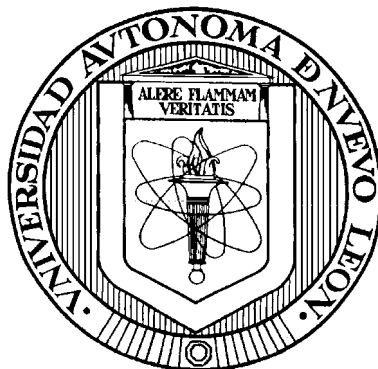


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN EN PIRÓLISIS DE BIOMASA**

**Por**

**JESÚS BOTELLO GONZÁLEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Ingeniería Química**

**JUNIO, 2005**

**PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN  
EN PIRÓLISIS DE BIOMASA**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal  
Director de Tesis

---

---

---

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo  
Subdirector de Estudios de Posgrado

# RESUMEN

**Jesús Botello González Fecha de Graduación: Agosto, 2005**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN  
EN PIRÓLISIS DE BIOMASA**

**Número de páginas: 28**

**Candidato para el grado  
de Maestría en Ciencias  
con especialidad en  
Ingeniería Química**

**Área de Estudio: Ingeniería Química**

**Propósito y Método del Estudio:** Se desarrolló un método para predecir la distribución de productos de los constituyentes principales en pirólisis/gasificación de biomasa. El método requiere de la composición experimental del gas en la pirólisis y del análisis último de la biomasa a una temperatura. Se asume que los reactivos y productos se encuentran en fase gaseosa y se usa el método de reactores en serie con una aproximación al equilibrio para cada pseudo reacción de formación. Con base en valores predeterminados del grado de aproximación al equilibrio a alta temperatura (2200 a 2500 °C) la predicción de la distribución de productos a baja temperatura (733 a 1300 °C) es posible.

**Contribuciones y Conclusiones:** El método se aplicó a seis desechos de papel de basureros municipales obteniéndose resultados del 99% de exactitud en la predicción de la distribución de productos. Presenta una alternativa para aprovechar gran cantidad, tanto de biomasa como de desperdicios sólidos disponibles en los desechos municipales, para generar productos químicos o energía y tiene un amplio campo de desarrollo ya que se basa en la composición experimental del gas de pirólisis y del análisis último del desecho que se desee aprovechar. Puede extenderse a otros desechos sólidos además del papel como biomasa, como podría ser, polímeros y es aplicable para muestras secas y húmedas.

**FIRMA DEL DIRECTOR DE TESIS:** \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer de todo corazón al Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal por ser Director de mi tesis y una guía invaluable en mi vida profesional, así como al Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo, y a la Dra. Ceci Barbarín no solo por formar parte importante del Comité de Tesis sino por su valiosa interesa en mi superación profesional y humana, a todas las personas que amablemente participan en la revisión del presente trabajo y a los excelentes maestros de posgrado por compartirme sus conocimientos.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por sus programas de becas para la realización de mis estudios, a la Facultad de Ciencias Químicas y muy especialmente a todo el personal docente en el Departamento de Ingeniería Química.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado, a mis amigos y a mis alumnos y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo con todo mi corazón a mi querido hijo, Jesús Eduardo (que Dios te bendiga), mi esposa Elena y a la mejor familia del mundo, mis padres Elva María y Cleto Jesús, y mis hermanas Elva y Elizabeth, mi familia política, así como a mi amigo y guía Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal por ser la fuerza motriz de mi posgrado. Muchas gracias por su amor y cariño.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO . . . . .	4
2.1 Suposiciones y Consideraciones . . . . .	4
2.2 Reacciones Químicas Independientes . . . . .	5
2.3 Constantes Verdaderas de Equilibrio . . . . .	7
2.4 Sistema de Ecuaciones . . . . .	8
2.5 Descripción del Algoritmo . . . . .	10
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	12
4. CONCLUSIONES . . . . .	25
REFERENCIAS . . . . .	26

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I.	Gas de Pirólisis, Primer Caso . . . . .	12
II.	Análisis Último, Primer Caso . . . . .	12
III.	Juego De Reacciones Independientes, Primer Caso . . . . .	13
IV.	Valores Calculados Vs. Experimentales, Primer Caso . . . . .	13
V.	Valores Estimados A 760 °C, Primer Caso . . . . .	14
VI.	Distribución De Productos, Primer Caso . . . . .	14
VII.	Gas de Pirólisis, Segundo Caso . . . . .	15
VIII.	Análisis Último, Segundo Caso . . . . .	15
IX.	Juego De Reacciones Independientes, Segundo Caso . . . . .	16
X.	Valores Calculados Vs. Experimentales, Segundo Caso . . . . .	16
XI.	Valores Estimados A 733.3 °C, Segundo Caso . . . . .	17
XII.	Distribución De Productos, Segundo Caso . . . . .	17
XIII.	Gas de Pirólisis, Tercer Caso . . . . .	18
XIV.	Análisis Último, Tercer Caso . . . . .	18

