/Pm(2)-1/Pm(1)));
    Qgs(i,3)=(1-f).*Qgs(i,4)+K(i,1).*Cbs(i,3).*(1-
es).*Vs.*R2.*T(n)./(P*Pm(1))+K(i,2).*Cbs(i,3).*(1-
es).*Vs.*R2.*T(n)./(P*Pm(2))-
(K(i,4).*Cls(i,3).*Vs.*es.*R2.*T(n)./P).*(1/Pm(2)-1/Pm(1)));
for j=2:-1:1
    Qgs(i,j)=Qgs(i,j+1)+K(i,1).*Cbs(i,j).*(1-
es).*Vs.*R2.*T(n)./(P*Pm(1))+K(i,2).*Cbs(i,j).*(1-

```

```

es).*Vs.*R2.*T(n)./(P*Pm(2))-
(K(i,4).*Cls(i,j).*Vs.*es.*R2.*T(n)./P).* (1/Pm(2)-1/Pm(1));
end
    Qga(i,4)=f.*Qgs(i,4)+K(i,1).*Cba(i,4).*(1-
ea).*Va(4).*R2.*T(n)./(P*Pm(1))+K(i,2).*Cba(i,4).*(1-
ea).*Va(4).*R2.*T(n)./(P*Pm(2))-
(K(i,4).*Cla(i,4).*Va(4).*ea.*R2.*T(n)./P).* (1/Pm(2)-1/Pm(1));
for j=3:-1:1
    Qga(i,j)=Qga(i,j+1)+K(i,1).*Cba(i,j).*(1-
ea).*Va(j).*R2.*T(n)./(P*Pm(1))+K(i,2).*Cba(i,j).*(1-
ea).*Va(j).*R2.*T(n)./(P*Pm(2))-
(K(i,4).*Cla(i,j).*Va(j).*ea.*R2.*T(n)./P).* (1/Pm(2)-1/Pm(1));
end
    Qgf(i)=Qga(i,1)+Qgs(i,1)+K(i,1).*Cbf(i).*(1-
ef).*Vf.*R2.*T(n)./(P*Pm(1))+K(i,2).*Cbf(i).*(1-
ef).*Vf.*R2.*T(n)./(P*Pm(2))-
(K(i,4).*Clf(i).*Vf.*ef.*R2.*T(n)./P).* (1/Pm(2)-1/Pm(1));

Fg(i)=Qgf(i)*Cgf(i);% flujo masico gas
Fl(i)=Qgf(i)*Clf(i); % flujo masico liq
if i<1.5
Xs(i,1)=0;
Xs(i,2)=0;
else
Xs(i,1)=Xs(i-1,1)+sum(Fg(i)*tend(n)/(tf-1))/Feed;
Xs(i,2)=Xs(i-1,2)+sum(Fl(i)*tend(n)/(tf-1))/Feed;
Xc(i)=(Ccf(i)*Vf*(1-ef)+((Ccs(i,1)+Ccs(i,2)+Ccs(i,3)+Ccs(i,4))*Vs*(1-
es))+((Cca(i,1)*Va(1)+Cca(i,2)*Va(2)+Cca(i,3)*Va(3)+Cca(i,4)*Va(4))*(1-
ea)))/Feed;
end

end

Xfin(n,:)=[Xs(end,1) Xs(end,2) Xc(end)];
Xefin(n,:)=XEXP(end,:,n);

for i=1:2
    XCALPT(:,i,n)=interp1(tint,Xs(:,i),t(:,n));
end
XCALPT(:,3,n)=interp1(tint,Xc(:,n),t(:,n));

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

    %akatsaxfin=akatsax+sum((Xfin(n,:)-Xefin(n,:)).*(Xfin(n,:)-
Xefin(n,:)));
    %akatsaxfin=sum((Xfin(n,:)-Xefin(n,:)).*(Xfin(n,:)-Xefin(n,:)));
    %akatsax=akatsax+sum(sum((XCALPT(:, :, n)-
XEXP(:, :, n)).*(XCALPT(:, :, n)-XEXP(:, :, n))));
end
akatsaxfin=sum((Xfin(:, :)-Xefin(:, :)).*(Xfin(:, :)-Xefin(:, :)));
akatsax=sum(sum((XCALPT(:, :, :)-XEXP(:, :, :)).*(XCALPT(:, :, :)-
XEXP(:, :, :))));
akatsax=sum(akatsax);

```

