Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

Ingeniería Básica de un pirolizador de orujillo

Autor: Manuel Alberto Morales Carrasco

Tutor: Pedro Antonio Ollero de Castro

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021









Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

Ingeniería Básica de un pirolizador de orujillo

Autor:

Manuel Alberto Morales Carrasco

Tutor:

Pedro Antonio Ollero de Castro Catedrático

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla Sevilla, 2021

Proyecto Fin de Carrera: Ingeniería Básica de un pirolizador de orujillo

Autor:	Manuel Alberto Morales Carrasco
Tutor:	Pedro Antonio Ollero de Castro
El tribunal nomb	rado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:
Presidente:	
Vocales:	
Secretario:	
Acuerdan otor	garle la calificación de:
	~ W ***
	Sevilla, 2021

Agradecimientos

A mis padres y hermana
A María
A mis amigos
A mi tutor D. Pedro Ollero

i

Resumen

El presente documento desarrolla la implementación en EES de un modelo de simulación de un pirolizador de biomasa, consistente en un horno rotatorio con calentamiento indirecto, en que se puede llevar a cabo una pirólisis lenta de biomasa para obtener un carbonizado rico en carbono. El modelo está compuesto por las ecuaciones de balance de materia y energía a lo largo del horno y por tres submodelos: el modelo de flujo de sólidos, el modelo de transferencia de calor entre los tres elementos constituyentes (la pared caliente, el lecho de sólidos y el gas) y el modelo cinético que expresa la velocidad de conversión de la biomasa. Este modelo de simulación es una valiosa herramienta de ayuda para realizar la ingeniería básica de un pirolizador rotatorio, ya que permite simular el efecto que tienen, sobre el tiempo de residencia de los sólidos y el perfil de temperatura, parámetros de diseño y operación tales como el radio y la longitud del horno, los factores de llenado en la zona de alimentación y en la zona de descarga, la velocidad de giro, la inclinación del horno y la temperatura de la carcasa.

El propósito inicial fue el de desarrollar un modelo que ayudara a realizar la ingeniería básica de un pirolizador de orujillo. Sin embargo, al no encontrase datos sobre la cinética de pirólisis del orujillo, el modelo desarrollado se basa en datos de la cinética de pirólisis de astillas de madera. En este documento se explica cómo obtener los datos necesarios para el orujillo por lo que, una vez que se disponga de ellos, prácticamente lo único que habrá que cambiar en el modelo desarrollado serán los parámetros que describen la cinética de pirólisis.

ii

Abstract

This document develops the implementation in EES of a simulation model of a biomass pyrolizer, consisting of a rotary kiln with indirect heating, in which a slow pyrolysis of biomass can be carried out to obtain a char rich in carbon. The model is composed of the mass and energy balance equations throughout the furnace and of three sub-models: the solid flow model, the heat transfer model between the three constituent elements (the hot wall, the solid bed and the gas) and the kinetic model that expresses the conversion rate of biomass. This simulation model is a valuable tool to help you carry out the basic engineering of a rotary pyrolizer, since it allows you to simulate the effect they have, on the residence time of the solids and the temperature profile, design and operating parameters such as furnace radius and length, fill factors in feed zone and discharge zone, rotational speed, furnace tilt, and shell temperature.

The initial purpose was to develop a model that would help to carry out the basic engineering of a pyrolizer for orujillo. However, since no data was found on the pyrolysis kinetics of olive pomace, the model developed is based on data on the pyrolysis kinetics of wood chips. This document explains how to obtain the necessary data for olive pomace so that, once they are available, the only thing that will have to be changed in the developed model will be the parameters that describe the pyrolysis kinetics.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de Tablas	vi
Índice de Figuras	vi
1 Introducción	1
2 Orujillo	3
2.1 Valoración energética propuesta	4
3 Pirólisis	5
3.1 Tipos de pirólisis	6
3.1.1 Pirólisis lenta o convencional	6
3.1.2 Pirólisis intermedia	6
3.1.3 Pirólisis rápida	6
3.2 Pirólisis Lenta	7
3.3 Carbonizado	8
3.3.1 Usos y aplicaciones	8
4 Selección del pirolizador	9
4.1 Clasificación	9
4.1.1 Reactor tipo batch	9
4.1.2 Reactor semi-continuo	10
4.1.3 Reactor continuo	11
4.2 Criterio de selección	12
4.3 Reactor de tipo rotatorio	12
4.3.1 Descripción del diseño básico de un pirolizador rotatorio	13
5 Descripción del proceso	14
5.1 Diagrama flujo	16
6 Modelo de un pirolizador rotatorio	17
6.1 Modelo de flujo de sólidos	18
6.1.1 Radio	18
6.1.2 Número de Froude	18
6.1.3 Factor de llenado	19
6.1.4 Inclinación del horno	19
6.1.5 Longitud del reactor 6.1.6 Áreas de contacto	20
	21 24
6.1.7 Tiempo de residencia 6.2 Modelo de transferencia de calor	24 25
6.2.1 Conducción	25 26
6.2.2 Convección	27
6.2.3 Radiación	28

6.2.4	Balances de energía	31
6.3 Mo	odelo cinético	32
6.3.1	Parámetros cinéticos	32
6.3.2	Distribución de productos	34
6.3.3	Calor de reacción	35
6.3.4	Humedad	36
6.4 Res	solución del modelo de simulación	36
7 Resulta	dos	38
8 Conclus	siones	52
9 Anexos		53
Anexo A: I	Modelo de Saeman	53
Anexo B: I	Procedimiento a seguir para la obtención de los parámetros cinéticos	54
Anexo C: (Código completo del programa	56
Referencias		62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Datos de entrada	17
Tabla 2: Datos cinéticos a usar	33
Tabla 3:Distribución de gases ligeros según temperatura	35
Tabla 4: Variación de las áreas de contacto en función de z	46
Tabla 5: Variación de los calores de reacción en función de z	47
Tabla 6: Variación de las temperaturas en función de z	48
Tabla 7: Variación de las masas en función de z	49
Tabla 8: Variación de la constante cinética y el calor de reacción en función de z	50
Tabla 9: Variación de la conversión y el calor de reacción en función de z	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Proceso de producción del aceite de oliva	3
Figura 2: Productos de la pirólisis de biomasa	5
Figura 3: Estructura molecular a)celulosa; b)hemicelulosa	7
Figura 4: Estructura molecular de la lignina.	7
Figura 5: Carbonizado	8
Figura 6: Horno tipo Batch	10
Figura 7: Reactor tipo túnel.	11
Figura 8: Reactor tipo Lurgi	11
Figura 9: Reactor tipo rotatorio	13
Figura 10: Pirolizador de flujo cruzado	15
Figura 11: Diagrama de un scrubber	15
Figura 12: Diagrama de flujo de la pirólisis lenta con horno rotatorio [11].	16
Figura 13. Casos según número de Froude.	19
Figura 14: Esquema nomenclatura pirolizador vista lateral	20
Figura 15: Esquema nomenclatura reactor vista frontal	21
Figura 16: Esquema nomenclatura vista en perspectiva	22
Figura 17: f vs H/R	23
Figura 18: Esquema interacciones térmicas	25
Figura 19: Esquema del flujo de calor por conducción	26
Figura 20: Esquema flujo de calor por convección	27
Figura 21: Esquema flujo de calor por radiación	29
Figura 22: Mecanismo de reacción	32
Figura 23: Rendimiento productos de la pirólisis de la paja	35
Figura 24: Logo EES	37
Figura 25: Datos de partida de la simulación	38
Figura 26: Variación de las áreas de contacto en función de z	39
Figura 27: Variación de los calores de reacción en función de z (1)	40
Figura 28: Variación de los calores de reacción en función de z (2)	41
Figura 29: Variación de las temperaturas en función de z	41
Figura 30: Variación de la temperatura de los gases con masa constante y no constante en función de z	42
Figura 31: Variación de la masa de sólidos teniendo y sin tener en cuenta a la humedad en función de z	43
Figura 32: Variación de los caudales másicos en función de z	43
Figura 33: Variación de la constante cinética y el calor de reacción en función de z	44
Figural 34: Variación de la conversión y el calor de reacción en función de z	45
Figura 35: Ubicación del rango de α válido para el método Friedman para 5°C/min	55

1 Introducción

Lo que no te mata, te hace más fuerte.
Friedrich Nietzsche

no de los productos más conocidos y admirados de nuestro país es el aceite de oliva virgen extra (AOVE), alimento imprescindible en la más que conocida dieta mediterránea. Al igual, es muy conocido su proceso de producción basado en la molturación de las aceitunas y la centrifugación en frío de la pasta resultante para poder extraer el aceite sin que pierda ninguna de sus propiedades. Sin embargo, lo menos conocido es lo que sucede con el residuo que no se convierte en AOVE, conocido como alperujo, el cual está compuesto de la piel del fruto, su hueso y partes de la "carne" de éste.

En el alperujo queda todavía aceite contenido que no se ha extraído mediante el proceso físico inicial. Sin embargo, al usar medios químicos se consigue extraer, gracias a las fábricas conocidas como "extractoras", la mayoría del aceite restante en la pasta. Para dicha extracción se usa el hexano como disolvente, de forma que este retiene toda la grasa posible para una posterior separación de ambos compuestos. El calor también desarrolla un papel de vital importancia gracias a que este hace que la solubilidad de ambos productos aumente, aunque a costa de perder alguna propiedad característica del AOVE como el aroma. Una vez finalizado el proceso extractivo y ya obtenido el producto conocido como aceite de orujo de oliva, queda un residuo de carácter biomásico conocido como orujillo, el cual va a ser el protagonista de este estudio junto con el proceso químico conocido como pirólisis.

Este proceso basado en el calor indirecto y en la ausencia de agente oxidante más conocido, el oxígeno, será comparado con otras formas de valorización energética de la biomasa elegida teniendo en cuenta como idea principal la conservación del medio ambiente. También se describirá detalladamente el proceso completo de la pirólisis con todos los equipos que la rodean, pero siempre teniendo en cuenta que el enfoque principal de este trabajo será el estudio del comportamiento del pirolizador en sí.

Para ello, se realizará un modelo completo y bastante realista del reactor en el programa Engineering Ecuation Solver (EES), donde se implementarán tres modelos distintos que describirán el comportamiento de dicho equipo. Los modelos utilizados son los siguientes:

- Modelo de flujo de sólidos
- Modelo de transferencia de calor.
- Modelo cinético.

La implementación es un paso muy importante, complicado y que a su vez requiere de un proceso lento y minucioso de forma que los pasos que se den sean seguros y esto se traduzca en el funcionamiento correcto del programa. Para ello habrá que prestar especial atención al modelo de transferencia de calor al ser este el más importante porque de él depende el modelo cinético y, por tanto, la formación del producto.

También será un aspecto clave la discusión de del tipo de pirólisis y el tipo de pirolizador que se usará en este trabajo. Esto determinará parámetros de vital importancia como las temperaturas, el tiempo de residencia o la conversión.

Además, comentar el enfoque de resolución que se va a seguir en el modelado del reactor. Este se va a dividir en "n" rebanadas, donde para cada una de ellas se van a calcular todos los parámetros necesarios para un mejor ajuste y para, posteriormente, ver la evolución con la ayuda de gráficas y tablas. Conforme se profundice en este documento se irá explicando de manera más completa este método.

Cabe destacar que los datos cinéticos empleados para la resolución del modelo del pirolizador no son los del orujillo, ya que no se dispone de ellos. En este documento se describe también que experiencias o que análisis habría que hacer en el laboratorio para obtener los datos necesarios para aplicar el modelo desarrollado al orujillo.

El sabio no dice nunca todo lo que piensa, pero siempre piensa todo lo que dice.

Aristóteles

l orujillo es un residuo proveniente de la industria agroalimentaria y concretamente de la industria oleícola. Éste es a su vez un subproducto de un subproducto como se ver en la [Figura 1]. En ella se puede observar que todo comienza con las aceitunas donde pasando por un proceso físico de molturación y centrifugado se obtiene el tan preciado AOVE. Éste presenta el 27% (p/p) de la cantidad inicial de fruto, siendo el 73% (p/p) restante el alperujo [1]. Subproducto que se ha llegado a reutilizar muy bien debido a que existen dos caminos a tomar. Uno conocido coloquialmente como en el "repaso" que no es más que una segunda centrifugación, pero esta vez añadiendo calor al proceso para fomentar la separación de la grasa y el alperujo y otro basado en procesos químicos en las fábricas extractoras las cuales usan un disolvente químico muy conocido como es el hexano. Para la extracción mediante disolventes también se usa el calor para desplazar las solubilidades de ambos compuestos y posteriormente se separan y reutiliza el hexano. Una vez extraído todo el aceite restante del orujo, obtenemos el subproducto conocido como orujillo.

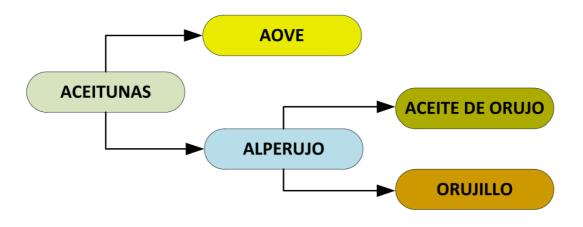


Figura 1: Proceso de producción del aceite de oliva

El orujillo se caracteriza por tener una muy baja humedad media de alrededor del 10%. Su fracción seca está compuesta por piel (15-30%), hueso (30-45%) y sólidos finos de pulpa (30-50%) [1].

Según la Convención del Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) podríamos

considerar a este último residuo como biomasa ya que se ajusta a la perfección a la definición que proporcionan, la cual establece que: se puede considerar biomasa a la materia orgánica biodegradable y no fosilizada proveniente de plantas, animales y microorganismos.

Dicha biomasa tiene un poder calorífico de 4200 kcal/kg en base seca por lo que es usada en distintos procesos para la generación de energía eléctrica y térmica. La principal valoración energética basa en la combustión, donde los gases producidos por esta que se encuentran a alta temperatura calientan agua para producir vapor de agua y que este mueva una turbina de vapor para producir energía eléctrica la cual se usará para autoconsumo o para verterla en la red con su compensación económica correspondiente por parte de la compañía eléctrica. También se usa para dotar de calor al proceso ya sea mediante el mismo vapor de agua o mediante aceites térmicos. Sin embargo, existen una serie de inconvenientes asociado a la combustión del orujillo que hacen que se deba de plantear otra forma de valorización energética.

Uno de los principales es el contenido en cenizas, potasio, cloro y cloruro potásico, compuestos que producen severos problemas de ensuciamiento en el proceso. Las cenizas volantes pueden depositarse en los haces tubulares de los sobrecalentadores de las calderas encargadas de la liberación de la energía térmica. Del mismo modo la piedra amarillenta conocida como cloruro potásico tiene una gran capacidad aislante, lo que sumado a su tendencia a cubrir los tubos del sobrecalentador, hace que se transmita muy mal el calor.

Para intentar solventar estos problemas se va a plantear una alternativa de valorización energética ya que solo en Andalucía en una campaña media se producen aproximadamente 1.200.000 toneladas de esta biomasa [1]. Indicando así que tiene mucho potencial energético y que se puede contribuir de forma notable al medio ambiente.

2.1 Valoración energética propuesta

Para esta valorización energética en lugar de centrarse en la producción de electricidad y energía térmica como se basa la combustión, se plantea buscar la formación de un compuesto sólido llamado carbonizado. El carbonizado está formado por carbono en su mayoría y proviene de la pirólisis. Dicho proceso es el que se plantea como alternativa a la combustión del orujillo para aprovechamiento de este.

La pirólisis es un proceso termoquímico que se basa en la transformación física y química de los compuestos en ausencia de oxígeno. Se caracteriza por la formación de tres compuestos: el carbonizado, el aceite de pirólisis y los gases ligeros. El carbonizado sería el producto principal ya que es el que más posibles usos industriales y no industriales tiene y, por tanto, el de mayor repercusión económica. El aceite de pirólisis es un líquido viscoso con olor a humo el cual se usa ampliamente en procesos térmicos. Los gases inflamables conocidos como ligeros son aquellos cuyo propósito principal suele ser el de alimentar de calor al propio proceso, haciendo disminuir los costes y aumentando el beneficio.

3 PIRÓLISIS

El destino es el que baraja las cartas, pero nosotros somos los que jugamos.

William Shakespeare

n la industria, se pueden distinguir tres clases de procesos en cuanto a la categoría de valorización termoquímica de la biomasa: gasificación, combustión y pirólisis. La elección de uno u otro estará condicionada por el producto final a conseguir, el tipo de alimentación y la escala de fabricación elegida.

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible mediante una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante. Esta se caracteriza por un muy buen funcionamiento a baja escala, lo que ofrece poca flexibilidad. Otra desventaja es la poca variedad que se ofrece en la alimentación ya que, aun siendo la misma materia prima, con que varíe el tamaño de la partícula puede caer mucho la eficiencia.

La combustión es la reacción química donde, mediante el uso del oxígeno, se produce quema un combustible para dar dióxido de carbono y agua. Aunque en este caso no se aplique la desventaja principal de la combustión que es la producción de gases efecto invernadero porque se trata de una biomasa como combustible, esta lleva otros inconvenientes asociados como se ha visto anteriormente.