XV.	Juego De Reacciones Independientes, Tercer Caso . . . . .	19
XVI.	Valores Calculados Vs. Experimentales, Tercer Caso . . . . .	19
XVII.	Valores Estimados A 2760 °C, Tercer Caso . . . . .	20
XVIII.	Valores Estimados A 648.9 °C, Tercer Caso . . . . .	20
XIX.	Distribución De Productos, Tercer Caso . . . . .	20
XX.	Gas de Pirólisis, Cuarto Caso . . . . .	21
XXI.	Análisis Último, Cuarto Caso . . . . .	21
XXII.	Valores Estimados A 648.9 °C, Cuarto Caso . . . . .	22
XXIII.	Distribución De Productos, Cuarto Caso . . . . .	22
XXIV.	Distribución De Productos, Quinto Caso . . . . .	23
XXV.	Distribución De Productos, Sexto Caso . . . . .	23



## 1. INTRODUCCIÓN

La gasificación puede ser definida como el proceso en el cual los materiales orgánicos son degradados por reacciones térmicas en presencia de sub-estequiométricas cantidades de agentes oxidantes como oxígeno, dióxido de carbono y agua. Este proceso genera una fase gaseosa constituida idealmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrógeno y agua y un sólido inorgánico como residuo, la ceniza. Típicamente se puede gasificar biomasa a partir de los 700 °C. Si la misma biomasa es calentada en ausencia de agentes oxidantes, entonces el proceso es llamado pirólisis (Reichenbach, L. C., 2001).

La predicción de la distribución de productos gaseosos en pirólisis de biomasa es muy importante, debido a que la biomasa es una fuente provisoria de productos químicos de gran valor químico y de combustibles fluidos para la generación de energía, por lo cual, éste trabajo presenta una alternativa para aprovechar gran cantidad de biomasa así como de desperdicios sólidos disponibles en los desechos municipales.

La composición del gas es fuertemente afectada por la temperatura de reacción y la composición de la biomasa (Reichenbach, L. C., 2001, Tabatabaie-Raissi, A. y Trezek, G. J. 1987). La biomasa es baja en azufre y ceniza y es alta en material volátil que la hace muy reactiva y apropiada para condiciones cambiantes de proceso que alteran la distribución de productos (Antal, M. J. 1985).

El deseo de optimizar procesos para convertir la biomasa y los desperdicios a calor y productos gaseosos ha impulsado mucho más estudios sobre la pirólisis. Una gran cantidad de estudios experimentales se han desarrollado para determinar la distribución de productos en pirólisis/gasificación de biomasa (Scott, D. S. y col., 1987, Serio, M. A. y col., 1994, Blasi, C. D. y col., 1999, Banyasz, J. L. y col., 2001, Reed, T. B. y Cowdery, C. D. 1987, Li, s. y col., 2001, Funazukuri, T. y col., 1986, Brown, A. L. y col., 2001, Stiles, H. N. y col., 1989, Corté, P. y col., 1987, Völker, S. y Rieckmann, 2002, Ferdous, D. y col., 2002, Sivell, A. y col., 1984, Rath, J. y col., 2003) de donde sobresalen aspectos importantes sobre la pirólisis de madera y celulosa:

- a) La temperatura y la composición de la biomasa son de suma importancia.
- b) La distribución de productos está muy alejada del equilibrio químico.
- c) El tipo de atmósfera en la cual la pirólisis de la biomasa se lleva a cabo influye muy poco.
- d) La distribución de productos de biomasa húmeda varía un poco de la de biomasa seca.

Existen dos aproximaciones que pueden ser utilizados para determinar la distribución de productos:

- a) El método de minimización de la energía libre de Gibbs (Bacon, D. W. y col., 1982, Abbott, M. M., and Van Ness, H. C. 2000).
- b) El método de reactores en serie (Meissner, H. P. y col., 1969).

Estos métodos se basan en el hecho de que la energía libre de Gibbs de un sistema a temperatura  $T$  y presión  $P$  constante siempre será reducida cuando cualquier reacción (ó sistema de reacciones) permita proceder hacia un equilibrio bajo la imposición de restricciones debido solo a los balances de materia. Por ambas aproximaciones, un juego de especies presentes o un juego de reacciones independientes deben ser propuestos (ó establecidos) y cada propuesta, en general, producirá diferentes resultados. El uso de una constante de equilibrio modificada (Bacon, D. W. y col., 1982, Gumz, W. 1950),  $K'$ , definida como la constante de equilibrio verdadera,  $K$ , multiplicada por el grado de aproximación al equilibrio, Aprox. Eq., es necesaria, debido a que la distribución de productos está muy alejada del equilibrio.

Se requiere de la cantidad de reactivos iniciales y las posibles especies como productos. Un juego de ecuaciones no lineales simultáneas se involucra en el esquema de solución y se necesita asumir un grado de aproximación al equilibrio para cada reacción independiente.