La pirólisis es la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materia, exceptuando metales y vidrios, causada por un calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno y de cualquier halógeno. Este tipo de reacción involucra cambios tanto químicos como físicos de forma simultánea, los cuales son completamente irreversibles. Los productos serían los gases de pirólisis, el aceite de pirólisis y el "char" o carbonizado.

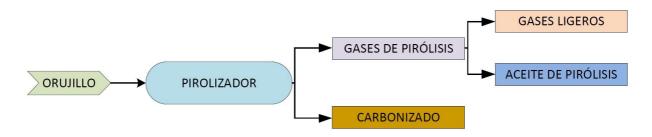


Figura 2: Productos de la pirólisis de biomasa

Los gases de ligeros o gases incondensables se caracterizan por no pasar a forma líquida incluso después de la refrigeración correspondiente. El gas está formado principalmente por compuestos gaseosos de bajo peso molecular como el hidrógeno (H₂), el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH4) y el etileno (C₂H₄) [2]. Aun así, la composición completa del gas no está definida en su totalidad ya que en el proceso de la pirólisis se producen muchas reacciones simultáneamente y varía mucho según la biomasa escogida para la alimentación, la temperatura del proceso, la humedad o el tiempo de residencia de los sólidos entre otros. Este gas producto se usa principalmente como combustible para dotar de la energía necesaria en forma de calor al proceso en sí ya que raramente será considerado como producto final.

El bioaceite o aceite de pirólisis se caracteriza por una apariencia de color marrón oscuro de composición muy variada. Este es un fluido viscoso que se obtiene al enfriar los gases de salida del pirolizador, es decir, es la fracción condensable de dichos gases. Siendo la incondensable los gases de ligeros. Cabe destacar que dependiendo de la composición de la biomasa y de las condiciones del proceso, podría distinguirse entre dos fases, una acuosa y otra orgánica. Los aceites orgánicos producidos tienen una ventaja considerable ya que tienen una gran similitud a los aceites con origen en el petróleo, de modo que el almacenamiento, el transporte y el manejo es muy similar.

En cuanto a la parte sólida del producto de pirólisis conocida como carbonizado o "char" destaca por su alto contenido en carbono y por ser biológicamente estable. Su principal uso es la producción de energía o para el acondicionamiento de suelos, además del uso de adsorbente a modo de filtración.

3.1 Tipos de pirólisis

La pirólisis es un proceso químico complejo que generalmente se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores tanto de composición como del proceso en sí. Existen diferentes procesos pirolíticos que se diferencian según la velocidad de calentamiento de la biomasa y del tiempo de residencia de esta dentro del reactor. Así se diferencian los tres tipos principales:

3.1.1 Pirólisis lenta o convencional

La pirólisis convencional tiene lugar a una velocidad de calentamiento lenta, alcanzado una temperatura máxima en el sólido de unos 550°C. En estas condiciones se obtienen los tres productos comentados anteriormente de forma que el carbonizado es el que obtiene mayor rendimiento. Suele tener un tiempo de residencia de apenas unas horas.

3.1.2 Pirólisis intermedia

Este tipo de pirólisis está a medio camino de la lenta y la rápida con una velocidad de calentamiento moderada y temperaturas máxima de 650°C en los sólidos. A estas temperaturas se producen y con esta velocidad de calentamiento se pueden llegar a producir reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasar a formar parte de los gases no condensados. Su tiempo de residencia está en torno al minuto de duración. Cabe destacar que a escala comercial solamente se han logrado reactores de lecho fluido y se han instalado plantas piloto en varios lugares de la unión europea. La pirólisis intermedia se focaliza en la producción del aceite de pirólisis con un rendimiento de aproximadamente el 50% en peso.

3.1.3 Pirólisis rápida

Si se tiene una velocidad de calentamiento muy alta y un tiempo de residencia de apenas unos segundos se habla de pirólisis rápida. Las reacciones se producen prácticamente al entrar al reactor y se desplazan hacia la producción de gases ligeros. Este tiempo de residencia tan pequeño hace que no se produzca ningún tipo de rotura a nivel molecular para asegurar un buen producto final. Se caracteriza por tener una temperatura de los sólidos de unos 800-1000°C [3].

3.2 Pirólisis Lenta

Dado que el producto elegido como el principal es el conocido como carbonizado, se elegirá la pirólisis lenta como el método a seguir al ser la que se focaliza más en su producción.

La clave, sin duda, de la pirólisis lenta es la temperatura. Por este motivo puede haber confusión entre pirólisis lenta y torrefacción ya que estas tienen procesos productivos muy similares, exceptuando dicho parámetro.

La torrefacción concentra la energía de la alimentación al quitar la humedad de la biomasa y mediante la degradación parcial de la hemicelulosa y, en menor medida, de la celulosa. Además, este proceso necesita de un pretratamiento el cual ayuda a la trituración de la materia y a dar estabilidad biológica.

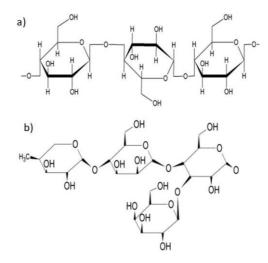


Figura 3: Estructura molecular a)celulosa; b)hemicelulosa

En cuanto a las diferencias entre la torrefacción y la pirólisis lenta se pueden distinguir dos principales. La primera es que el rendimiento de los sólidos producidos en la torrefacción es de un 85% en peso, mientras que el de la pirólisis lenta es de un modesto 30% en peso. La segunda y más importante viene dada por la composición de la materia sólida producida ya que como se ha mencionado anteriormente la torrefacción produce la degradación parcial de la hemicelulosa, principalmente, y la pirólisis lenta degrada la lignina por completo, aunque ambas liberan todos los compuestos volátiles.

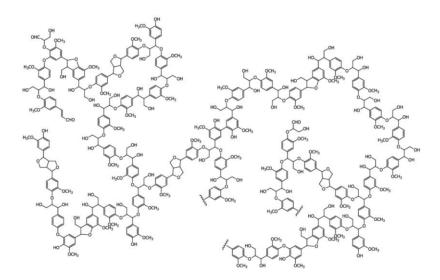


Figura 4: Estructura molecular de la lignina.

3.3 Carbonizado

El carbonizado se caracteriza por tener una composición en carbono del 85% en peso y además por tener una alta estabilidad tanto biológica como química [2]. Para definir el tipo de carbonizado que se ha obtenido se usan muchos parámetros y entre ellos se encuentran; superficie interna, dureza, resistencia a la compresión, densidad de la partícula, porosidad y poder calorífico. Según el uso final del producto, al comprador le interesará que tenga más relevancia una propiedad u otra. Por ejemplo, si el uso final es como combustible para una barbacoa, interesa que tenga un alto poder calorífico, mientras que, si se pretende usar como filtro en una torre de adsorción, interesa que tenga una superficie más elevada.



Figura 5: Carbonizado

3.3.1 Usos y aplicaciones

Entre los múltiples uso que tiene específicamente el "char" se encuentra la generación de electricidad al quemar el propio carbón en una caldera y generar vapor de agua que se expande en una turbina, como combustibles para barbacoas, en la industria metalúrgica al mezclarlo con determinados compuestos para hacer un tipo concreto de aleaciones o para añadir dureza a estas, para la purificación de gases y aguas contaminadas mediante sus propiedades adsorbentes, en la industria médica ya que adsorbe muy bien el veneno o como aditivo a cosméticos o cremas.

4 SELECCIÓN DEL PIROLIZADOR

There is no wealth like knowledge, no poverty like ignorance

Alib Ibn Abi Talib

Tna vez conocida en profundidad la pirólisis, los distintos productos y, sobre todo, las temperaturas que necesitamos para maximizar la generación de carbonizado, se pasará en este capítulo a la descripción de los distintos tipos de pirolizador existentes para los que se expondrán sus ventajas e inconvenientes con una elección final justificada del que sea más conveniente en este caso.

Para la correcta selección del reactor es necesario distinguir las distintas tecnologías existentes teniendo en cuanta siempre el producto final deseado. Si se habla respecto al modo de calentamiento se distinguen dos tipos: externo o interno. Externo se refiere a que existe una superficie de contacto entre donde se produce la reacción y donde existe mayor temperatura e interno se refiere a que la fuente de calor, como puede ser una llama, está en contacto directo con la biomasa. Si n embargo, también se pueden distinguir según el modo de operación en el que esté basado: tipo batch o discontinuo, semicontinuo o continuo.

Para este trabajo la clasificación según el modo de calentamiento no aplica debido a que la pirólisis se basa en la descomposición física y química de forma simultánea de los distintos compuestos siempre en una atmósfera anóxica, es decir, en ausencia de oxígeno. Condición que sería casi imposible de cumplir si existiese una combustión interna o si al reactor le llegaran directamente gases de combustión, ya que estos pueden contar con oxígeno en exceso que quedaría libre en el propio pirolizador.

De este modo, la calificación llevada a cabo distingue solo entre los tres modos de operación existentes.

4.1 Clasificación

Hoy en día en la industria se pueden encontrar pirolizadores con los tres tipos de operaciones mencionadas anteriormente según sea la conveniencia del proceso y del producto final a desarrollar. Cada una de ellas viene con sus ventajas y sus inconvenientes, tanto de capacidad como de rentabilidad.

4.1.1 Reactor tipo batch

Este reactor se caracteriza por ser un proceso estrictamente no continuo. Funciona de una forma muy sencilla dentro de la complejidad de la pirólisis. El reactivo se introduce en el reactor, normalmente rectangular de hormigón como se ve en la [Figura 6], se aumenta la temperatura del interior para que se produzcan las reacciones y posteriormente se enfría y se recoge el producto resultante.

Una vez conocido como funciona el reactor tipo batch para la pirólisis se pueden identificar varios inconvenientes. Uno de ellos es el enfriamiento que hay que realizar para poder recoger el producto, ya que este

se encuentra a muy altas temperaturas. A este tiempo de espera hay que sumarle el tiempo que los reactivos están reaccionando, pudiendo llegar a tardar hasta 25 días para un rendimiento de char de entre un 5 y un 20% en peso del inicial. También hay que tener en cuenta que normalmente hay mucha mano de obra de tipo manual involucrada en este tipo de reactores.

A pesar de que este sea el tipo de procesamiento más antiguo para la biomasa y no tenga un rendimiento especialmente alto, hoy en día se sigue usando bastante debido a la facilidad y al bajo coste de operación y se considera una muy buena opción de inversión para los países en vías de desarrollo.

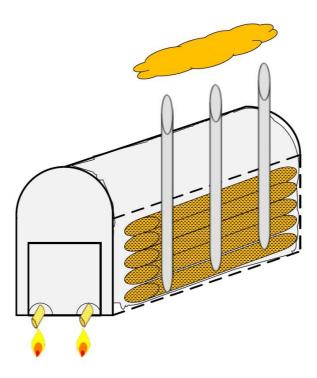


Figura 6: Horno tipo Batch

4.1.2 Reactor semi-continuo

Como su propio nombre indica, se encuentra a mitad de camino entre el reactor de tipo batch y el continuo. Este proceso se caracteriza por la alimentación de los reactivos y la descarga de los productos en bateas. Durante este tiempo, el reactor mantiene la temperatura constante para que al pasar la materia prima vaya calentándose y reaccionando poco a poco. De modo que la capacidad de este proceso aumenta considerablemente con respecto al primero visto. Además, el rendimiento del carbonizado es superior, en torno al 25% en peso porque la materia no es previamente quemada. Aun así, tiene u tiempo de residencia superior al día por cada batea de carga.

Uno de los más comunes es el reactor de tipo túnel [Figura 7]. En este la alimentación se carga en vagones que viajan ayudados por una cinta a través de varios compartimentos sellados donde cada uno tiene una temperatura seleccionada específicamente para aumentar el rendimiento lo mayor posible. Los primero compartimentos se usan para secar la biomasa, después está el compartimento de carbonización donde se produce el carbonizado por la pirólisis. Finalmente es necesario el uso de un compartimento de enfriamiento para poder recoger el producto.

Para implementar este tipo de reactor se necesita de una cantidad considerable de espacio en la planta ya que tiene una longitud media de unos 25 metros y un diámetro aproximado de 2,5 metros. El mayor porcentaje de la longitud del reactor se debe al compartimento de enfriamiento y al contrario del reactor de tipo batch, este si está construido principalmente en acero.

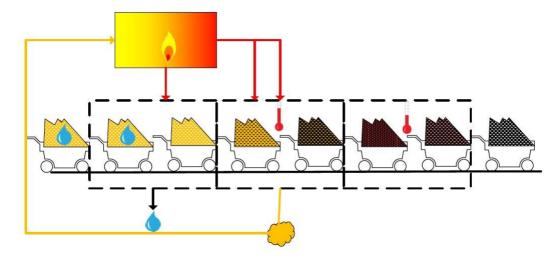


Figura 7: Reactor tipo túnel.

4.1.3 Reactor continuo

Su característica principal es que la alimentación, reacción y descarga se producen de forma ininterrumpida. Esto aumenta los costes de operación ya que necesita una fuente de calor externa para mantener las temperaturas, pero al mismo tiempo produce mucho más producto, es decir, tiene mayor rendimiento. Además, se pueden usar otros subproductos de la pirólisis como los gases ligeros para dotar de energía al proceso.

Dentro de los reactores de tipo continuo se pueden distinguir dos categorías según el tamaño de la partícula inicial de la materia prima. Los procesos Lambiotte, Reichert y Lurgi [Figura 8] se suelen usar para partículas del tamaño de palos o ramas las cuales no necesitan ningún tipo de pretratamiento para reducir su tamaño. Si el tamaño de la partícula es inferior a unos 2 centímetros de diámetro, se recurre al uso de procesos como el de Herreshoff, el reactor de tipo tornillo sin fin o el rotatorio.

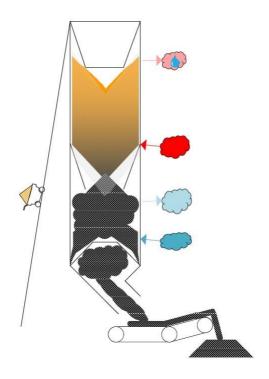


Figura 8: Reactor tipo Lurgi.

4.2 Criterio de selección

Una vez conocidos los tipos principales de reactores posibles para la pirólisis se van a dar las condiciones específicas para la elección del que ocupa este trabajo.

Como característica principal se desea una cantidad de procesamiento elevada de unos 2000 kilos a la hora de orujillo durante 8000 horas de producción al año (11 meses). Condición que hace que el tiempo de residencia en el proceso no sea elevado.

A su vez debe existir una cierta flexibilidad con el tamaño de partícula introducida al pirolizador, debido a que la materia prima puede provenir de distintas extractoras con configuraciones dispares de trituración. Además de contar con un fácil método de alimentación de la biomasa, algo que no es sencillo de conseguir debido a la necesaria ausencia de oxígeno.

Si existiese la posibilidad, sería conveniente que se pudieran utilizar productos de la pirólisis para abaratar costes en el proceso.

Sabiendo las distintas condiciones para el proceso y teniendo en cuenta que se busca maximizar la producción de carbonizado se ha decidido usar un modo de operación en continuo. Concretamente se usará un horno de tipo rotatorio de calentamiento mediante gases de la combustión producida por los gases ligeros, cumplimentado así todas las exigencias iniciales.

4.3 Reactor de tipo rotatorio

Consiste en un cilindro hueco con una pequeña inclinación el cual está rodeado por una carcasa exterior por la que circula gases a muy alta temperatura, siendo estos la fuente de calor para la pirólisis. Este reactor tiene que estar definido por el ángulo mencionado previamente, la longitud, el diámetro y la velocidad de rotación. Todos estos parámetros, junto con otros, determinan el mezclado y la homogeneidad dentro del reactor. Esta tecnología es muy común en las industrias cementeras, pero con la diferencia que en ellas el método de calentamiento es directo mediante una llama.

Normalmente en el interior de estos reactores existes elementos de ayuda del mezclado conocidos como aletas. Las aletas proporcionan homogeneidad a la hora del calentamiento y, por tanto, de la reacción. Además de aumentar la superficie de intercambio de calor [2]. Aun así, en el modelo diseñado para este trabajo se ha obviado su utilización debido a la complejidad añadida a la ya existente. Otro elemento ventajoso del uso de un horno rotatorio de calentamiento indirecto es que permiten un control de la temperatura muy preciso a lo largo del reactor.

Como primera etapa se tiene la alimentación de la materia prima al equipo, teniendo en cuenta que no debe se entrar oxígeno. Seguidamente el sólido comienza a calentarse al mismo tiempo que se evapora el agua en los primeros centímetros del equipo. Una vez el sólido llega a los 180°C aproximadamente se comienza a producir la reacción en la que se forman todos los productos. Esta formación de productos hace que la masa de orujillo inicial vaya disminuyendo conforme avanza en el reactor a la vez que la masa de los gases vaya aumentando en consecuencia. Finalmente, sale por el final del reactor el carbonizado, los gases de pirólisis y el propio orujillo no convertido.

A fin de que esto se simule de forma correcta en el modelo de EES a realizar se necesita asegurar un tiempo de residencia y una temperatura adecuada para la biomasa. Lo que conllevaría a producir un carbonizado de calidad. Para que el sólido reciba el calor necesario para producir las reacciones de pirólisis y para alcanzar la temperatura adecuada a la salida es preciso dimensionar el pirolizador de forma correcta. El radio, la longitud, la inclinación, la velocidad de giro o la temperatura de la fuente de calor son algunos de los parámetros más relevantes.

El modelo de pirolizador que se desarrolla en este trabajo es una herramienta útil para el diseño ya que es capaz de modelar los complejos fenómenos que tienen lugar en el interior de este, permitiendo calcular el tiempo de residencia de los sólidos, la conversión y el perfil de temperaturas.

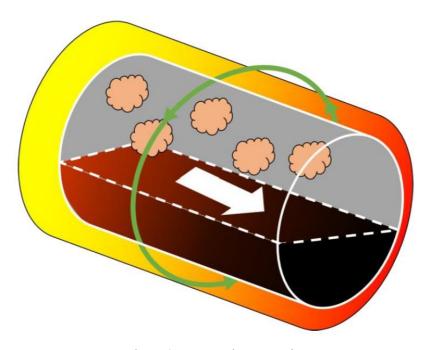


Figura 9: Reactor tipo rotatorio

Para ello el modelo se dividirá en tres submodelos los cuales describirán el comportamiento de la biomasa a lo largo del pirolizador. El primero es el de flujo de sólidos, el cual calcula el tiempo de residencia y las áreas de contacto entre los sólidos, los gases y la pared del pirolizador. Áreas que servirán para intercambiar el calor en el proceso mediante flujos de calor descritos en el segundo modelo, el de transferencia de calor. Finalmente, el tercero o modelo cinético describirá la evolución de la conversión como parámetro principal.

4.3.1 Descripción del diseño básico de un pirolizador rotatorio

Para describir el pirolizador se deberá caracterizar la biomasa usada en él. Para ello se necesitarán parámetros como la densidad, la humedad, la capacidad calorífica, la conductividad, el calor de reacción o el caudal a tratar.

En cuanto a las dimensiones se necesitará el radio, la longitud como las principales, pero estás estarán ligadas a parámetros como la altura del rebosadero, la altura de los sólidos a la entrada o la velocidad de rotación. Siendo estas dos últimas variables para poder conseguir una conversión mayor. Otro parámetro de vital importancia es la temperatura de la fuente de calor, que en el caso de este trabajo se tomará como constante en toda su longitud, pero que se podría variar al dividir el horno en secciones.

El diseño debe conseguir un tiempo de residencia y una temperatura de salida de sólidos tal que se cumplan las especificaciones deseadas para el carbonizado. Estas se pueden conseguir de forma aproximada mediante experiencias de laboratorio.

5 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Know thyself.

Sócrates

That vez conocidas las características del funcionamiento de un pirolizador de tipo rotatorio se pasará a describir el proceso que se llevaría a cabo en una planta de valorización de orujillo. Gracias al uso de un diagrama de flujo de una planta real se podrá explicar detalladamente cada uno de los equipos existentes, así como el camino de cada compuesto desde la entrada hasta la salida.

Al comenzar el proceso, la primera fase que existe es la alimantación del orujillo. En esta hay que tener en cuenta que al introducir la biomasa no puede entrar oxígeno dentro del reactor ya que la pirólisis se caracteriza por trabajar en ausencia de este. Para ello existen distintas opciones que la industria ha desarrolado como por ejemplo el uso de un tornillo sin fín el cual viene de una tolva la cual se encuentra en una atmósfera inerte o directamente el uso de la tolva sin el tornillo, teniendo en cuenta que existiría un método de control del caudal de sólido alimentado. Aún así, es prácticamente imposible la ausencia total del O₂ ya que en los huecos del propio sólido por una icorrecta alineación se queda atrapado aire, aunque representa una cantidad tan pequeña que afecta poco a la pirólisis.

El equipo que le sigue es el corazón del proceso, el reactor. Aquí se producen todas las reacciones necesarias para conseguir el producto deseado y constará de un tamaño considerable de hasta 23 metros de largo y 4,6 de diámetro, en lo que al cilindro interior se refiere. Se configura con una leve inclinación para ayudar a la rotación a mover los sólidos hasta la salida. Este tiene que estar muy bien asilado para que no exiatan pérdidas de calor hacia el exterior y necesitará de un motor unido a unos engranajes para la rotación mencionada. Además, existirán distintos elementos sellantes por todo el equipo, haciendo incapie en la entrada y en la salida de los gases y los sólidos.

Posteriormete se coloca un sistema de descarga que separa la parte sólida de los gases de pirólisis. El sistema de descarga se basa en la diferencia de pesos existentes entre los dos compuestos. Los gases saldrían por cabeza y los sólidos por la cola del equipo. Estos últimos toman una cinta transportadora la cual los va enfriando con el ambiente al mismo tiempo que los lleva a su punto de almacenamiento o directamente al envasado.

A partir de este momento se pasa a procesar exclusivamente a los gases de pirólisis. Estos llegan directamente a dos condensadores de alquitranes colocados en serie cuya finalidad es separar los distintos aceites de pirólisis por su peso molecular. De manera que el condensado del primen condensador será más pesado que el del segundo. Según el proceso, se pude encontrar solo un condensador y separar posteriormente mediante decantacion las distintas fases (acuosa y orgánica).



Figura 10: Pirolizador de flujo cruzado

Los siguientes equipos son dos scrubber en serie. Su función es lavar los gases de cualquier tipo de ceniza o polvo que se haya visto arrastrado del propio reactor. Los scrubber nomalmente usan agua pulverizada o atomizada para lograr su cometido. Dependiendo de la cantidad normal de suciedad en los gases, se podrían usas otros equipos de captación como un ciclón o incluso un filtro.

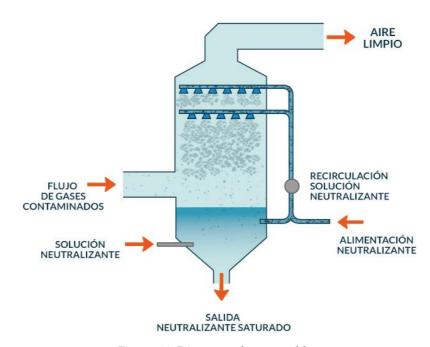


Figura 11: Diagrama de un scrubber.

Una vez limpio los gases, se enfrían un poco y se pasan los quemadores del pirolizador junto con aire para que se produzca la combustión. Estos quemadores se encuentran en diferentes compartimentos de la carcasa exterior del horno y cada uno cuenta con un control de temperatura que manipula el aporte de combustible para asegurar una temperatura constante de los gases de combustión en todo el pirolizador. La [Figura 10] muestra el pirolizador de flujo cruzado, el cual se usará en este trabajo para el diseño del modelo.

En el caso de que la generación de energía térmica fuera mayor a la necesitada por el proceso en un momento determinado, se podría usar para producir electricidad.

Finalmente, se encuentran los distintos tanques que almacenan los aceites de pirólisis de distintas densidades, para el caso que lo necesite, o simplemente un tanque que guarde las dos fases provenientes de la pirólisis.

5.1 Diagrama flujo

En la siguiente imagen [Figura 12] se representa el diagrama de flujo que se ha explicado previamente. Ahora se enumerarán todos los equipos existentes.

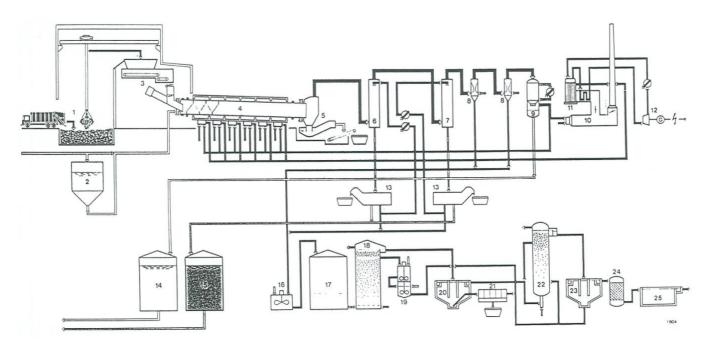


Figura 12: Diagrama de flujo de la pirólisis lenta con horno rotatorio [11].

- 1. Almacenamiento de la biomasa no tratada
- 2. Depósito de líquido
- 3. Sistema de alimentación
- 4. Pirolizador
- 5. Sistema de descarga
- **6.** Condensador 1
- 7. Condensador 2
- 8. Scrubber
- **9.** Enfriador de gases

- 10. Cámara de combustión
- 11. Calentador de agua
- 12. Planta de potencia eléctrica
- 13. Decantadores
- 14. Depósito de gases pesados condensados
- 15. Depósito de aceite de pirólisis
- 16. Depósito de neutralizante
- **17-25.** Purificación y separación del neutralizante

6 MODELO DE UN PIROLIZADOR ROTATORIO

Work like hell.

Ellon Musk

I modelo del pirolizador rotatorio se compone de tres submodelos que se complementan unos a otros. El modelo de flujo de sólidos, el modelo de transferencia de calor y el modelo cinético, los cuales serán el corazón de este trabajo. Gracias a ellos se podrá visualizar de forma directa mediante el uso de gráficas y tablas la evolución que tienen los gases y los sólidos conforme avanzan en el horno

Con el fin de obtener una aproximación exacta del comportamiento del reactor se ha decidido dividirlo en "rebanadas". Estas "rebanadas" o trozos de reactor de igual tamaño se consideran como mezcla perfecta y se calcularán todos y cada uno de los parámetros de este capítulo para todas ellas. Cuantas más existan, con mayor precisión se modelará el comportamiento del pirolizador. Sin embargo, si se opta por un número muy grande de estas puede que el programa EES de problemas de convergencia debido a la naturaleza de algunas reacciones, sobre todo las que incumben al modelo cinético.

Para poder simular el comportamiento del pirolizador con el modelo desarrollado se necesitará especificar el valor de los parámetros recogidos en la [*Tabla 1*]. Estos se encuentran separados según los modelos de cálculo. Adicionalmente se necesitará determinar el número de etapas de cálculo.

Tabla 1: Datos de entrada

Modelo de flujo de sólidos	Modelo de transferencia de calor	Modelo cinético
Radio interno del pirolizador	Temperatura de la fuente de calor	Energía de activación
Caudal a tratar	Temperatura inicial de los sólidos	Factor de frecuencia
Factor de llenado inicial	Temperatura inicial de los gases	Orden de reacción
Velocidad de rotación	Emisividad de la biomasa	Calor de reacción
Inclinación del pirolizador	Conductividad térmica de la biomasa	Humedad inicial de la biomasa
Ángulo de reposo dinámico	Capacidad calorífica de la biomasa	
Densidad biomasa	Diámetro de partículas	

Una vez introducidos y simulado el modelo completo en el EES, los resultados más relevantes y que ayudarán para el diseño de un pirolizador de horno rotatorio de biomasa serán:

- Longitud
- Temperaturas de sólidos y gases
- Conversión

- Tempo de residencia
- Rendimiento a carbonizado, gases y alquitranes
- Composición gases ligeros

6.1 Modelo de flujo de sólidos

El modelo de áreas o de la cama de sólidos va a determinar el comportamiento fluidodinámico que presenta la biomasa una vez introducida en el reactor. Tiene como objetivo relacionar el caudal volumétrico de sólido, la longitud del reactor y la velocidad de rotación con el tiempo de residencia y todas las áreas de contacto entre el gas, el orujillo y la pared del horno rotatorio. Para facilitar los cálculos se va a obviar el uso de aletas o cualquier elemento existente cuyo objetivo sea el correcto mezclado de la biomasa debido a sus áreas irregulares.

Lo primero para comenzar con el modelo es determinar una serie de parámetros necesarios sin los cuales no sería posible el cálculo de las áreas.

6.1.1 Radio

La primera es la elección del radio del tambor interno, el que se encuentra en constante rotación. El radio, según Feeco International y su manual sobre los hornos de tipo rotatorio [4], se permite hasta un máximo de 4,6 metros de diámetro, es decir, 2,3 metros de radio. Teniendo en cuenta esto y para simular el modelo se ha decidido usar un diámetro de 2,3 metros o más bien, 1,15 metros de radio

6.1.2 Número de Froude

El número de Froude es un número adimensional que representa el equilibrio de las fuerzas centrífugas, inerciales y gravitatorias. Se usa para especificar la velocidad de rotación en hornos rotatorios. Su variación afecta al tiempo de residencia, el cual disminuye cuando la velocidad de giro aumenta. Se calcula gracias a la gravedad (g), el radio del horno (R), y la velocidad de rotación (ω) .

$$Fr = \frac{\omega^2 \left[\frac{rad}{s}\right]^2 \cdot R[m]}{g\left[\frac{m}{s^2}\right]}$$

Ecuación 1: Número de Froude

Existen seis casos distintos que caracterizan el comportamiento de los sólidos y se pueden observar en la [Figura 13]. De todos ellos, el que va a determinar la mejor conversión y el mejor movimiento del orujillo es el llamado "Rolling". Este se caracteriza por un movimiento continuo de la capa superior de los sólidos, la que se encuentra justo debajo de la flecha negra interior. Durante este movimiento la capa en contacto con la pared del horno va subiendo gracias a la fricción y va deslizándose por la capa superior hasta caer hasta abajo del todo, donde vuelve a empezar este proceso.

Para que se cumpla este comportamiento se deben de cumplir dos factores. El primero es que el número de Froude debe estar entre 10⁻⁴ y 10⁻². Rango entre el que deberá encontrarse dicho número adimensional para la velocidad de rotación y el radio elegidos. El segundo es imponer un factor de llenado superior a 0,1 en todo el reactor. Por lo que este será el factor de llenado a la salida del pirolizador.

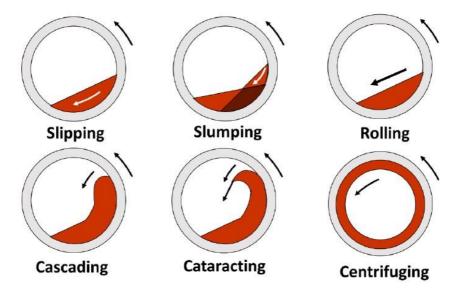


Figura 13. Casos según número de Froude.

6.1.3 Factor de llenado

El factor o coeficiente de llenado indicará en tanto por uno qué volumen del reactor está ocupado por sólidos, siendo la diferencia hasta la unidad, el ocupado por los gases. Este parámetro es muy importante porque va a determinar la relación entre el caudal de orujillo a tratar y el el tiempo de residencia. El factor de llenado es:

$$f_{[i]} = \frac{A_{cama\ de\ s\'olidos,[i]}[m^2]}{A_{reactor,[i]}[m^2]}$$

Ecuación 2: Factor de llenado

Donde:

- A_{cama de sólidos,[i]}: área transversal ocupada por la cama de sólidos en la rebanada "i"
- A_{reactor,[i]}: área transversal del reactor en la rebanada "i"

Estas áreas se especificarán posteriormente en la sección 6.1.3.

El modelo de simulación desarrollado parte de la especificación de los factores de llenado en los dos extremos del pirolizador rotatorio. En el extremo de salida de sólidos suele haber un rebosadero que determina el factor de llenado en ese punto. Un valor apropiado puede ser 0,1 (10% de llenado). En el extremo de alimentación el factor de llenado es lógicamente mayor. Un valor apropiado del mismo podría ser 0,15 (15% de llenado) aunque, obviamente, es un parámetro con el que se puede jugar para ajustar tiempo de residencia y longitud de reactor una vez definidos el radio y la velocidad de giro .

6.1.4 Inclinación del horno

Dado a que se trata de un horno rotatorio, es menester que este cuente con una cierta inclinación para que los sólidos se desplacen desde el extremo de alimentación al de salida, obteniendo así una descarga correcta. Normalmente, la inclinación es muy pequeña, de entre uno y cuatro grados con respecto al suelo.

6.1.5 Longitud del reactor

Para calcular la longitud del homo en este trabajo se usará el modelo de Saeman, al igual que hicieron Jorge López [2] y Babler [5]. Este modelo describe el comportamiento del flujo de los sólidos dentro del reactor. Saeman considera aspectos como la deformidad de las partículas, la cantidad, definición del movimiento según las mecánica fluida o la teoría plástica entre otros. Se necesitan dos suposiciones para poder usarlo, una es el imponer el comportamiento "Rolling" de los sólidos mencionado en el apartado 6.1.2 y la otra es contar con un flujo volumétrico constante. La siguiente ecuación del modelo de Saeman describe la evolución de la altura de sólidos conforme avanzan en el reactor.

$$\frac{dH[m]}{dz[m]} = \frac{3 \cdot \tan \theta \ [rad]}{4 \cdot \pi \cdot \omega \left[\frac{rad}{s}\right]} \cdot Q\left[\frac{m^3}{s}\right] \cdot \left[R^2[m^2] - (R[m] - H[m])^2\right]^{-\frac{3}{2}} + \frac{\tan \beta \ [rad]}{\cos \theta \ [rad]}$$

Ecuación 3: Modelo de Saeman

Reordenando la ecuación diferencial anterior y poniéndola en forma de integral, se obtiene la ecuación que se usará para calcular la longitud del pirolizador sabiendo las alturas de entrada y de salida gracias a los factores de llenado previamente fijados.

$$\int_{0}^{L} dz = \int_{H_{i}}^{H_{f}} \frac{dH}{\frac{3 \cdot \tan \theta}{4 \cdot \pi \cdot \omega} \cdot Q \cdot [R^{2} - (R - H)^{2}]^{-\frac{3}{2}} + \frac{\tan \beta}{\cos \theta}}$$

Ecuación 4: Modelo de Saeman en forma de integral

Donde:

- θ : ángulo de reposo dinámico del orujillo.
- β: inclinación del pirolizador
- H: altura del sólido dentro del pirolizador

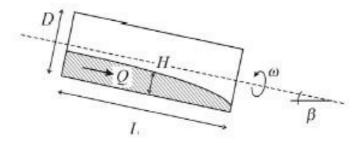


Figura 14: Esquema nomenclatura pirolizador vista lateral

Como inconveniente asociado a la [*Ecuación 3*] es la posibilidad de dar, a veces, como resultado valores incoherentes (negativos o muy grandes). Algo que hay que tener en cuenta a la hora de resolverla.