Las principales diferencias entre los dos métodos son:

- a) El primer método requiere de técnicas numéricas para linealizar el juego de ecuaciones no lineales involucradas (por ejemplo, Newton - Rapshon (Carnahan, B. y col., 1969)). Las técnicas numéricas no siempre convergen debido a que requieren un juego inicial de valores estimados para encontrar los desconocidos los cuales deben ser cercanos a la solución final.
- b) El segundo método es un procedimiento iterativo con  $n_r$  reactores en serie, uno para cada reacción independiente; para

un reactor dado, las especies que no tomen parte en la reacción son tomadas como inertes; en el reactor (1) ocurre la primer reacción, en el reactor (2) la segunda reacción y así las demás, hasta que la última reacción ocurre en el reactor nr; el procedimiento se repite hasta que la extensión de la reacción es menor a un valor predeterminado aceptable. Éste método involucra la evaluación de la constante de equilibrio verdadera,  $K$ , y no requiere la linealización de sistemas de ecuaciones no lineales.

En este trabajo el método de reactores en serie se usará para calcular la distribución de productos en la pirólisis de biomasa.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

### 2.1. Suposiciones y Consideraciones

1. La composición de la biomasa afectará la distribución de productos (Jonsson, O. 1982), asumiendo entonces que una buena fuente de la composición es el análisis último (el cual dará el % en peso del carbón total, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cenizas), la composición será conocida.

2. Los productos esperados en la pirólisis de biomasa/gasificación pueden ser tomados de análisis experimentales. Luego, al fijar una base de cálculo, las cantidades de los diferentes productos podrán ser establecidas.

3. Los constituyentes principales de los productos son compuestos químicamente constituidos de carbón – hidrógeno – oxígeno en estado gaseoso, entonces se pueden asumir que provienen de los reactivos  $C_g$  (carbón gas),  $H_{2g}$  y  $O_{2g}$ ; las cantidades de estos reactivos pueden ser obtenidas por balance de materia con base en las cantidades de productos ya establecidas y del análisis último. Por lo tanto, se asume que todos los reactivos y los productos se encuentran en estado gaseoso, y sus cantidades son conocidas.

4. En pirólisis de biomasa/gasificación, la presión de operación está alrededor de 1.0 atm, entonces, se asume una reacción de gas ideal.

5. La entalpía estándar de formación y la energía de Gibbs estándar de formación a 298.15 K del carbón gaseoso,  $C_g$  fue tomado de Dean, J. A., 1979

6. La capacidad calorífica del carbón gaseoso ideal,  $C_g$  fue tomado de Dean, J. A., 1979 y se asume constante.

7. El cálculo es basado en análisis experimentales de gas de pirólisis en base seca.

8. La cantidad de hidrógeno (lbmol) se calcula con base en los moles finales que se obtienen de cómputo.

## 2.2. Reacciones Químicas Independientes (Smith, W. R., and Miessen, R. W. 1979)

La conservación de especies atómicas, en un sistema cerrado, puede ser expresada como un juego de ecuaciones balanceadas atómicamente, una para cada elemento:

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = b_k ; k = 1, 2, 3, \dots, M \quad 1$$

donde  $n$  es el número de especies químicas y  $M$  es el número de elementos ( $M = 3$ , C, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en nuestro caso). La ecuación 1 puede ser expresada en notación matriz vectorial como:

$$A n = b \quad 2$$

El número máximo de ecuaciones atómico - balanceadas linealmente independientes las cuales representan el número máximo de renglones linealmente independientes (o columnas) en  $A$ , está dado por el tamaño de  $A$ . Para determinar este tamaño  $A$ , se reduce a la forma de matriz unidad con operaciones de renglón elementales. La matriz unidad es:

$$A^* = \begin{pmatrix} I_c & Z \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 3$$

$I_c$  es una matriz unidad de ( $C \times C$ ) y  $Z$  es una matriz ( $C \times (N - C)$ ). El número  $C$  es el tamaño de  $A$  y  $A^*$  (Carnahan, B. y col., 1969).

El procedimiento general para determinar simultáneamente el tamaño de  $A$  y el juego de reacciones químicas independientes es (Smith, W. R., and Miessen, R. W. 1979):

- a) Establecer en forma vectorial la matriz  $A$ . Cada columna representa las especies químicas y cada renglón el número de átomos del elemento para ese renglón en la respectiva especie química.

- b) Obtener una matriz unidad con operaciones de renglón elementales e intercambio de columna, si es necesario; si la columna es intercambiada la especie designada para esa columna debe ser intercambiada.
- c) Después de estos pasos:

1. El tamaño de A es conocido. Este es el número de 1's en la diagonal principal de A\*.
2. Un juego de componentes está dado por la especie C sobre la columna de la matriz unidad.
3. El número de reacciones químicas linealmente independientes es  $R' = N - E$ .
4. Los coeficientes estequiométricos de un juego permisible de reacciones independientes se obtienen de las columnas de la parte de A\* hacia la derecha de la matriz unidad; cada columna está relacionada a la formación de los componentes de un mol de las especies cuya designación encabeza esa columna, y el resto en la columna se refiere a los coeficientes estequiométricos de los componentes en el orden del componentes de las columnas en la matriz unidad.