6.1.6 Áreas de contacto

En este apartado se describe cómo se calculan las áreas de contacto que son necesarias para modelar la transferencia de calor en el interior del horno.

Las áreas a calcular son las siguientes:

- Área de contacto entre los sólidos y la pared del reactor
- Área de contacto entre los gases y la pared del reactor
- Área de contacto entre los sólidos y los gases

Para calcular el área transversal ocupada por los sólidos (área rayada en la [Figura 15]), lo primero es definir el ángulo de la cama de sólidos con respecto a la vista transversal del horno, el cual está representado en la [Figura 15] como φ. Se calcula usando el coseno del ángulo como muestra la [Ecuación 5].

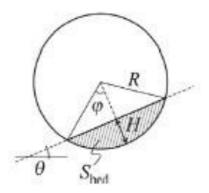


Figura 15: Esquema nomenclatura reactor vista frontal

$$\cos \varphi_{[i]} = \frac{R - H_{[i]}}{R} \rightarrow \varphi_{[i]} = \arccos \left(1 - \frac{H_{[i]}}{R}\right)$$

Ecuación 5: Ángulo cama de sólidos

El siguiente paso es calcular el área que representa el triángulo blanco para posteriormente substraérsela a la del sector circular dada por el ángulo ϕ y obtener el área rayada.

$$A_{tb,[i]=2} \cdot \frac{R \cdot sen \, \varphi_{[i]} \cdot (R - H_{[i]})}{2} = R \cdot sen \, \varphi_{[i]} \cdot (R - H_{[i]})$$

Ecuación 6: Área del triángulo blanco

$$A_{sc,[i]} = \pi \cdot R^2 \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{[i]}}{360}$$

Ecuación 7: Área del sector circular

$$A_{cama\ de\ s\'olidos,[i]} = A_{sc,[i]} - A_{tb,[i]} = \pi \cdot R^2 \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{[i]}}{360} - R \cdot sen\ \varphi_{[i]} \cdot \left(R - H_{[i]}\right)$$

Ecuación 8: Área transversal ocupada por los sólidos

Por lo que, el área transversal ocupada por los gases será la resta de la total del círculo menos la de la cama de sólidos como se observa en la [Figura 16] y como expresa la siguiente ecuación:

$$A_{gases,[i]} = A_{total\ c\'irculo,[i]} - A_{cama\ de\ s\'olidos,[i]} = \pi \cdot R^2 - \left[\pi \cdot R^2 \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{[i]}}{360} - R \cdot sen\ \varphi_{[i]} \cdot \left(R - H_{[i]}\right)\right]$$

Ecuación 9: Área transversal ocupada por los gases

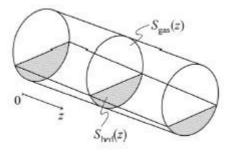


Figura 16: Esquema nomenclatura vista en perspectiva

De este modo y completando la [Ecuación 2], se obtiene la expresión que se usará en el modelo del factor de llenado:

$$\begin{split} f_{[i]} &= \frac{\pi \cdot R^2 \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{[i]}}{360} - R \cdot sen \, \varphi_{[i]} \cdot \left(R - H_{[i]}\right)}{\pi \cdot R^2} \\ &= \frac{2 \cdot arcos \, \left(1 - \frac{H_{[i]}}{R}\right)}{360} - \frac{\left(1 - \frac{H_{[i]}}{R}\right) \cdot sen \, [arcos \, \left(1 - \frac{H_{[i]}}{R}\right)]}{\pi} \end{split}$$

Ecuación 10: Factor de llenado en función de H y R

En la siguiente figura se observa el rango del factor de llenado que se ha elegido para el trabajo y cómo evoluciona la relación H/R al ir variando este.

El cálculo del factor de la altura de los sólidos mediante el uso del factor de llenado es crucial para una correcta simulación del modelo. De esta dependen las áreas de contacto, que a su vez afectan directamente a la transmisión de calor, que a su vez afectan directamente a las reacciones y, por tanto, a la conversión.

La forma de proceder para el cálculo de la altura es la siguiente. Como se saben los factores de llenado a la entrada y a la salida del horno y el número de rebanadas en los que se va a dividir el reactor, se divide el factor de llenado entre el número de rebanadas menos uno (ya que la primera rebanada será la número 0) y junto con la [Ecuación 10] se obtienen las alturas para cada una de ellas. Conocidas las alturas y con la [Ecuación 5], se obtiene el ángulo de llenado de cada rebanada de reactor ya que el radio es conocido. Una vez conocido el ángulo, es cuestión de sustituir en las ecuaciones de las áreas para hallar el área ocupada por la cama de sólidos según la [Ecuación 8].

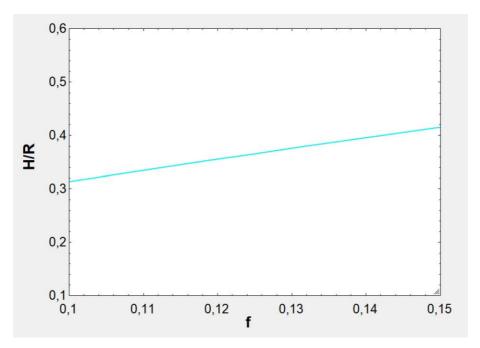


Figura 17: f vs H/R

El siguiente paso es calcular la longitud de la línea transversal que separa los sólidos y los gases, la cual servirá para obtener el área de contacto entre los sólidos y los gases. Esta línea se puede observar en la [Figura 15] como la punteada que está a un ángulo θ , el de reposo dinámico del material que se supondrá invariable. La ecuación que la define es la siguiente:

$$Linea_{T,[i]} = 2 \cdot R \cdot sen \varphi_{[i]}$$

Ecuación 11: Línea transversal sólido-gas.

Posteriormente, es necesario calcular la longitud que describe la parte superior de los sólidos con respecto al eje de coordenadas "z", el cual está representado en la [Figura 16]. Su cálculo es sencillo y, además, proporcionará los datos necesarios para calcular el ángulo de los sólidos con respecto al eje "z" y se le conocerá como δ.

$$L_{[i]}^* = \sqrt{L_{[i]}^2 + (H_{i,[i]} - H_{f,[i]})^2}$$

Ecuación 12: Longitud cama de sólidos en eje "z".

Donde:

- L_[i]: la longitud del horno según el eje "z"
- H_{i,[i]}: altura a la entrada de la rebanada
- H_{f,[i]}: altura a la salida de la rebanada

$$\delta = \arcsin(\frac{L}{L^*})$$

Ecuación 13: Ángulo de los sólidos en eje "z".

Conocida la línea transversal sólido-gas de cada rebanada, así como la L^* de estas, se pasa a la expresión que dará el área de contacto entre el gas y el sólido. Esta no es más que el área de un trapecio.

$$A_{SG,[i]} = \left(\frac{L_{T,inicial,[i]} + L_{T,final,[i]}}{2}\right) \cdot L_{[i]}^*$$

Ecuación 14: Área de contacto sólido-gas

Donde:

- $L_{T,inicial,\lceil i \rceil}$: línea trasversal sólido-gas al entrar en la rebanada i
- $L_{T,final,[i]}$: línea trasversal sólido-gas al salir de la rebanada i

La siguiente área a calcular es la de contacto entre la pared del horno y la cama de sólidos, para la que se tendrá que calcular el perímetro de contacto medio de la rebanada y multiplicarlo por la longitud de esta.

$$Perimetro_{SP,[i]} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{[i]}}{360}$$

Ecuación 15: Perímetro de contacto sólidos-pared

$$A_{SP,[i]} = \left(\frac{Perimetro_{SP,inicial,[i]} + Perimetro_{SP,final,[i]}}{2}\right) \cdot L_{[i]}$$

Ecuación 16: Área de contacto sólido-pared

Finalmente, se calculará el área de contacto entre los gases y la pared del horno. Algo sencillo una vez obtenida el área de contacto entre el sólido de la pared y sabiendo la total del horno como representa la [*Ecuación 17*].

$$A_{GP,[i]} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L_{[i]} - A_{SP,[i]}$$

Ecuación 17: Área de contacto gases-pared

6.1.7 Tiempo de residencia

El tiempo de residencia da a conocer cuánto tiempo se encuentra una partícula dentro del reactor de pirólisis (en este caso). Este tiempo se puede calcular dividiendo volumen ocupado por la cama de sólidos por el caudal volumétrico de sólido que se asume constante a lo largo del horno. Pero en este trabajo se usará el método de Fantozzi [6] para el cálculo del tiempo de residencia llamado *Mean Excursion Time* (MET). Este se define como el tiempo medio que tarda una partícula en pasar por el reactor y tiene en cuenta de forma directa la velocidad de rotación (ω), el ángulo de reposo dinámico de la biomasa (θ), el ángulo del propio horno con respecto a la horizontal (α), el ángulo de los sólidos en el eje "z" (δ) y la longitud del reactor. Se ha comprobado que los dos métodos de cálculo descrito dan el mismo resultado.

$$MET = \tau_R = \frac{L \cdot \theta}{2 \cdot \pi \cdot \left(\omega \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi}\right) \cdot (\tan \alpha + \cos \theta \cdot \tan \delta) \cdot (\cos \delta)^2}$$

Ecuación 18: Tiempo de residencia

El tiempo de residencia se expresará en minutos.

6.2 Modelo de transferencia de calor

El segundo modelo a desarrollar en este trabajo es el modelo de transferencia de calor. Este modelo usa directamente de las áreas de contacto descritas previamente, a la vez que condiciona el modelo cinético. Esto quiere decir, grosso modo, que determina la conversión y , por ello, la cantidad de carbonizado que se va a obtener.

El modelo de transferencia de calor en un horno rotatorio se caracteriza por considerar los tres tipos de transmisión de calor posibles (conducción, convección y radiación) y los flujos de calor intercambiados por los tres elementos que interacciona: la pared(fuente de calor), la cama de sólidos y el gas.

Cabe destacar que al comienzo del trabajo se decidió emplear el modelo de transferencia de calor usado por López [2], pero al dar unos resultados poco coherentes de temperaturas, se ha decidido usar el modelo de transferencia de calor de Babler[5].

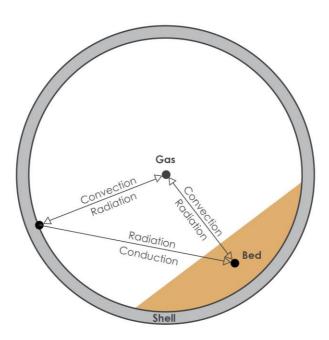


Figura 18: Esquema interacciones térmicas

Se observa de forma clara los seis flujos de calor a calcular en el interior del horno mediante los tres mecanismos de transferencia de calor existentes. Dichos flujos son:

- Flujo conductivo pared-sólidos
- Flujo convectivo pared-gases
- Flujo convectivo sólidos-gases

- Flujo por radiación pared-sólidos
- Flujo por radiación pared-gases
- Flujo por radiación sólidos-gases

A continuación, se describirán en detalle.

6.2.1 Conducción

La conducción ocurre cuando existen dos partículas en contacto sin movimiento y una de ellas se encuentra a mayor temperatura que la otra, o lo que es lo mismo, hay un gradiente de temperatura. Lo que significa que existe una diferencia de energía entre ellas. Esta energía va de la partícula de mayor energía a la de menos ya que se tiende al equilibrio según la termodinámica. Un ejemplo en la vida cotidiana sería el tocar u hielo con la mano al desnudo. Al tocar el hielo comenzaría a producirse un flujo de calor de la mano al hielo para intentar subirle la temperatura a este a costa de bajar la de la propia mano hasta que se alcanzara un equilibrio de energía y, por tanto, de temperaturas.

La conducción en el horno rotatorio se da exclusivamente entre la cama de sólidos y la pared del horno. Su cálculo requiere que se asuma que la velocidad de los sólidos sea prácticamente nula para cumplir con la definición de transmisión de calor por conducción. El flujo de calor producido por la conducción es el dominante dentro del proceso.

La transferencia de calor entre la pared del horno y los sólidos está controlada por dos resistencias, la resistencia que opone la película de gas que rodea a la partícula y la que opone la propia partícula. La siguiente ecuación tiene en cuenta ambas y da como resultado un coeficiente de película que se usará posteriormente para calcular el flujo de calor.

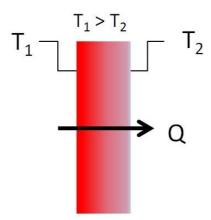


Figura 19: Esquema del flujo de calor por conducción

$$\frac{1}{h_{conducción,[i]}} = \frac{\mathcal{X} \cdot d_p}{\lambda_{gases}} + \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda_{orujillo} \cdot \left(\rho_{orujillo} \cdot C_{p,orujillo}\right) \cdot \omega}{\varphi_{[i]}}}}$$

Ecuación 19: Coeficiente de película para la conducción solidos-pared.

Donde:

- \mathcal{X} : espesor adimensional de la película de aire que rodea a la partícula
- d_p : diámetro de la partícula de orujillo en metros
- λ_{gases} : conductividad de los gases en $[\frac{W}{m \cdot K}]$
- $\lambda_{orujillo}$: conductividad del orujillo en $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$
- $\rho_{orujillo}$: densidad del orujillo en $[\frac{kg}{m^3}]$
- $C_{p,orujillo}$: capacidad calorífica del orujillo en $\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$

Una vez conocida la resistencia expresada como $1/h_{conducción.[i]}$, se procede al cálculo del flujo de calor por conducción el cual recoge la siguiente expresión:

$$Q_{conducción,[i]} = h_{conducción,[i]} \cdot A_{SP,[i]} \cdot (T_{pared,[i]} - T_{sólidos,[i]})$$

Ecuación 20: Flujo de calor por conducción.

Dicha ecuación se usará en cada rebanada del horno, teniendo en cuenta que las propiedades que varíen con la temperatura tendrán su correspondiente influencia al no dejarlas constantes.

6.2.2 Convección

El flujo de calor por convección se produce entre dos elementos cuando hay una diferencia de temperatura entre ellos y un movimiento relativo entre ambos. La forma más común de encontrarlo es cuando solo uno de ellos se mueve, normalmente un fluido, e intercambia calor con un sólido sin movimiento, como sucederá en el caso del pirolizador. Como en la conducción, el flujo de calor se daría desde el elemento de mayor temperatura al de menos según las leyes de la termodinámica. Sin embargo, en la convección la transferencia de calor se ve afectada por la velocidad del fluido, haciendo que cuanto mayor sea la velocidad de este, mayor transferencia de calor existirá.

Para calcular el flujo de calor convectivo se necesita conocer los coeficientes de transferencia de calor por convección. El método usado para calcularlos es mediante las correlaciones empíricas de Tscheng y Watkingson [7] y son distintas para cada interacción.

FLUIDO EN MOVIMIENTO $T_1 > T_2$ Q $T_1 > T_1$

Figura 20: Esquema flujo de calor por convección

6.2.2.1 Transferencia convectiva gas-pared

El coeficiente de transferencia de calor por convección entre los gases del interior del pirolizador y la pared del horno viene recogido en la [*Ecuación 21*].

$$h_{GP}^{convección} \cdot \frac{d_h}{\lambda_{gases}} = 1,54 \cdot Re_g^{0,575} \cdot Re_\omega^{-0,292}$$

Ecuación 21: Coeficiente convectivo gas-pared

Para la cuál será necesario conocer las expresiones desarrolladas de todos sus términos. Estos se muestran a continuación.

$$d_h = R \cdot \frac{(2 \cdot \pi - \varphi + sen \, \varphi)}{(\pi - \frac{\varphi}{2} + sen(\frac{\varphi}{2}))}$$

Ecuación 22: Diámetro hidráulico de la fase gas

$$Re_g = \frac{\rho_{gases} \cdot U_{gases} \cdot d_h}{\mu_{gases}}$$

Ecuación 23: Número de Reynolds en dirección axial

$$Re_{\omega} = \frac{\rho_{gases} \cdot (d_h)^2 \cdot \omega}{\mu_{gases}}$$

Ecuación 24: Número de Reynolds en dirección rotacional

Una vez conocido este coeficiente se calcula el flujo de calor deseado, el cual viene recogido en la siguiente expresión:

$$Q_{GP,[i]}^{convección} = h_{GP,[i]}^{convección} \cdot A_{GP,[i]} \cdot (T_{pared,[i]} - T_{gases,[i]})$$

Ecuación 25: Flujo de calor por conducción gas-pared

6.2.2.2 Transferencia convectiva sólido-gas

El coeficiente de transferencia de calor por convección para esta interacción viene dado por la [Ecuación 26].

$$h_{SG,[i]}^{convección} \cdot \frac{d_h}{\lambda_{agses}} = 0.46 \cdot Re_{g,[i]}^{0.535} \cdot Re_{\omega,[i]}^{0.104} \cdot f_{[i]}^{-0.341}$$

Ecuación 26: Coeficiente convectivo sólido-gas

Y su flujo de calor se calcula de la misma forma, pero usando el área de contacto adecuada.

$$Q_{SG,[i]}^{convecci\'{o}n} = h_{SG,[i]}^{convecci\'{o}n} \cdot A_{SG,[i]} \cdot (T_{gases,[i]} - T_{s\'{o}lidos,[i]})$$

Ecuación 27: Flujo de calor por conducción sólido-gas

6.2.3 Radiación

Finalmente, el último método de transferencia de calor es la radiación, el más complejo de los tres. Al contrario de los dos primeros, la radiación no necesita de contacto físico directo. El calor por radiación se transmite por ondas electromagnéticas o radiación electromagnética las cuales se producen a nivel atómico por diferencias de cargas eléctricas que producen un campo magnético. Un ejemplo cotidiano es el uso de una estufa o el propio sol incidiendo sobre las personas.

En el pirolizador la radiación tendrá lugar entre los sólidos, la pared del horno y los gases que circulan por su interior. Cada uno de estos tres elementos tiene una superficie característica desde la cual la radiación es emitida.

En el caso de la superficie expuesta por el horno y por la cama de sólidos, las superficies vienen representadas con A_{GP} y A_{SG} respectivamente. Mientras tanto para el gas se tiene que $A_G \rightarrow \infty$.

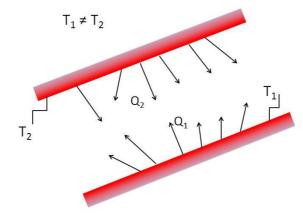


Figura 21: Esquema flujo de calor por radiación

La energía radiante emitida por cada elemento se define como radiosidad y se representa como " J_i ". Se compone de las emisiones directas y de la porción que refleja la irradiación. El flujo de radiación viene dado según la emisión (\overline{E}) de un cuerpo negro combinada con la propia radiosidad, obteniéndose así la [*Ecuación 29*]. Esta depende a su vez de la emisividad de cada elemento (ε_i).

$$\bar{E}_i = \sigma \cdot T_i^4$$

Ecuación 28: Emisión de un cuerpo negro

$$q_i^r = R_{s,i}^{-1} \cdot (\overline{E}_i - J_i)$$

Ecuación 29: Flujo de calor por radiación

$$R_{s,i}^{-1} = \frac{(1 - \varepsilon_i)}{(\varepsilon_i \cdot A_i)}$$

Ecuación 30: Resistencia superficial del elemento i.

La resistencia de la [*Ecuación 30*] solo tiene un valor finito para los sólidos y para la pared del horno. Para los gases: $R_{s,g} \simeq 0$, lo que implica que tenga un comportamiento aproximadamente igual al de un cuerpo negro perfecto. Esto significa que para los gases la radiosidad es igual a la emisividad ($J_G \simeq \overline{E}_G$).

La energía de radiación emitida por cada superficie es recibida por las otras superficies del propio horno. De modo que el flujo de calor q_i^r , puede ser descrito como un equilibrio de su propia radiosidad y la de las otras superficies:

$$q_i^r = \sum_{j=1}^3 R_{g,ij}^{-1} \cdot (J_i - J_j)$$

Ecuación 31: Flujo de calor por radiación reescrito

$$R_{g,ij}^{-1} = \frac{1}{A_i \cdot \mathbb{f}_{ij}}$$

Donde $R_{g,ij}^{-1}$ es la resistencia geométrica y \mathbb{f}_{ij} es el factor de forma entre las superficies i y j. Dichos valores del factor de forma se van a tomar de Babler[5], el cual establece que:

$$f_{SG} = 1$$

Ecuación 33: Factor de forma sólido-gas

$$f_{GP} = 1$$

Ecuación 33: Factor de forma gas-pared

$$\mathbb{f}_{SP,[i]} = \frac{A_{SG,[i]}}{A_{GP,[i]}}$$

Ecuación 33: Factor de forma sólido-pared

Combinando las [Ecuación 29] y [Ecuación 31] y aplicándola al caso que compete a este trabajo, se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas el cual dará como resultado la radiosidad de la superficie expuesta del horno y la de la superficie expuesta de los sólidos.

$$\begin{cases} \frac{\overline{E}_{P,[i]} - J_{P,[i]}}{(1 - \varepsilon_{P}) / (\varepsilon_{P} \cdot A_{GP,[i]})} = \frac{J_{P,[i]} - J_{s,[i]}}{1 / A_{SG,[i]}} + \frac{J_{P,[i]} - \overline{E}_{g,[i]}}{1 / A_{GP,v}} \\ \frac{\overline{E}_{s,[i]} - J_{s,[i]}}{(1 - \varepsilon_{s}) / (\varepsilon_{s} \cdot A_{SG,[i]})} = \frac{J_{S,[i]} - J_{P,[i]}}{1 / A_{SG,[i]}} + \frac{J_{S,[i]} - \overline{E}_{g,[i]}}{1 / A_{SG,v}} \end{cases}$$

Ecuación 34: Sistema linear de ecuaciones para radiosidad

Resolviendo [*Ecuación 34*] se obtienen las radiosidades del sólido y la de la pared, ya que la del gas es la emisividad de un cuerpo negro como se vio anteriormente y se pasa al cálculo de los coeficientes de transferencia de calor por radiación. Esto los describen las tres siguientes ecuaciones:

$$h_{SG,[i]}^{radiación} = \mathbb{f}_{SG} \cdot \frac{J_{G,[i]} - J_{S},[i]}{T_{Gases,[i]} - T_{Sólidos,[i]}}$$

Ecuación 35: Coeficiente de radiación sólido-gas

$$h_{GP,[i]}^{radiación} = \mathbb{f}_{GP} \cdot \frac{J_{P,[i]} - \overline{E}_{G,[i]}}{T_{Pared,[i]} - T_{Gases,[i]}}$$

Ecuación 36: Coeficiente de radiación gas-pared

$$h_{SP,[i]}^{radiación} = \mathbb{f}_{SP,[i]} \cdot \frac{J_{P,[i]} - J_{S,[i]}}{T_{Pared,[i]} - T_{S\'olidos,[i]}}$$

Finalmente, se calcula el flujo de calor por radiación como se ha procedido en los dos métodos anteriores. De este modo, se obtiene:

$$Q_{SG,[i]}^{radiación} = h_{SG,[i]}^{radiación} \cdot A_{SG,[i]} \cdot (T_{gases,v} - T_{s\'olidos,[i]})$$

Ecuación 38: Flujo de calor por radiación sólido-gas

$$Q_{GP,[i]}^{radiación} = h_{GP,[i]}^{radiación} \cdot A_{GP,[i]} \cdot (T_{pared,[i]} - T_{gases,[i]})$$

Ecuación 39: Flujo de calor por radiación gas-pared

$$Q_{SP[i]}^{radiación} = h_{SP,[i]}^{radiación} \cdot A_{SP,[i]} \cdot (T_{pared,[i]} - T_{s\'olidos,[i]})$$

Ecuación 40: Flujo de calor por radiación sólido-pared

6.2.4 Balances de energía

Conocidas las expresiones que dan como resultado los flujos de calor existentes dentro del pirolizador, hay que pasar a calcular las temperaturas del sólido y de los gases. La de la pared no se calculará en entre trabajo porque se asume que se trata de un pirolizador de flujo cruzado en el que se puede imponer una temperatura constante en la carcasa a lo largo de todo el horno como se vio en el punto 5.

El modo de proceder es relativamente sencillo. El primer paso es calcular la energía total que reciben los sólidos y los gases. Para ello habrá que tener en cuenta todos los flujos de calor que reciben ambos elementos.

Si se escriben las ecuaciones según se muestra en la [Figura 17], se obtiene los flujos de calor netos a cada elemento considerado. Estos son los siguientes:

$$\begin{split} Q_{s\'olidos,[i]} = Q_{conducci\'on,[i]} + Q_{SG,[i]}^{convecci\'on} + Q_{SG,[i]}^{radiaci\'on} - (Q_{reacci\'on,[i]} + Q_{evaporaci\'on,[i]}) \\ Ecuaci\'on~41: Flujo~neto~de~calor~hacia~los~s\'olidos \end{split}$$

$$Q_{gases,[i]} = Q_{GP,[i]}^{convección} + Q_{GP,[i]}^{radiación} - (Q_{SG,[i]}^{convección} - Q_{SG,[i]}^{radiación})$$

Ecuación 42: Flujo neto de calor hacia los gases

Nótese que en la [Ecuación 41] se ha añadido dos términos de los cuales no se ha comentado nada aún. Estos son el calor de las reacciones de pirólisis que sufre el sólido y el calor de evaporación de la humedad del sólido representados como $Q_{reacción}$ y $Q_{evaporación}$ respectivamente. Estos dos términos de calor absorbido por el sólido serán descritos en detalle posteriormente, pero se ha decidido incluir en estas ecuaciones ya que son partes de las interacciones producidas en el pirolizador y ambas tienen un efecto bastante importante en su comportamiento con respecto a la variación de temperaturas.

El último paso a realizar es un simple balance de energía aplicado a cada elemento en cada rebanada. Este depende del flujo másico, de la capacidad calorífica y del gradiente de temperatura existente para cada caso.

$$Q_{s\'olidos,[i]} = \dot{m}_{s\'olidos,[i]} \cdot C_{p,s\'olidos} \cdot (T_{s\'olidos,[i+1]} - T_{s\'olidos[i]})$$

Ecuación 43: Balance de energía para los sólidos

$$Q_{gases,[i]} = \dot{m}_{gases,[i]} \cdot C_{p,gases,[i]} \cdot (T_{gases,[i+1]} - T_{gases,[i]})$$

Ecuación 44: Balance de energía para los gases

En cuanto al caudal de gas inerte de arrastre introducido al horno se ha tomado como referencia que esta sea un tercio del caudal de másico de sólidos alimentado [2]. Estará compuesta exclusivamente de nitrógeno a la entrada ya que se necesita un compuesto inerte. Además, las propiedades de los gases se van a aproximar al nitrógeno debido a la falta de información sobre los gases que se liberan desde el orujillo.

6.3 Modelo cinético

El modelo cinético es el tercer y último modelo que se necesita para poder simular el comportamiento de un pirolizador. La cinética juega un papel fundamental en los procesos de la industria química en cuanto al diseño de cualquier reactor. Principalmente se centra en buscar la máxima conversión de reactivos en el producto deseado, siempre tratando de optimizar el proceso para disminuir costes y ser eficiente.

Con idea de mostrar la gran dificultad de modelar un reactor de pirólisis basta comentar que el compuesto líquido resultante de la pirólisis, conocido como aceite de pirólisis, es una mezcla de más de 300 compuestos diferentes [2]. Ello se debe, en parte, al amplio rango de sustancias que comprende a la biomasa. Algunos de estos compuestos son la hemicelulosa, celulosa o la lignina. Esta última desempeñará un papel importante con lo que respecta a la cinética.

Peters [10] ha conseguido realizar un modelo de pirólisis rápida muy simplificado pero eficaz y validado el cual consta de 149 reacciones químicas para poder modelarlo. Desgraciadamente no es válido para este trabajo ya que se va a usar la pirólisis lenta.

Para este trabajo se usará el modelo cinético de López [2] el cual ha realizado diferentes pruebas en el laboratorio con el fin de poder dar valor a los parámetros necesario para caracterizar la pirólisis lenta. En su caso la materia prima usada no es orujillo, sino astillas de madera. Pero la metodología experimental y de análisis a seguir sería la misma.

Así pues, la simulación que se muestra más adelante corresponde a un pirolizador rotatorio de astillas de madera. Cuando se disponga de los parámetros cinéticos correspondientes al orujillo será cuestión únicamente de sustituir unos parámetros por otros sin tocar el resto del código del modelo.

6.3.1 Parámetros cinéticos

Debido a la complejidad de la pirólisis, López [2], decidió tomar el pirolizador como si fuese una caja negra y buscar solo una constante cinética que englobara al conjunto de todas las reacciones producidas. Este mecanismo de reacción viene recogido en la [Figura 22] y será el usado para este trabajo.

$$Biomasa \stackrel{k}{\Rightarrow} \begin{cases} Carbonizado \\ Aceite de pirólisis \\ Gases ligeros \end{cases}$$

Figura 22: Mecanismo de reacción

La constante cinética representada como k, será el parámetro más importante a calcular en este modelo junto con la conversión. Esta será obtenida gracias a la expresión extensamente conocida de Svante Arrhenius, la cual

viene recogida en la [Ecuación 45], donde R representa la constante de los gases ideales expresada en $(\frac{J}{mol \cdot K})$.

$$k_{[i]} = A \cdot e^{\left(-\frac{Ea}{R \cdot T_{[i]}}\right)}$$

Ecuación 45: Expresión de Arrhenius.

Para ello será necesario conocer los siguientes parámetros cinéticos propios de la biomasa en una pirólisis lenta:

- <u>Energía de activación (Ea):</u> la energía mínima que necesita un sistema antes de poder comenzar un determinado proceso. En este caso el compendio de reacciones que conforman el proceso de pirólisis.
- <u>Factor de frecuencia (k):</u> indica la frecuencia con la que ocurren las colisiones de las partículas para que se produzca la reacción.
- Orden de reacción (n): es la forma de expresar la relación existente entre la concentración de un determinado compuesto y su constante cinética.

El cálculo de estos parámetros se realizó mediante un análisis termogravimétrico (TGA). El TGA se caracteriza por ser un método de medición de la masa de una muestra conforme la temperatura va variando a una velocidad prácticamente constante. Esta medición proporciona información sobre fenómenos físicos tales como transiciones y cambios de fase, absorción, adsorción y desorción. Además, también aporta mucha información con respecto a fenómenos químicos como reacciones químicas, descomposiciones térmicas y reacciones de gassólido, por ejemplo. El procedimiento completo a seguir para la obtención de los parámetros cinéticos necesarios se describe en detalle en el [*Anexo B*].

Los valores obtenidos fueron:

Tabla 2: Datos cinéticos a usar

Ea $(\frac{kJ}{mol})$	$A\left(\frac{1}{min}\right)$	Orden de reacción (n)	
218,48	$2,88\cdot10^{20}$	7,06	

La siguiente expresión muestra la variación de la conversión($\alpha_{[i]}$) en función del tiempo para un orden de reacción y una constante cinética. Siendo estos parámetros aplicados a una rebanada del reactor

$$\frac{d\alpha_{[i]}}{dt} = k_{[i]} \cdot (1 - \alpha_{[i]})^n$$

Ecuación 46: Conversión en función del tiempo

Definiendo la conversión como la variación de masa en una rebanada determinada con respecto a la variación total producida en el pirolizador [*Ecuación 47*]. Siendo la conversión final del reactor la calculada en la última rebanada.

$$\alpha_{[i]} = \frac{\dot{m}_{0,[i]} - \dot{m}_{t,[i]}}{\dot{m}_{0,[i]} - \dot{m}_{\infty}}$$

Ecuación 47: Definición de conversión

Donde:

- $\dot{m}_{0,[i]}$: masa de sólidos a la entrada de la rebanada "i"
- $\dot{m}_{t,[i]}$: masa de sólido a la salida de la rebanada "i"
- \dot{m}_{∞} : masa de sólido a la salida del pirolizador

Esta última masa de sólidos se define en la [*Ecuación 48*] con α_{∞} como la conversión a la salida del reactor, es decir, la final.

$$\dot{m}_{\infty} = \dot{m}_{solidos}^{inicial} \cdot (1 - \alpha_{\infty})$$

Ecuación 48: masa de sólidos a la salida del pirolizador

Integrando la [Ecuación 46] para una rebanada del reactor genérica y siendo el orden de reacción mayor que 1 se obtiene:

$$\alpha_{[i]} = 1 - [k_{[i]} \cdot \Delta t \cdot (n-1) + (1 - \alpha_{[i-1]})^{1-n}]^{\frac{1}{1-n}}$$

Ecuación 49: Conversión para orden de reacción igual a n

Donde:

- $\alpha_{[i]}$: conversión a la salida de la rebanada "i"
- $\alpha_{[i-1]}$: conversión a la entrada de la rebanada "i"
- n: orden de reacción
- $k_{[i]}$: constante cinética de la rebanada "i"
- Δt: intervalo de tiempo en que el sólido se encuentra en la rebanada

De esta forma ya se podrían obtener las variaciones en la masa del sólido y de los gases e implementarlas al modelo de transferencia de calor existente para obtener valores reales de temperatura a lo largo del reactor y la conversión final.

6.3.2 Distribución de productos

El enfoque inicial de la obtención de los rendimientos asociados a cada producto fue el uso de unas correlaciones obtenidas por Jorge [2], la cuales usaban la temperatura de salida de los sólidos para calcularlos. Pero resultó en un malfuncionamiento ya que la suma de estas era muy superior a la unidad o incluso con valores negativos de rendimiento. De esta manera, se ha decidido usar a modo de estimación la gráfica que presentaba en su trabajo de la distribución de los productos según la temperatura de salida de los sólidos para la pirólisis de la paja.