La descripción dada aquí es generalizada, como sea, como los productos se basan en C - H - O este procedimiento predecirá como reacciones independientes las reacciones de pseudo formación para cada especie química apareciendo como productos. La palabra "pseudo" es usada aquí porque se asumirá que el elemento C está en fase gaseosa.

### 2.3. Constantes Verdaderas de Equilibrio

Cuando la capacidad calorífica de gas ideal para cualquier especie i,  $Cp_i^\circ$ , es expresada como serie de potencias a temperatura absoluta T, (Poling, B. E. y col., 2001):

$$Cp_i^\circ = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3 \quad 4$$

entonces el calor estándar de reacción,  $\Delta H^\circ$ , a T es (Smith, J. M. y col., 2001):

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0 + \Delta\alpha T + \Delta\beta \frac{T^2}{2} + \Delta\gamma \frac{T^3}{3} + \Delta\delta \frac{T^4}{4} \quad 5$$

donde:  $\Delta H_0$  = constante de integración a ser evaluada  
 $\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma, \Delta\delta$  = constantes en  $\Delta C_p^\circ$

y  $\Delta C_p^\circ$  es el cambio de la capacidad calorífica para una reacción dada, expresada como:

$$\Delta C_p^\circ = \sum_{i=1}^{np} (v_i^s C_{p,i}^\circ)_{p'} + \sum_{i=1}^{nre} (v_i^s C_{p,i}^\circ)_{r'} \quad 6$$

$$\Delta C_p^\circ = \Delta\alpha T + \Delta\beta T^2 + \Delta\gamma T^3 + \Delta\delta T^4 \quad 7$$

donde:  $v_i^s$  = coeficiente estequiométrico de i en la reacción  
 ('+' para productos y '-' para reactivos)  
 $np$  = número de productos en la reacción.  
 $nre$  = número de reactivos en la reacción.  
 $p'$  = productos.  
 $r'$  = reactivos.

El calor estándar de reacción,  $\Delta H^\circ$ , puede ser calculado a partir de la entalpía estándar de formación de la especie i,  $H_{fi}^\circ$ , a  $T_0 = 298.15$  K para una reacción dada como:

$$\Delta H^\circ = \sum_{i=1}^{np} (v_i^s H_{fi}^\circ)_{p'} + \sum_{i=1}^{nre} (v_i^s H_{fi}^\circ)_{r'} \quad 8$$

Los valores para  $H_{fi}^\circ$  pueden ser obtenidos de (Poling, B. E. y col., 2001), por lo tanto, combinando las ecuaciones 8, 7 y 6 y substituyendo en la ecuación 5 podremos determinar la constante de integración,  $\Delta H_0$ .

La energía de Gibbs estándar de reacción,  $\Delta G^\circ$ , a  $T_0$  para una reacción dada puede ser calculada como:

$$\Delta G^\circ = \sum_{i=1}^{np} (v_i^s G_{fi}^\circ)_{p'} + \sum_{i=1}^{nre} (v_i^s G_{fi}^\circ)_{r'} \quad 9$$

donde:  $G_{fi}^\circ$  = energía de Gibbs estándar de formación a T para la especie i (Poling, B. E. y col., 2001).

a cualquier T.  $\Delta G^\circ$  puede ser expresada como (Smith, J. M., y col., 2001):

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \Delta\alpha T \ln T - \Delta\beta \frac{T^2}{2} - \Delta\gamma \frac{T^3}{6} - \Delta\delta \frac{T^4}{12} - IRT \quad 10$$

donde:  $R$  = constante de los gases.  
 $I$  = constante de integración por ser calculada.

$I$  es determinada de la ecuación 10 usando el valor de  $\Delta G^\circ$  de 9 a  $T = T_0$ .

Luego de que las constantes  $\Delta H_0$  e  $I$  han sido evaluadas, la constante de equilibrio verdadera,  $K$ , para una reacción dada a la  $T$  de interés se calcula con (Smith, J. M., y col., 2001):

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad 11$$

en combinación con la ecuación 10.

#### 2.4. Sistema de Ecuaciones

Como la distribución de productos en la pirólisis de biomasa esta desplazada del equilibrio (Corté, P. y col., 1987), un valor aproximado al equilibrio puede ser usado (Bacon, D. W. y col., 1982):

$$\text{Aprox. Eq.} = K' / K \quad 12$$

donde:

Aprox. Eq. = grado de aproximación al equilibrio  
 $K'$  = constante de equilibrio modificada  
 $K$  = constante de equilibrio verdadera

$K$  es calculada como se describe en la sección previa para una temperatura y reacción dada bajo consideración. Luego, el valor de  $K'$  puede ser evaluado para una aproximación al equilibrio dada.

La relación entre la constante de equilibrio verdadera  $K$ , y la composición de una reacción en fase gaseosa puede ser expresada como:

$$K = P^v \prod_{i=1}^n (y_i \hat{\phi}_i)^{v_i} \quad 13$$

donde:

$\hat{\phi}_i$  = coeficiente de fugacidad para la especie  $i$ .  
 (para reacción ideal en fase gaseosa  $\hat{\phi}_i = 1.0$ ).