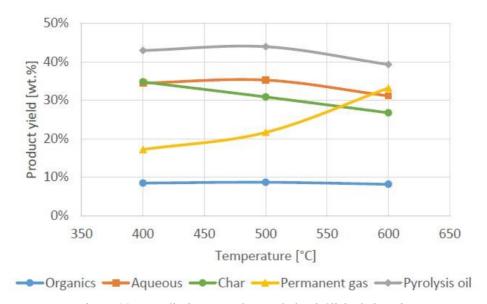


Figura 23: Rendimiento productos de la pirólisis de la paja

Finalmente, y también a modo de estimación se indica la composición de los gases ligeros o incondensables dependiendo también de la temperatura de los sólidos a la salida [2]. Dicha información viene recogida en la [Tabla 2].

Biomasa lignocelulósica T<500°C 500°C<T<800°C T>800°C CO 25% 30% 40% 40% CO₂ 25% 50% H₂O 40% 0% 0% CH4 10% 15% 10% 0% 5% 10% H₂

Tabla 3:Distribución de gases ligeros según temperatura

De las tres columnas, solo se usará en este trabajo la primera, es decir, la de T<500°C. Esto se debe a que el proceso es una pirólisis lenta la cual no supera esa temperatura.

6.3.3 Calor de reacción

El calor de reacción es la cantidad de energía necesaria, ya sea liberada o absorbida, que necesitan los compuestos para que se produzca la reacción, es decir, la entalpía de los productos menos la de los reactivos. En sí es un parámetro termodinámico, pero que indirectamente tiene especial influencia en la cinética de la reacción, ya que afecta a la temperatura de los sólidos. Lo que va unido a la constante cinética y a la conversión de los productos.

Debido a la poca consistencia de valores de los calores de reacción es complicado determinar con exactitud si la reacción de pirólisis es endotérmica o exotérmica [12]. Anca-Couce atribuye comportamientos exotérmicos a la

reacción de pirólisis si existe una gran cantidad de biomasa [8].

Por la complejidad asociada al cálculo del calor de reacción de la pirólisis, se ha decidido asumir el valor obtenido por Rath [9] para la pirólisis de las astillas de madera. Dicho valor es: 279.637,5 $\frac{J}{kg}$. Siendo el número anterior mayor que cero se deduce que la reacción es endotérmica. En una pirólisis de biomasa se producen cientos de reacciones, algunas exotérmicas y otras endotérmicas, pero de acuerdo con el valor reportado, el conjunto debe ser endotérmico. Por lo que el calor de reacción en watios (W) para cada rebanada es:

$$Q_{reacción,[i]} = 279.637,5 \cdot \Delta \dot{m}_{[i]}$$

Ecuación 53: Calor de reacción

Donde $\Delta \dot{m}_{[i]}$ es la diferencia de masa existente entre la entrada y la salida de una rebanada "i" expresada en kilogramos.

6.3.4 Humedad

La humedad de entrada del sólido también tiene un efecto sobre el comportamiento del pirolizador ya que puede intervenir en las reacciones y además puede absorber una parte del calor aportado al sólido en su vaporización. Se parte de la base que el orujillo tiene una media de un 10% de humedad a la salida de las extractoras. Dicha humedad se suele reducir a más de la mitad gracias a un secadero el cual aprovecha el calor de salida de los gases de combustión de la carcasa exterior del pirolizador. La humedad se ha determinado en el 2% para la simulación posterior. Esto hace que se tenga que dedicar menos calor en el horno a la evaporación del agua para que comience a calentarse los sólidos y pueda reaccionar antes. A su vez, dicho pretratamiento conlleva un incremento en la conversión final. Dándole valores numéricos a lo comentado previamente se tiene que la diferencia de que entre el orujillo al 10% de humedad y que entre al 2% de humedad es de aproximadamente un 7% en la conversión total.

No se dispone de una ecuación que permita estimar la velocidad de secado y por ello en el modelo desarrollado se asume que la humedad se vaporiza tan rápidamente que en las tres primeras rebanadas el sólido se seca completamente. El elevado flujo de calor que recibe el sólido desde el inicio soporta esta hipótesis simplificadora. Para el cálculo del calor de evaporación se ha usado la función del EES de la entalpía de evaporación y se ha multiplicado por la masa de agua correspondiente según el grado de humedad.

6.4 Resolución del modelo de simulación

En este apartado se procederá a explicar someramente el procedimiento a seguir para poder simular el pirolizador rotatorio. El primer paso a dar es el cálculo de la longitud del reactor según el modelo de Saeman [Anexo A]. Para ello se requerirá el caudal a tratar, el radio interno del horno elegido, el ángulo de reposo dinámico del material a procesar, la velocidad de rotación y la altura de los sólidos en la alimentación, asociada al factor de llenado inicial. La altura final no es necesario introducirla ya que se ha fijado al fijar un factor de llenado de 0,1 como se explica en el apartado 6.1.3.

Una vez obtenida la longitud del pirolizador, se pasa a usar el código principal recogido en el [Anexo C]. En este se introducirán todos los parámetros anteriores mencionados incluyendo el largo del pirolizador. Adicionalmente se introducirán como datos el diámetro medio de las partículas, las temperaturas iniciales de los sólidos y los gases, así como la de la pared del horno, la conductividad de los sólidos, la capacidad calorífica de estos, la emisividad de la pared y de los sólidos, el calor de reacción, el porcentaje de humedad y finalmente los tres parámetros cinéticos (energía de activación, factor de frecuencia y orden de reacción).

Seguidamente se comprueba que existen el mismo número de ecuaciones que de incógnitas y si es así, se procede a la simulación. Una vez simulado y obtenido los valores numéricos se sugiere que se actualicen los valores del "guess". Esto simplemente ayuda a que la próxima vez que se vaya a simular el modelo variando algún dato, converja de forma más rápida ya que cambia su punto de partida para comenzar a buscar la solución nueva.

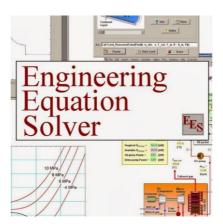


Figura 24: Logo EES

7 RESULTADOS

No pain no gain

Benjamín Franklin

n este capítulo se expondrán los resultados numéricos de todas las ecuaciones especificadas en este trabajo además de la justificación de su comportamiento, ya sea físico o químico a lo largo de la longitud del reactor para un caso concreto. Se hará uso de tablas y de graficas las cuales ayudará a ver las variaciones de los parámetros y los puntos clave del proceso de la pirólisis. Los cálculos y los códigos enteros se adjuntarán a modo de Anexos.

Lo primero es mostrar los datos con los que se ha realizado esta simulación para la comprobación del funcionamiento del modelo en el EES. Los datos se recogen en la siguiente imagen [Figura 25]. Destacando que para un número determinado de etapas de 25 se elige valor de n= 24, ya que se empiezan a contar desde el 0

"DATOS DE ENTRADA"

R=1,15 [m] "Radio interno del reactor" m_Sólidos=1810 "Caudal de Orujillo a tratar" "Número de ETAPAS" n=24 [dim] "Velocidad de rotación" w = 0.88 [rpm]"Inclicación del horno" alpha=2 [deg] "Águlo de reposo dinámico de la biomasa" theta=37 [deg] T_GasesCombustión=850 [°C] "Temperatura de la pared" "Temperatura inicial del sóliso" T_Sólidos[0]=70 [°C] T_Gases[0]=200 [°C] "Temperatura inicial de los gases" dp=0,015 [m] "Diámetro de partícula" rho_Orujillo=1200 [kg/m^3] "Densidad del orujillo" lambda_Orujillo=0,11 [W/m*K] "Conductividad del Orujillo" Cp_Orujillo=2,5104*1000 [J/kg*K] "Capacidad calorífica del Orujillo" emisividad_S=0,82 [dim] "Emisividad de los sólidos" "Factor de frecuencia" A=2,88E+20 [1/min] Ea=218,48*1000 [J/mol] "Energía de activación" "Orden de reacción" n_reac=7,06 "Calor de reacción" q_reac=27963 [J/kg] "Humedad a la entrada del pirolizador" Humedad=2[%] "Factor de llenado inicial" f[0]=0,15

Figura 25: Datos de partida de la simulación

Una vez conocido los datos de entrada y simulado el proceso, se comienza con observar la evolución que tienen las áreas conforme se avanza en la longitud del horno.

El área de contacto de los sólidos con la pared del horno tiene una tendencia descendente conforme se avanza en el eje "z". Dicha tendencia tiene el comportamiento esperado ya que en el inicio es cuando más lleno está el horno y, por tanto, cuanto mayor es esta área. El mismo comportamiento y por el mismo motivo tiene el área de contacto entre los gases y los sólidos. Sin embargo, el único área que crece es la que comprende a los gases y a la pared del sólido. Al estar menos lleno el pirolizador, hay más área al descubierto de pared.

En la [Figura 26] se aprecia de manera más rápida dicha tendencia. Cabe destacar que las áreas representadas y calculadas son para cada rebanada donde la longitud de esta es de 0,3333 metros para esta longitud y este número de rebanadas. En la [Tabla 3] se recogen los resultados numéricos.

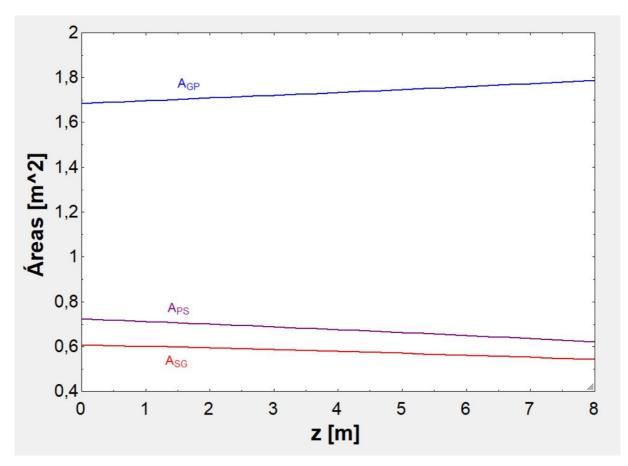


Figura 26: Variación de las áreas de contacto en función de z

Otros resultados a obtener de la simulación es la comprobación del correcto cálculo las áreas, la cual es sencilla. Tanto el área de contacto de la pared del horno con los gases y la del horno con los sólidos para cada rebanada tiene que ser la suma de la superficie interna del horno en esa rebanada, cosa que se cumple. Además, también se ha comprobado el área total del pirolizador con la suma de áreas y estas coindicen de igual forma.

Para cerrar el modelo de flujo de sólidos se calcula el tiempo de residencia con la simple sustitución de los datos necesarios para hacerlo según la ecuación del MET. El resultado es de 171 minutos, es decir, 2 horas y 51 minutos, siendo este algo elevado ya que suele rondar la hora. Aunque es el mismo valor numérico que si se calculase mediante la división del volumen entre el caudal, lo cual es buena señal.

Los siguientes cálculos a mostrar son el comportamiento de los flujos de calor de conducción, convección y radiación. Entre los tres métodos de transmisión de calor suman 6 flujos de los cuales se sacarán los netos para obtener las temperaturas de los sólidos y los gases como se ha explicado en el apartado 6.4. La tabla y las gráficas que recogen los flujos de calores es la [Tabla 4], [Figura 27] y [Figura 28] respectivamente.

En la [Figura 27] se observa que el flujo de calor por conducción es el más relevante de todos como se había

previsto que iba a serlo en el apartado 6.2.1. El flujo de calor por radiación presenta una tendencia extraña a primera vista debido a la pendiente decreciente que tiene al principio del reactor. Esto se debe principalmente a la gran diferencia de temperatura entre los gases y la pared.

En cuanto a la radiación sólido gas, se ha de comentar que crece inicialmente muy rápido también por un gradiente de temperatura muy grande para después decrecer muy pausadamente. En cuanto al flujo de calor por radiación pared-sólidos resulta ser aproximadamente constante y de poca importancia en comparación a los anteriores. Esto quiere decir que prácticamente toda la energía en forma de calor por radiación de la pared se transmite a los gases.

Por otro lado, la [Figura 28] muestra flujos de calor mucho menores, los de convección entre la pared y los gases y entre los sólidos y los gases. El calor de convección sólido gas tiene un pico inicial debido a la diferencia inicial de temperatura. Sin embargo, el flujo de calor por convección entre el gas y la pared alcanza su máximo a la entrada del horno para después decrecer y quedarse en una meseta de valores.

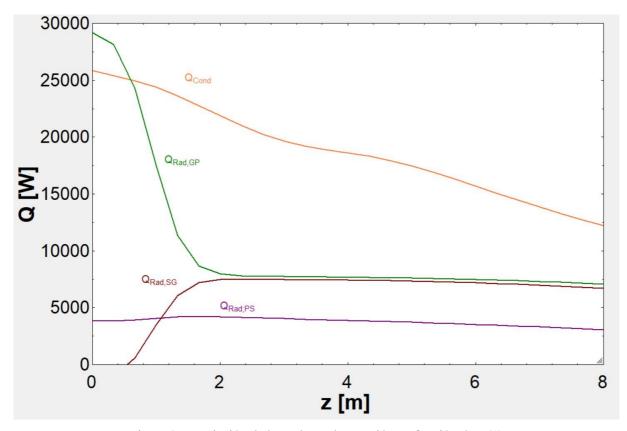


Figura 27: Variación de los calores de reacción en función de z (1)

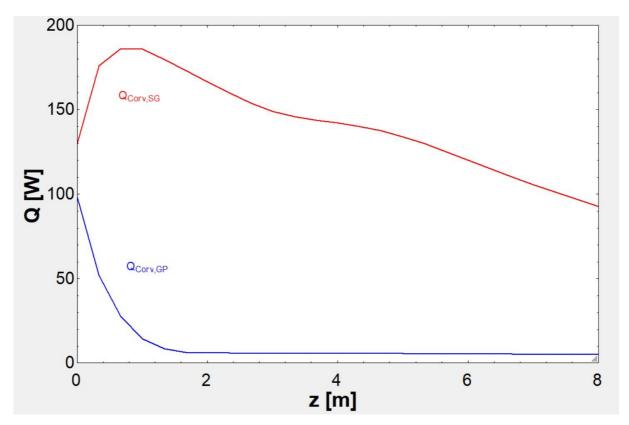


Figura 28: Variación de los calores de reacción en función de z (2)

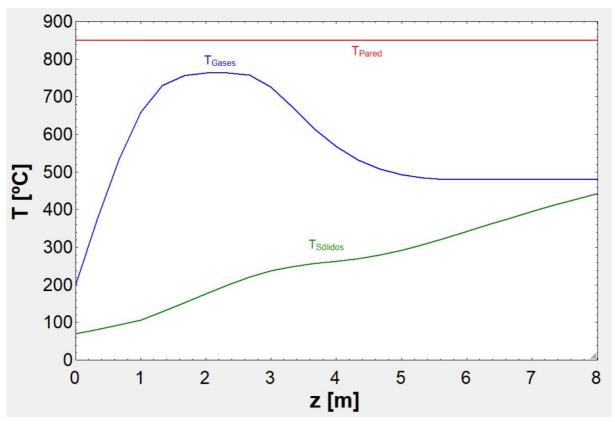


Figura 29: Variación de las temperaturas en función de z

La suma de estos calores más los de reacción y los de evaporación resultan en los valores de la [Tabla 5] y la [Figura 29]. En los gases se observa la subida brusca de temperatura inicialmente debido a que hay poca masa de gases y mucho calor aportado a estos. Esta misma temperatura comienza a decaer posteriormente cuando la reacción comienza a producirse, haciendo que la masa de gases aumente considerablemente. En cuanto a los sólidos se observa que decrece de principio a fin, pero con pequeñas fluctuaciones. Dichas fluctuaciones se deben al comienzo de la reacción y a cuando esta reacciona tan poco que deja de afectarle. El comienzo de la reacción está asociado a la descomposición de la lignina la cual se produce a unos 180°C.

En la [Figura 30] se aprecia considerablemente lo que pasaría si no se tuviera en cuenta la masa liberada de los sólidos en los gases. La diferencia es de aproximadamente 300°C, temperatura que influiría a la reacción y, por tanto, a la conversión.

También como parámetro comparativo, en la [Figura 31] se diferencia el efecto de tener en cuenta la humedad al principio para su evaporación o no. La conversión varía poco, al fin y al cabo, pero si se tiene en cuenta sube y no al revés.

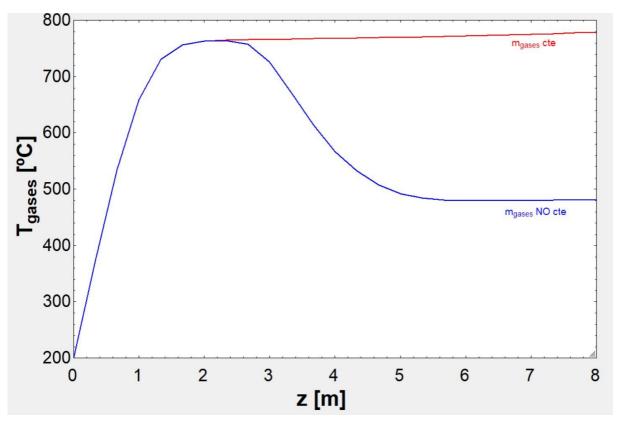


Figura 30: Variación de la temperatura de los gases con masa constante y no constante en función de z

Una gráfica muy importante al igual que la [Figura 29] es la [Figura 32]. En esta se puede ver perfectamente la evolución de los caudales másicos de sólido y gas. Los sólidos comienzan con la evaporación del agua como se ve al inicio del eje "x" de esta. Seguidamente y hasta que se calientan hasta los 180°C, no se producen apenas variaciones porque la lignina no ha empezado a descomponerse. Pasado este punto se observa que la reacción es rápida ya que en los 3,2 metros centrales del horno se producen la mayoría de las reacciones que engloban a la pirólisis. Desencadenado esto en una variación de gases la cual sube al mismo momento que la de los sólidos baja. Ambos flujos llegan a un punto en el que la reacción es prácticamente inexistente traduciéndose en variación de masa casi nula.

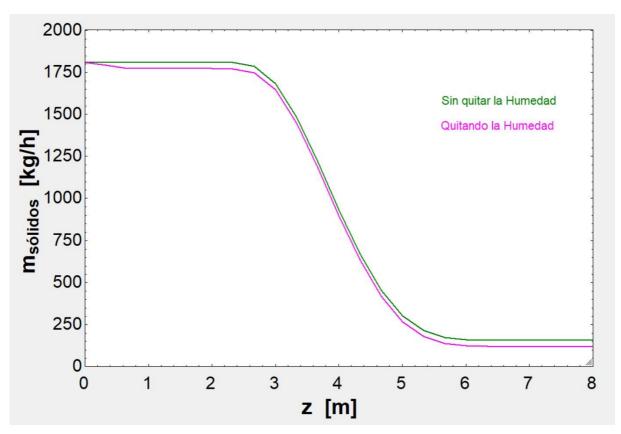


Figura 31: Variación de la masa de sólidos teniendo y sin tener en cuenta a la humedad en función de z

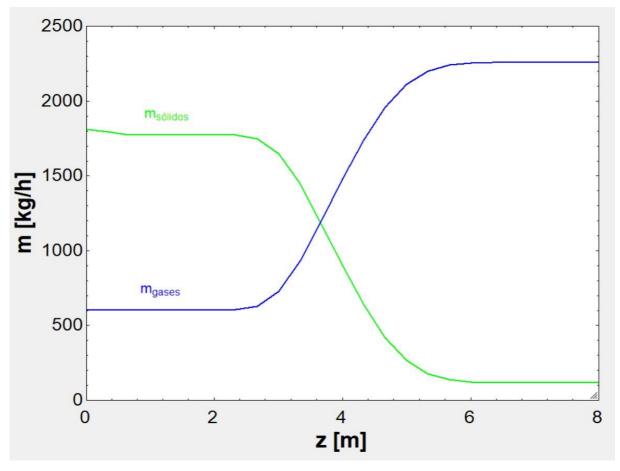


Figura 32: Variación de los caudales másicos en función de z

Continuando con la explicación anterior se presenta la [Figura 33] que corrobora este comportamiento. En ella se observa que el pico del calor de reacción coincide en el punto del reactor en el que se ha visto que la masa de sólidos empieza a disminuir y la de gases a aumentar. También se observa que la constante cinética sube constantemente al aumentar la temperatura de los sólidos teniendo una pendiente ascendente muy inclinada a partir de los 300°C, casi al final del pirolizador.

Por último, al observar el comportamiento de la conversión en la [Figura 34] se puede afirmar que en los 3,2 metros centrales de reactor mencionados previamente se desarrolla hasta el 70% de esta. Además de comenzar su subida en la gráfica cuando el calor de reacción comienza a subir también.

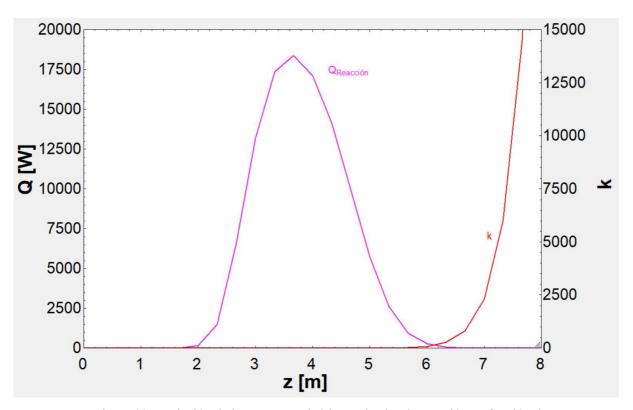
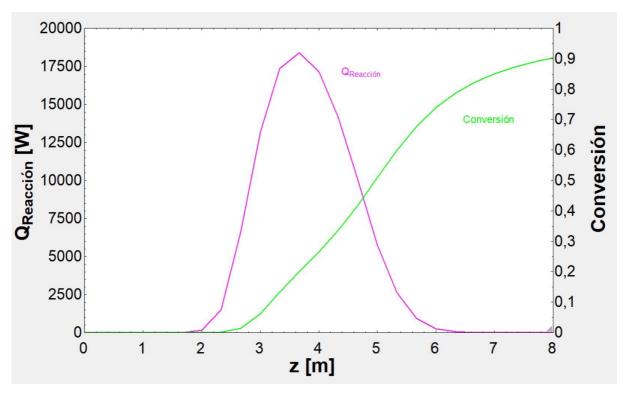


Figura 33: Variación de la constante cinética y el calor de reacción en función de z



Figural 34: Variación de la conversión y el calor de reacción en función de z

Tabla 4: Variación de las áreas de contacto en función de z

n	Z	A _{PS}	A _{GP}	Asg
	[m]	[m²]	[m²]	[m²]
1	0	0,7232	1,685	0,6075
2	0,3333	0,7193	1,689	0,6052
3	0,6667	0,7154	1,693	0,6029
4	1	0,7115	1,697	0,6006
5	1,333	0,7076	1,701	0,5982
6	1,667	0,7037	1,705	0,5958
7	2	0,6997	1,709	0,5934
8	2,333	0,6956	1,713	0,5909
9	2,667	0,6916	1,717	0,5884
10	3	0,6875	1,721	0,5859
11	3,333	0,6834	1,725	0,5833
12	3,667	0,6792	1,729	0,5806
13	4	0,675	1,734	0,578
14	4,333	0,6707	1,738	0,5753
15	4,667	0,6665	1,742	0,5725
16	5	0,6621	1,746	0,5697
17	5,333	0,6578	1,751	0,5669
18	5,667	0,6534	1,755	0,564
19	6	0,6489	1,76	0,561
20	6,333	0,6444	1,764	0,558
21	6,667	0,6399	1,769	0,555
22	7	0,6353	1,773	0,5519
23	7,333	0,6306	1,778	0,5488
24	7,667	0,626	1,783	0,5455
25	8	0,6212	1,787	0,5423

Tabla 5: Variación de los calores de reacción en función de z

n	z [m]	Q _{Cond} [W]	Q _{Conv,SG} [W]	Q _{Conv,GP} [W]	Q _{Rad,GP}	Q _{Rad,PS} [W]	Q _{Rad,SG} [W]
1	0	25870	129,9	98,26	29193	3842	-1567
2	0,3333	25397	176,1	51,73	28127	3835	-1070
3	0,6667	24921	186,2	27,29	24261	3910	613
4	1	24412	185,7	14,23	17477	4065	3511
5	1,333	23595	179,8	8,263	11375	4195	6084
6	1,667	22736	173,2	6,294	8657	4224	7209
7	2	21876	166,5	5,824	7964	4192	7474
8	2,333	21040	159,9	5,708	7816	4144	7507
9	2,667	20264	153,8	5,657	7771	4090	7493
10	3	19643	149,1	5,615	7740	4037	7471
11	3,333	19208	145,9	5,575	7711	3984	7452
12	3,667	18891	143,8	5,537	7684	3933	7435
13	4	18611	142	5,502	7662	3882	7416
14	4,333	18306	140	5,468	7641	3830	7394
15	4,667	17937	137,4	5,432	7620	3776	7366
16	5	17476	134	5,394	7596	3719	7332
17	5,333	16926	129,8	5,35	7567	3659	7290
18	5,667	16316	125	5,3	7531	3596	7239
19	6	15685	120	5,243	7486	3529	7181
20	6,333	15059	115	5,18	7433	3459	7117
21	6,667	14450	110,2	5,11	7372	3386	7047
22	7	13859	105,6	5,036	7305	3312	6971
23	7,333	13289	101,1	4,958	7231	3236	6890
24	7,667	12739	96,79	4,875	7151	3157	6802
25	8	12207	92,65	4,787	7065	3077	6709

Tabla 6: Variación de las temperaturas en función de z

n	z [m]	T _{Pared} [ºC]	T _{Sólidos} [ºC]	T _{Gases} [ºC]
1	0	850	70	200
2	0,3333	850	81,56	374,2
3	0,6667	850	93,27	534,1
4	1	850	106	658,8
5	1,333	850	128,3	730,2
6	1,667	850	152	756,3
7	2	850	175,8	762,8
8	2,333	850	199,1	763,8
9	2,667	850	220,7	757,1
10	3	850	237,6	725,5
11	3,333	850	248,7	670,7
12	3,667	850	256,2	614,1
13	4	850	262,6	567,3
14	4,333	850	269,8	532,1
15	4,667	850	279,1	507,5
16	5	850	291,4	492
17	5,333	850	306,6	483,9
18	5,667	850	323,8	480,5
19	6	850	341,8	479,4
20	6,333	850	359,8	479,4
21	6,667	850	377,4	479,6
22	7	850	394,6	479,8
23	7,333	850	411,1	480,2
24	7,667	850	427,2	480,5
25	8	850	442,8	480,8

Tabla 7: Variación de las masas en función de z

n	z [m]	masa _{sólidos} [kg/h]	m _{Gases} [kg/h]
1	0	1810	603,2
2	0,3333	1792	603,2
3	0,6667	1773	603,2
4	1	1773	603,2
5	1,333	1773	603,2
6	1,667	1773	603,2
7	2	1773	603,3
8	2,333	1771	605,5
9	2,667	1748	628,2
10	3	1647	729,4
11	3,333	1445	931,4
12	3,667	1179	1197
13	4	897,6	1479
14	4,333	635,2	1741
15	4,667	418,7	1958
16	5	265,6	2111
17	5,333	177,2	2199
18	5,667	137,2	2239
19	6	123,1	2254
20	6,333	119,1	2258
21	6,667	118,3	2258
22	7	118,1	2259
23	7,333	118,1	2259
24	7,667	118,1	2259
25	8	118,1	2259

Tabla 8: Variación de la constante cinética y el calor de reacción en función de z

n	Z	k	Q _{Reacción}	
	[m]	[1/min]	[W]	
1	0	0	0,00000144	
2	0,3333	1,866E-12	0,00001395	
3	0,6667	1,995E-11	0,0001588	
4	1	2,239E-10	0,007943	
5	1,333	1,05E-08	0,3025	
6	1,667	4,023E-07	8,005	
7	2	0,00001077	140,4	
8	2,333	0,0001932	1481	
9	2,667	0,0022	6602	
10	3	0,01279	13178	
11	3,333	0,03847	17337	
12	3,667	0,07858	18387	
13	4	0,1423	17115	
14	4,333	0,2721	14123	
15	4,667	0,6143	9988	
16	5	1,725	5761	
17	5,333	5,851	2612	
18	5,667	21,65	921,8	
19	6	78,8	256,3	
20	6,333	266	57,29	
21	6,667	819,2	10,51	
22	7	2308	1,613	
23	7,333	5995	0,2103	
24	7,667	14475	0,0236	
25	8	32732	0,002523	

Tabla 9: Variación de la conversión y el calor de reacción en función de z

n	z [m]	α	Q _{Reacción} [W]
1	0	0	0,00000144
2	0,3333	1,333E-11	0,00001395
3	0,6667	1,292E-10	0,0001588
4	1	1,471E-09	0,007943
5	1,333	7,356E-08	0,3025
6	1,667	0,000002801	8,005
7	2	0,00007413	140,4
8	2,333	0,0013	1481
9	2,667	0,01373	6602
10	3	0,06208	13178
11	3,333	0,1321	17337
12	3,667	0,2003	18387
13	4	0,2656	17115
14	4,333	0,3366	14123
15	4,667	0,4187	9988
16	5	0,5094	5761
17	5,333	0,5988	2612
18	5,667	0,6767	921,8
19	6	0,7388	256,3
20	6,333	0,7863	57,29
21	6,667	0,8225	10,51
22	7	0,8504	1,613
23	7,333	0,8722	0,2103
24	7,667	0,8895	0,0236
25	8	0,9034	0,002523

8 CONCLUSIONES

La duda es la madre de la invención

Galileo Galilei

n este trabajo se ha desarrollado un modelo de simulación de un horno rotatorio de pirólisis que, además de las ecuaciones de balance de materia y energía a lo largo del horno, consta de tres submodelos: (1) el modelo de flujo de solidos (Saeman [14]), (2) el modelo transferencia de calor por conducción, convección y radiación entre los tres elementos básicos involucrados (pared del reactor, lecho de sólidos y gas, (Babler [5]) y (3) el modelo cinético (López [2]). Las ecuaciones de balance de materia y de energía se han discretizado considerando un cierto número de celdas o rebanadas que se asumen de mezcla perfecta.

El modelo se ha implementado en EES y se ha aplicado a la pirólisis de astillas de madera ya que se dispone de los parámetros cinéticos correspondientes a la pirólisis de esta biomasa. No se dispone de datos de comportamiento de un pirolizador real alimentado con astillas y por ello no se ha podido validar el modelo. Sin embargo, los resultados obtenidos son bastante coherentes y reproducen las tendencias esperadas.

Puede decirse entonces que se dispone de una herramienta muy útil para realizar la ingeniería básica de hornos de pirólisis industriales siempre que previamente se hayan obtenido en el laboratorio los parámetros cinéticos correspondientes a la biomasa que se desea pirolizar, ya sea orujillo o cualquier otra. La herramienta permite jugar con parámetros de diseño (diámetro, inclinación, factor de llenado) y operación (velocidad de giro, temperatura de carcasa) hasta determinar que combinación de ellos resulta en la conversión a carbonizado deseada como resultado de la combinación de tiempo de residencia y perfil de temperatura

Finalmente me gustaría comentar lo mucho que he aprendido en este trabajo y sobre el proceso hasta ahora desconocido para mí. Que la implementación haya sido en el EES bajo mi punto de vista ha sido un acierto. He aprendido mucho del programa, de la forma de calcular, de proceder y del manejo en general. Además, ha mejorado significativamente mi capacidad de ordenar conceptos según una idea preestablecida, afianzando notablemente conceptos de transferencia de calor y de cinética de reacciones.

Anexo A: Modelo de Saeman

"PARÁMETROS"

```
H_in=0,15*D
                   "m"
H_out=0,1*D
                  "m"
D=3
                 "m"
theta=37*(p/180)
                   "rad"
beta=2*(p/180)
                   "rad"
Q=3500/60
                   "kg/s"
d_orujillo=1200
                   "kg/m3"
w=0,88*(2*p)/60
                   "rad/s"
epsilon=0,2
                   "Porosidad"
R=D/2
                    "m"
Q_v=Q/d_orujillo
                    "m3/s"
Q_vol=Q_v/epsilon
p=pi
```

"MODELO DE SAEMAN"

```
L=integral(H/(a*b+c);H;H_in;H_out;0,5)
```

```
a=(-(3*tan(theta))/(4*p*w))*Q_vol \\ b=((R^2)-(R-H)^2)^(-1,5) \\ c=tan(beta)/cos(theta)
```

Anexo B: Procedimiento a seguir para la obtención de los parámetros cinéticos

Para determinar los parámetros cinéticos para la pirólisis de una biomasa se expone el procedimiento usado por Melisa Arango-Muñoz, Erika Arenas-Castiblanco y Farid Cortes-Correa [13].

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método bien establecido en la determinación de las características de pérdida másica y su cinética de reacción asociada. Este tipo de análisis implica la degradación térmica de la muestra en una atmósfera inerte con registro simultáneo de pérdida másica de la muestra a medida que aumenta la temperatura a una velocidad constante. Este tipo de análisis es de gran importancia a nivel industrial, las ecuaciones cinéticas determinan las condiciones del proceso como temperaturas, cantidades y concentraciones de reactivos, con las que haciendo un análisis más a fondo se llega a escalar plantas pirolíticas para la obtención de carbonizado en el caso de una pirólisis lenta o de bio-oil en el caso de una pirólisis rápida.

Metodología

En la preparación de la muestra, las partículas de disponen en bandejas en un lugar seco a temperatura ambiente durante un día para eliminar la humedad superficial con la que la muestra llega. Una vez seca se realiza se realiza un tamizado con la finalidad de obtener una muestra de $600\mu m$. Finalmente se seca en un horno mantenido a 110° C hasta obtener un peso constante.

La muestra seca y con tamaño uniforme se lleva al equipo de análisis termogravimétrico para realizar una degradación másica gradual a las diferentes rampas de calentamiento. Se usará un caudal de Nitrógeno de 60 ml/min durante toda la medición para conseguir la atmósfera inerte propia de la pirólisis. La muestra sólida de aproximadamente 5 mg se depositará en el crisol de ensayo el cual previamente se ha calentado para la eliminación de la humedad contenida. La termobalanza equipada con un horno eléctrico puede operar hasta los 1000°C con un control de temperatura. Dentro del horno se encuentra un termopar cerca del crisol para registrar la temperatura durante el experimento. La pérdida másica, la temperatura y el tiempo son las variables registradas continuamente.