$y_i$  = fracción mol de la especie  $i$ .



$P$  = presión, atm.

$v_i$  = coeficiente estequiométrico de  $i$  en la reacción.

$$v = \sum_{i=1}^n v_i$$

$n$  = número de especies en la reacción.

$$y_i = N_i / N_t \quad 14$$

$$N_i = N_i^{\circ} + \sum_{j=1}^{nr} v_{j,i}^s \xi_j \quad 15$$

$$N_t = \sum_{i=1}^{ns} N_i \quad 16$$

$N_i$  = número de moles de la especie  $i$ .

$N_i^{\circ}$  = moles iniciales de la especie  $i$ .

$N_t$  = número total de moles.

$nr$  = número total de reacciones químicas.

$ns$  = número total de especies.

$\xi$  = extensión de la reacción.

Las ecuaciones 12 a la 16 representan un juego de ecuaciones no lineales simultáneas que deben ser resueltas para predecir la distribución de productos,  $N_i$ .

## 2.5. Descripción del Algoritmo

1. Análisis experimentales de pirólisis de biomasa proveen el porcentaje de productos gaseosos y cuales de ellos son los constituyentes principales.
2. Se asume una base de cálculo y se encuentra la cantidad de todos los productos gaseosos.

3. La cantidad total del carbón gaseoso se calcula a partir de la cantidad de productos gaseosos que lo contengan, entonces, del análisis último, se obtienen las cantidades de los reactivos  $C_g$  carbón gas, hidrógeno y oxígeno.
4. Se establece un juego de reacciones independientes basado en los reactivos y los constituyentes principales de los productos. Estas reacciones independientes serán las reacciones de pseudo formación de los constituyentes principales.
5. Se asume un valor de la Aprox. Eq. para cada reacción independiente.
6. Se calcula la constante de equilibrio verdadera  $K$  a una temperatura deseada usando las ecuaciones de la 4 a la 11, para cada reacción independiente.
7. Para cada reacción independiente (método de reactores en serie):
  - a) Se determina tanto reactivo como producto limitante.
  - b) Basado en un valor mínimo establecido de moles convertidos para el reactivo y producto limitante, se calcula la constante de equilibrio verdadera usando la ecuación 13. Dos valores serán obtenidos, uno para reactivo limitante y otro para el producto limitante.
  - c) Se comparan los dos valores calculados de la constante de equilibrio verdadera de b), con la constante de equilibrio modificada obtenida con la ecuación 12 (usando la constante de equilibrio verdadera obtenida en el inciso 6).
  - d) Con una técnica de bisección y la comparación en c), se estima un mejor valor de la extensión de la reacción.
8. Se repite el inciso 7 hasta que la extensión de la reacción para cada reacción sea menor a un valor especificado (o que el máximo número de iteraciones sea alcanzado).
9. Se compara el valor de  $N_i$  ( $i = 1, ns$ ) con lo establecido en el punto 2, si no concuerdan un nuevo juego de Aprox. Eq. se establece dependiendo de la desviación y el procedimiento se repite desde el inciso 7. Si el valor de  $N_i$  concuerda dentro de una tolerancia aceptable, entonces el juego de Aprox. Eq. que predice los valores de  $N_i$  para una  $T$  deseada fue obtenida y ahora se trata de predecir a otra  $T$  basado en esos valores ya determinados.

10. Para predecir Ni a otra T, se empieza asumiendo que la constante de equilibrio modificada permanecerá constante, luego se calcula K a la otra T de interés (con las ecuaciones 4 a la 11) para cada reacción, y se estima el juego de Aprox. Eq. basado en ésta suposición (usando la ecuación 12). Finalmente se repiten los pasos 7, 8, y 9.

Como la composición del gas es casi completamente independiente de la Aprox. Eq. (Bacon, D. W. y col., 1982), por lo tanto, el procedimiento convergerá a una solución única.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales del primer caso de estudio de una muestra de biomasa seca, fueron obtenidos de datos privados de White W. y Maddox Robert N., 2002. En la Tabla 1 se muestran los moles y gramos de C, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presentes en el gas de pirólisis, sobre base libre de agua.

Tabla 1.- Gas de pirólisis, primer caso

Especies	% molar	(moles)			(g)			Total
		C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
CH <sub>4</sub>	21.60	21.60	43.20	-----	259.4	87.09	-----	346.5
CO	26.00	26.00	-----	13.00	312.3	-----	416.0	728.3
CO <sub>2</sub>	20.40	20.40	-----	20.40	245.0	-----	652.8	897.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.20	6.40	6.40	-----	76.87	12.90	-----	89.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11.30	67.80	33.90	-----	814.3	68.34	-----	882.6
Tolueno	0.80	5.60	3.20	-----	67.26	6.45	-----	73.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.50	1.00	1.50	-----	12.01	3.02	-----	15.0
H <sub>2</sub>	16.10	-----	16.10	-----	-----	32.46	-----	32.5
Total	99.90	148.80	104.30	33.40	1787.2	210.3	1068.8	3066.2