La muestra se lleva desde los 40°C hasta los 900°C a velocidades constantes de 1°C/min, 2,5°C/min, y 5°C/min [2]. Se repetirán tres veces para cada velocidad de calentamiento.

Modelos cinéticos

Para la obtención de los parámetros cinéticos se usará el modelo diferencial de Friedman[2]. Otra opción sería el uso del modelo integral de Coats y Redferm[15].

El modelo diferencial de Friedman es el más general. Se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso $(d\alpha/dT)$ para una pérdida de peso fraccional, usando diferentes velocidades de calentamiento. Este método emplea la siguiente ecuación diferencial para diferentes velocidades de calentamiento β . Teniendo en cuenta que β =dT/dt:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-Ea/R \cdot T} \cdot f(\alpha)$$

Ecuación 54: Ecuación diferencial modelo Friedman

A esta ecuación se le aplica una linealización y teniendo en cuenta que $T=T_0+\beta t$, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{B}\right) - \frac{Ea}{B \cdot T} + \ln[(1 - \alpha)^n]$$

Ecuación 55: Modelo Friemdan linealizado

En este método es necesario trabajar en un rango de grados de avance (velocidad de calentamiento) en el que el ajuste lineal sea adecuado. De tal manera que, para obtener un buen ajuste lineal, se analiza en un gráfico de (dα/dT) frente a la propia conversión. Como por ejemplo el mostrado en la [Figura 35] ([13]), en el que se puede observar el rango de validez del este método para el aserrín de pino de pátula a una velocidad de 5°C/min.

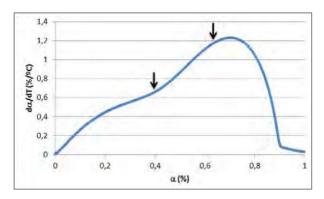


Figura 35: Ubicación del rango de α válido para el método Friedman para 5°C/min

A partir de la [Ecuación 56] se puede determinar el valor de la energía de activación aparente para cada velocidad considerada a partir de la pendiente del gráfico de $\ln(d\alpha/dT)$ vs 1/T. Una vez calculado el valor de Ea, es posible determinar el orden de reacción y el factor preexponencial representando los valores de $\ln(d\alpha/dT)$ +Ea/R·T frente a $\ln(1-\alpha)$. Este ajuste debe dar una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el $\ln(A/\beta)$.

$$\ln \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{n} \cdot T^{2}} = \ln \frac{A \cdot R}{\beta \cdot E} - \frac{E}{R \cdot T}$$

Ecuación 56: Expresión para el cálculo de la energía de activación

Anexo C: Código completo del programa

"DATOS DE ENTRADA"

R=1,15 [m] L=8 [m] n=24 [dim] w= 0,88 [rpm] alpha=2 [deg] theta=37 [deg]

T_GasesCombustión=850 [°C]

T_Sólidos[0]=70 [°C] T_Gases[0]=200 [°C] dp=0,015 [m]

rho_Orujillo=1200 [kg/m^3] lambda_Orujillo=0,11 [W/m*K] Cp_Orujillo=2,5104*1000 [J/kg*K] emisividad_S=0,82 [dim]

A=2,88E+20 [1/min] Ea=218,48*1000 [J/mol]

n_reac=7,06 q_reac=27963 [J/kg] Humedad=2[%]

f[0]=0,15

"Radio interno del reactor"

"Longitud del reactor"

"Número de ETAPAS"

"Velocidad de rotación"

"Inclicación del horno"

"Águlo de reposo dinámico de la biomasa"

"Temperatura de la pared"
"Temperatura inicial del sóliso"
"Temperatura inicial de los gases"

"Temperatura inicial de los ga "Diámetro de partícula"

"Densidad del orujillo"
"Conductividad del Orujillo"

"Capacidad calorífica del Orujillo" "Emisividad de los sólidos"

"Factor de frecuencia"
"Energía de activación"

"Orden de reacción"
"Calor de reacción"

"Humedad a la entrada del pirolizador"

"Factor de llenado inicial"

"FACTOR DE LLENADO"

"Aquí se divide el reactor en n partes"

Duplicate i=0;n

f[i+1]=f[i]-incremento_f

End

Incremento_f=(f[0]-0,1)/n

p=pi

Perímetro_Total=2*p*R

 $DELTA_z=L/(n)$

Duplicate i=0;n

z[i]=DELTA z*i

End

"Aquí se calcula el factor de llenado según la fórmula rigurosa. También se calcula la relación H/R, el ángulo phi y la H para cada rebanada"

Duplicate i=0;n+1

f[i]=((2*phi[i])/360)-(((1-Relación_HR[i])*(b[i]))/(p))

phi[i]=arccos(1-Relación HR[i])

b[i]=sin(phi[i])

c[i]=sin(phi[i]/2)

H_rebanada[i]=Relación_HR[i]*R

DELTA_H[i]=H_rebanada[0]-H_rebanada[i]

End

DELTA_H_Total=H_rebanada[0]-H_rebanada[n] "Esta es la acumulada de lo que varía la altura"

"-----"

"PARED-SÓLIDOS"

Duplicate i=0;n
A_PS[i]=((Perímetro_PS[i]+Perímetro_PS[i+1])/2)*DELTA_z
Perímetro_PS[i+1]=2*p*R*((2*phi[i+1])/360) "Perímetro de contacto pared-sólidos"
End

Perímetro_PS[0]=2*p*R*((2*phi[0])/360)

"GASES-PARED"

Duplicate i=0;n
A_GP[i]=2*p*R*DELTA_z-(A_PS[i])
Perímetro_GP[i]=(2*p*R)-Perímetro_PS[i]
End

"SÓLIDOS-GASES"

Duplicate i=0;n
A_SG[i]=((FreeBoardLine[i]+FreeBoardLine[i+1])/2)*(L_CamaSólidos[i])
FreeBoardLine[i+1]=2*R*b[i+1] "La linea transversal superior de cada rebanada de sólido"
L_CamaSólidos[i]=((DELTA_z^2)+(H_rebanada[i+1]-H_rebanada[i]))^0,5

End

FreeBoardLine[0]=2*R*b[0] L_CamaSólidos=((L^2)+(H_rebanada[0]-H_rebanada[n]))^0,5

"Ángulo de inclinación de los sólidos"

beta=arcsin(L/L CamaSólidos)

"Comprobación Áreas"

Areas_PS=Sum(A_PS[i];i=0;n) Areas_GP=Sum(A_GP[i];i=0;n)

TOTAL_Cilindro=Areas_PS+Areas_GP AreaDeUnCilindro=2*p*R*L

"Volumen ocupado por la cama de sólidos"

Duplicate i=0;n
Volumen_Segmento[i]=DELTA_z*Area_Segmento[i]
Area_Segmento[i]=Area_Sector[i]-Area_Triángulo[i]
Area_Gases[i]=p*R^2-Area_Segmento[i]
Area_Sector[i]=p*R^2*2*phi[i]/360
Area_Triángulo[i]=R*(R-H_av[i])*sin(phi[i])
H_av[i]=(H_rebanada[i]+H_rebanada[i+1])/2
End

Volumen Sólidos TOTAL=Sum(Volumen Segmento[i];i=0;n)

```
"Caudal Volumétrico y Másico de Sólidos"
```

```
F_vol_Sólidos=Volumen_Sólidos_TOTAL/(tau_R/60)
F_Sólidos=F_vol_Sólidos*rho_Orujillo
```

DELTA_t=tau_R/n

"----Tiempo de Residencia y Velocidad de Rotación----"

Fr=(w_rad^2*R)/(gravedad) w=(w_rad*60)/(2*p) gravedad=9,8 [m/s^2] {Fr=1/1000 [dim]}

 $tau_R=(L^*((theta^*p)/180))/(2^*p^*((w/(2^*p))^*(tan(alpha)+cos(theta)^*tan(beta))^*(cos(beta)^2)))$

tau_R_tradicional=Volumen_Sólidos_TOTAL/(F_vol_Sólidos/60)

"-----"

Duplicate i=0;n+1 T_Gases_Combustión[i]=T_GasesCombustión End

T_G[0]=T_Gases[0]
StefanBoltzmann=5,6704E-08 [W/m^2*K]
E_P=StefanBoltzmann*(T_GasesCombustión^4)
F_Gases=1/3*F_Sólidos
lambda_Gases=0,026 [W/m*K]
emisividad_P=0,65 [dim]
fforma_SG=1 [dim]
fforma_GP=1 [dim]

Duplicate i=0;n

F_vol_Gases[i]=F_Gases*rho_Gases[i]
E_G[i]=StefanBoltzmann*(T_Gases[i]^4)
E_S[i]=StefanBoltzmann*(T_Sólidos[i]^4)
rho_Gases[i]=Density(Nitrogen;T=T_Gases[i];P=1)
mu_Gases[i]=Viscosity(Nitrogen;T=T_Gases[i];P=1)
Cp_Gases[i]=Cp(Nitrogen;T=T_Gases[i];P=1)*1000
fforma_PS[i]=A_SG[i]/A_GP[i]
End

"CONDUCCIÓN"

"Se da entre la PARED del pirolizador y la CAMA de sólidos principalmente"

Duplicate i=0;n

Q_Cond[i]=h_Cond[i]*A_PS[i]*(T_GasesCombustión-T_Sólidos[i])
End

Duplicate i=0;n

1/h_Cond[i]=((0,012*dp)/(lambda_Gases))+0,5*(2*lambda_Orujillo*(rho_Orujillo*Cp_Orujillo)*w_rad/phi[i])^(-0,5) End

```
"CONVECCIÓN"
"Se da entre SÓLIDO-GAS y entre GAS-PARED"
Duplicate i=0;n
Q_Conv_GP[i]=h_Conv_GP[i]*A_GP[i]*(T_GasesCombustión-T_Gases[i])
Q_Conv_SG[i]=h_Conv_SG[i]*A_SG[i]*(T_Gases[i]-T_Sólidos[i])
End
Duplicate i=0;n
h_Conv_GP[i]*(Dh_Gases[i]/lambda_Gases)=1,54*(Re_Gases[i]^0,575)*(Re_w[i]^(-0,292))
h_Conv_SG[i]*(Dh_Gases[i]/lambda_Gases)=0,46*(Re_Gases[i]^0,535)*(Re_w[i]^0,104)*f[i]^(-0,341)
End
Duplicate i=0:n
Re_Gases[i]=(rho_Gases[i]*U_Gases[i]*Dh_Gases[i])/(mu_Gases[i])
Re_w[i]=(rho_Gases[i]*(Dh_Gases[i]^2)*w_rad)/(mu_Gases[i])
U Gases[i]=(F vol Gases[i]/Area Gases[i])/3600
Dh Gases[i]=R*(2*p-phi[i]+b[i])/(p-(phi[i]/2)+c[i])
End
"RADIACIÓN"
"Se da entre PARED-SÓLIDOS, PARED-GAS y entre SÓLIDOS-GAS"
Duplicate i=0;n
Q_Rad_SG[i]=h_Rad_SG[i]*A_SG[i]*(T_Gases[i]-T_Sólidos[i])
Q_Rad_GP[i]=h_Rad_GP[i]*A_GP[i]*(T_GasesCombustión-T_Gases[i])
Q_Rad_PS[i]=h_Rad_PS[i]*A_PS[i]*(T_GasesCombustión-T_Sólidos[i])
End
Duplicate i=0;n
h\_Rad\_SG[i] = fforma\_SG^*(E\_G[i] - J\_S[i]) / (T\_Gases[i] - T\_S\'olidos[i])
h_Rad_GP[i]=fforma_GP*(J_P[i]-E_G[i])/(T_GasesCombustión-T_Gases[i])
h_Rad_PS[i]=fforma_PS[i]*(J_P[i]-J_S[i])/(T_GasesCombustión-T_Sólidos[i])
End
"Sistema de ecuaciones lineal para sacar la RADIOSIDAD"
Duplicate i=0;n
(E_P-J_P[i])/((1-emisividad_P)/(emisividad_P*A_GP[i]))=((J_P[i]-J_S[i])/(1/A_SG[i]))+((J_P[i]-E_G[i])/(1/A_GP[i]))
(E\_S[i]-J\_S[i])/((1-emisividad\_S)/(emisividad\_S*A\_SG[i])) = ((J\_S[i]-J\_P[i])/(1/A\_SG[i])) + ((J_S[i]-J\_P[i]-J\_P[i])/(1/A\_SG[i])) + ((J_S[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i])/(1/A\_SG[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-J\_P[i]-
E_G[i]/(1/A_SG[i]))
End
"-----"
alpha[0]=0
k[0]=0
B=(T_Sólidos[n]-T_Sólidos[0])/tau_R
R_gases=8,314 [J/mol·K]
```

Duplicate i=1;n

End

Duplicate i=1;n+1

k[i]=A*exp(-Ea/(R gases*(T Sólidos[i]+273)))

 $alpha[i]=1-(k[i]*DELTA_t*(n_reac-1)+(1+alpha[i-1])^(1-n_reac))^(1/(1-n_reac))$

```
alpha[i]=(m sólidos[i-1]-m sólidos[i])/(m sólidos[i-1]-m sólidos[n+1])
End
m_sólidos[0]=F_Sólidos
m_sólidos[n+1]=F_Sólidos*(1-alpha[n+1])
Duplicate i=0:n+1
masa_Sólidos[i]=m_sólidos[i]-m_Humedad[i]
End
"-----CALOR DE REACCIÓN + HUMEDAD------"
Duplicate i=0:n
Q_Reacción[i]=q_reac*(m_sólidos[i]-m_sólidos[i+1])/(DELTA_t*60)
End
Q_Reacción[n+1]=Q_Reacción[n]
Duplicate i=0;RebHumedad
Q_H_ev[i]=(F_Humedad/RebHumedad*DELTAh_vap[i]*100)/(DELTA_t*60)
End
Duplicate i=RebHumedad+1;n+1
Q_H_ev[i]=0
m_Humedad[i]=m_Humedad[i-1]
End
Duplicate i=1;RebHumedad
m_Humedad[i]=F_Humedad/Humedad+m_Humedad[i-1]
End
Duplicate i=0;RebHumedad
DELTAh_vap[i]=Enthalpy_vaporization(Water;T=T_Sólidos[i])
End
F_Humedad=F_Sólidos*Humedad/100
RebHumedad=Humedad
m Humedad[0]=0
"----BALANCES DE ENERGÍA-----"
Duplicate i=0;n
Q_Sólidos[i]=Q_Cond[i]+Q_Conv_SG[i]+Q_Rad_SG[i]-Q_Reacción[i]-Q_H_ev[i]
Q_Gases[i]=Q_Conv_GP[i]+Q_Rad_GP[i]-(Q_Conv_SG[i]+Q_Rad_SG[i])
End
Duplicate i=0;n
Q_Sólidos[i]=(F_Sólidos/3600)*Cp_Orujillo*(T_Sólidos[i+1]-T_Sólidos[i])
Q Gases[i]=(F Gases/3600)*Cp Gases[i]*(T Gases[i+1]-T Gases[i])
Q_G[i]=(m_acumulada_gases[i]/3600)*Cp_Gases[i]*(T_G[i+1]-T_G[i])
Q_G[i]=Q_Gases[i]-Q_Reacción[i]
End
Q_TOTAL=Sum(Q_Sólidos[i];i=0;n)
Capacidad_Pirolizador=((Q_TOTAL/(F_Sólidos-F_Humedad))*3600)/1E06
Duplicate i=0;n
m_gas[i]=m_sólidos[i]-m_sólidos[i+1]
```

End

```
Duplicate i=1;n
m_acumulada_gases[i]=m_gas[i-1]+m_acumulada_gases[i-1]
End
```

m_acumulada_gases[0]=F_Gases
m_acumulada_gases[n+1]=m_acumulada_gases[n]

REFERENCIAS

- [1] Revista Almaceite «Orujo, orujillo y hueso de aceituna quieren ganar peso en el mix energético de la biomasa en España»
- [2] Jorge López Ordovás, «Construction of a model for the design of a rotary kiln for slow pyrolysis of biomass GreenCarbon project»
- [3] María del Rosario Baray-Guerrero, «Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirolisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles»
- [4] Feeco International, «Rotary kiln handbook»
- [5] Matthaus U. Babler, «Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln»
- [6] Fantozzi, «Rotary kiln slow pyrolysis for syngas and char production from biomass and waste»
- [7] S. H. Tscheng, A. P. Watkinson, «Convective heat transfer in a rotary kiln»
- [8] Anca-couce, «Reaction Mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis»
- [9] Rath, J., «Heat of wood pyrolysis»
- [10] Peters, J.F., «A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus»
- [11] Dirk Gerlach, «Detalles técnicos sobre los sistemas de termólisis DGE. Planta de Salzgitter»
- [12] Gómez Díaz, C.J., «Undersitanding biomass Pyrolisis Kinetics: improved modeling based on comprehensive thermokinetics analysis»
- [13] Melisa Arango-Muñoz, Erika Arenas-Castiblanco, Farid Cortes-Correa, «Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino de pátula»
- [14] Saeman, W.C., «Passage of solid through rotary kiln. Chemical engineering progress»
- [15] Coats, A.W., Redfern, J.P., «Kinetic parameters from thermogravimetric data»