Asumiendo una base de cálculo de 99.90 moles de gas de pirólisis, se obtienen los moles de C<sub>g</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como se muestra. La cantidad de carbón es 148.80 moles (1787.2 g), entonces del análisis último (Tabla 2), se obtienen las cantidades de los reactivos (carbón gas, hidrógeno y oxígeno):

Tabla 2.- Análisis último, primer caso

Especies	% peso	(g)	(moles)
Carbón total	29.50	1787.2	148.80
Hidrógeno	6.50	393.7	195.33
Oxígeno	46.00	2786.8	87.09
Nitrógeno	-----	-----	-----
Azufre	-----	-----	-----
Ceniza	18.00	1090.5	-----
Total	100.00	6058.2	431.22

Los moles de carbón total, hidrógeno y oxígeno serán los moles de alimentación de reactivos. La diferencia entre los gramos totales en la

fase gas tomados de la Tabla 2 y los gramos totales de la Tabla 1 se asume como agua:

$$\text{Agua} = (6058.2 - 1090.5) - 3066.2 = 1901.5 \text{ g} = 105.55 \text{ moles}$$

Con la técnica descrita primeramente por Smith, W. R. Y Miessen, R. W., 1979, se obtiene un juego de reacciones químicas independientes y usando el método propuesto se obtiene la aproximación al equilibrio para cada reacción que se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3.- Juego de reacciones independientes, primer caso

					Aprox. Eq.
C <sub>g</sub>	+	2H <sub>2</sub>	=	CH <sub>4</sub>	0.895
C <sub>g</sub>	+	0.5O <sub>2</sub>	=	CO	0.796E-11
C <sub>g</sub>	+	O <sub>2</sub>	=	CO <sub>2</sub>	0.595E-12
2C <sub>g</sub>	+	2H <sub>2</sub>	=	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.870E-04
6C <sub>g</sub>	+	3H <sub>2</sub>	=	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.300E-12

Condiciones: T = 2482.2 °C (4500 °F) y P = 1.361 atm (20 Psia), se asume reacción de gas ideal.

Empleando un simulador se obtienen los resultados reportados en la Tabla 4.

Tabla 4.- Valores calculados vs. experimentales, primer caso

Especies	Calculado (moles)	Experimental (moles)
CH <sub>4</sub>	21.67	21.60
CO	26.05	26.00
CO <sub>2</sub>	20.36	20.40
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.23	3.20
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11.24	11.30
Tolueno	-----	0.80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-----	0.50
H <sub>2</sub>	16.07	16.10

La predicción del Tolueno y del  $C_2H_6$  fue despreciada dada la cantidad presente de ellos en el gas de pirólisis como se observa en la Tabla 1, sólo los constituyentes principales.

Los moles de  $H_2$  se calculan con los moles finales de  $H_2$  simulados - ((moles de  $H_2$  de análisis último - moles de  $H_2$  del gas de pirólisis) + moles de  $H_2$  del Tolueno + moles de  $H_2$  del  $C_2H_6$ )

La predicción de los moles finales a otra temperatura, experimental, 760 °C, se hace basados en la Aprox. Eq. a 2482.2 °C. Si los moles finales van a ser los mismos, un punto de partida será asumir que la constante modificada de equilibrio,  $K'$  es del mismo orden en magnitud a la de 760 °C, por lo tanto, se estiman las Aprox. Eq. para 760 °C iniciales:

Tabla 5.- Valores estimados a 760 °C, primer caso

Especies	T = 2482.2 °C (4500 °F) (Aprox. Eq.)(K)	T = 760 °C (1400 °F) K	Aprox. Eq. Aprox. Eq. Inicial
CH <sub>4</sub>	8.95	0.8802E+27	0.102E-25
CO	7.16	0.2398E+39	0.299E-37
CO <sub>2</sub>	10.45	0.1279E+49	0.817E-47
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	36.82	0.1191E+51	0.309E-48
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	123.8E+06	0.1081E+156	0.114E-146

La predicción de la distribución de productos a 760 °C y 1.361 atm se reporta en la Tabla 6.

Tabla 6.- Distribución de productos, primer caso

Especies como productos	Calculado (moles)	Experimental (moles)	Aprox. Eq.
CH <sub>4</sub>	21.53	21.60	0.105E-25
CO	26.01	26.00	0.311E-37
CO <sub>2</sub>	20.42	20.40	0.855E-47
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.21	3.20	0.332E-48
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11.32	11.30	0.147E-146
Tolueno	-----	0.80	-----
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-----	0.50	-----
H <sub>2</sub>	16.17	16.10	-----

Los datos experimentales en éste segundo caso de estudio de una muestra de biomasa húmeda, fueron obtenidos de datos privados de White W. y Maddox Robert N., 2002. En la Tabla 7 se muestran los moles y gramos de C, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presentes en el gas de pirólisis, sobre base libre de agua.

Tabla 7.- Gas de pirólisis, segundo caso

Especies	% molar	(moles)			(g)			Total
		C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
CH <sub>4</sub>	22.60	22.60	45.20	-----	271.4	91.12	-----	362.6
CO	15.60	15.60	-----	7.80	187.4	-----	249.6	436.9
CO <sub>2</sub>	18.40	18.40	-----	18.40	221.0	-----	588.8	809.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.50	15.00	15.00	-----	180.2	30.24	-----	210.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.10	4.20	6.30	-----	50.44	12.70	-----	63.14
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.50	4.50	4.50	-----	54.05	9.07	-----	63.12
n - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.90	3.60	4.50	-----	43.24	9.07	-----	52.31
n - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.30	1.50	1.80	-----	18.02	3.629	-----	21.65
n - C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.20	1.20	1.40	-----	14.41	2.822	-----	17.24
H <sub>2</sub>	30.90	-----	30.90	-----	-----	62.29	-----	62.29
Total	100.0	86.60	109.60	26.20	1040.1	220.9	838.4	2099.4

Assumiendo una base de cálculo de 100.00 moles de gas de pirólisis, se obtienen los moles de C<sub>g</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como se muestra. La cantidad de carbón es 86.60 moles (1040.1 g), entonces del análisis último (Tabla 8), se obtienen las cantidades de los reactivos (carbón gas, hidrógeno y oxígeno):

Tabla 8.- Análisis último, segundo caso

Especies	% peso	(g)	(moles)
Carbón total	27.20	1040.1	86.60
Hidrógeno	8.20	313.6	155.54
Oxígeno	56.80	2172.0	67.88
Nitrógeno	0.70	26.8	-----
Azufre	0.10	3.82	-----
Ceniza	7.00	267.67	-----
Total	100.00	3823.9	310.02

Los moles de carbón total, hidrógeno y oxígeno serán los moles de alimentación de reactivos. La diferencia entre los gramos totales en la fase gas obtenido de la Tabla 8 y los gramos totales de la Tabla 7 se asume como agua:

$$\text{Agua} = (3823.9 - (267.67 + 26.8 + 3.82)) - 2099.4 = 1426.2 \text{ g} = 79.17 \text{ moles.}$$

Con la técnica descrita, se obtiene un juego de reacciones químicas independientes factible y usando el método propuesto se obtiene la aproximación al equilibrio para cada reacción que se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9.- Juego de reacciones independientes, segundo caso

				Aprox. Eq.
C <sub>g</sub>	+	2H <sub>2</sub>	=	CH <sub>4</sub> 0.3442
C <sub>g</sub>	+	0.5O <sub>2</sub>	=	CO 0.1127E-11
C <sub>g</sub>	+	O <sub>2</sub>	=	CO <sub>2</sub> 0.1216E-12
2C <sub>g</sub>	+	2H <sub>2</sub>	=	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0.2526E-04
2C <sub>g</sub>	+	3H <sub>2</sub>	=	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.3940
H <sub>2</sub>	+	0.5O <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub> O 0.2851E-01

Condiciones: T = 2398.9 °C (4350 °F) y P = 1.361 atm (20 Psia), se asume reacción de gas ideal.

Empleando un simulador se obtienen los resultados reportados en la Tabla 10.

Tabla 10.- Valores calculados vs. experimentales, segundo caso

Especies	Calculado (moles)	Experimental (moles)
CH <sub>4</sub>	22.60	22.60
CO	15.60	15.60
CO <sub>2</sub>	18.40	18.40
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.50	7.50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.10	2.10
H <sub>2</sub>	30.88	30.90
H <sub>2</sub> O	79.17	79.17

La predicción del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, n - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n - C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> y n - C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> fue despreciada dada la cantidad presente de ellos en el gas de pirólisis como se observa en la Tabla 7, solo los constituyentes principales, se consideraron.

Los moles de H<sub>2</sub> se calculan con los moles finales de H<sub>2</sub> simulados - ((moles de H<sub>2</sub> de análisis último - moles de H<sub>2</sub> del gas de pirólisis) + moles de H<sub>2</sub> del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + moles de H<sub>2</sub> del n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + moles de H<sub>2</sub> del n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> + moles de H<sub>2</sub> del n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)



La predicción de los moles finales a otra temperatura, experimental, 733.3 °C, se hace basados en la Aprox. Eq. a 2398.9 °C. Si los moles finales van a ser los mismos, un punto de partida será asumir que la constante modificada de equilibrio, K' es del mismo orden en magnitud a 733.3 °C, por lo tanto, se estiman las Aprox. Eq. para 733.3 °C iniciales:

Tabla 11.- Valores estimados a 733.3 °C, segundo caso

Especies	T = 2398.9 °C (4350 °F) (Aprox. Eq.)(K)	T = 733.3 °C (1352 °F) K	Aprox. Eq. Aprox. Eq. Inicial
CH <sub>4</sub>	11.74961	0.1068E+29	0.10993E-26
CO	3.25257	0.3118E+40	0.10430E-38
CO <sub>2</sub>	8.62874	0.3977E+50	0.21696E-48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	76.20935	0.8956E+52	0.85093E-50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	50.57384	0.2329E+53	0.21713E-50
H <sub>2</sub> O	2.00017	0.9650E+10	0.20727E-09

La predicción de la distribución de productos a 733.3 °C y 1.361 atm se reporta en la Tabla 12.

Tabla 12.- Distribución de productos, segundo caso

Especies como productos	Calculado (moles)	Experimental (moles)	Aprox. Eq.
CH <sub>4</sub>	22.60	22.60	0.10993E-26
CO	15.60	15.60	0.10430E-38
CO <sub>2</sub>	18.40	18.40	0.21696E-48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.50	7.50	0.85093E-50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.10	2.10	0.21713E-50
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-----	1.50	-----
n - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-----	0.90	-----
n - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-----	0.30	-----
n - C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-----	0.20	-----
H <sub>2</sub>	30.90	30.90	-----
H <sub>2</sub> O	79.17	79.17	0.20727E-09

Los datos experimentales del tercer caso de estudio de una muestra de biomasa seca, fueron obtenidos de datos privados de White W. y Maddox Robert N., 2002. En la Tabla 13 se muestran los moles y gramos de C, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presentes en el gas de pirólisis, sobre base libre de agua.

Tabla 13.- Gas de pirólisis, tercer caso

Especies	% molar	(moles)			(g)			Total
		C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
CH <sub>4</sub>	15.00	15.00	30.00	-----	180.2	60.48	-----	240.7
CO	50.40	50.40	-----	25.20	605.4	-----	806.4	1411.8
CO <sub>2</sub>	3.20	3.20	-----	3.20	38.43	-----	102.4	140.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.00	12.00	12.00	-----	144.1	24.20	-----	168.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.60	7.20	10.80	-----	86.48	21.80	-----	108.3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.00	6.00	6.00	-----	72.07	12.10	-----	84.2
n - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.90	11.60	14.50	-----	139.3	29.20	-----	168.6
n - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.00	5.00	6.00	-----	60.06	12.10	-----	72.2
H <sub>2</sub>	15.70	-----	15.70	-----	-----	31.60	-----	31.7
Total	99.80	110.40	95.00	28.40	1326.0	191.5	908.8	2426.3

Asumiendo una base de cálculo de 99.80 moles de gas de pirólisis, se obtienen los moles de C<sub>g</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como se muestra. La cantidad de carbón es 110.40 moles (1326.0 g), entonces del análisis último (Tabla 14), se obtienen las cantidades de los reactivos (carbón gas, hidrógeno y oxígeno):

Tabla 14.- Análisis último, tercer caso

Especies	% peso	(g)	(moles)
Carbón total	38.00	1326.0	110.40
Hidrógeno	4.90	171.0	84.81
Oxígeno	31.90	1113.1	34.79
Nitrógeno	0.50	17.45	-----
Azufre	1.40	48.85	-----
Ceniza	23.30	813.0	-----
Total	100.00	3849.40	230.0

Los moles de carbón total, hidrógeno y oxígeno serán los moles de alimentación de reactivos. La diferencia entre los gramos totales en la fase gas tomados de la Tabla 14 y los gramos totales de la Tabla 13 se asume como agua:

$$\text{Agua} = (3849.4 - (17.45 + 48.85 + 813.0)) - 2426.3 = 543.8 \text{ g} \\ = 30.18 \text{ moles}$$

Con la técnica descrita, se obtiene un juego de reacciones químicas independientes y usando el método propuesto se obtiene la aproximación al equilibrio para cada reacción que se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15.- Juego de reacciones independientes, tercer caso

					Aprox. Eq.
C <sub>g</sub>	+	2H <sub>2</sub>	=	CH <sub>4</sub>	0.45297
C <sub>g</sub>	+	0.5O <sub>2</sub>	=	CO	0.678E-11
C <sub>g</sub>	+	O <sub>2</sub>	=	CO <sub>2</sub>	0.820E-13
2C <sub>g</sub>	+	2H <sub>2</sub>	=	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.153E-04
2C <sub>g</sub>	+	3H <sub>2</sub>	=	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.81930

Condiciones: T = 2454.4 °C (4450 °F) y P = 1.361 atm (20 Psia), se asume reacción de gas ideal.

Empleando un simulador se obtienen los resultados reportados en la Tabla 16.

Tabla 16.- Valores calculados vs. experimentales, tercer caso

Especies	Calculado (moles)	Experimental (moles)
CH <sub>4</sub>	15.00	15.00
CO	50.40	50.40
CO <sub>2</sub>	3.20	3.20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.00	6.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.60	3.60
H <sub>2</sub>	15.70	15.70

La predicción del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, n - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> y n - C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> fue despreciada debido a la cantidad presente de ellos en el gas de pirólisis como se observa en la Tabla 13, sólo los constituyentes principales.

Los moles de H<sub>2</sub> se calculan con los moles finales de H<sub>2</sub> simulados - ((moles de H<sub>2</sub> de análisis último - moles de H<sub>2</sub> del gas de pirólisis) + moles de H<sub>2</sub> del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + moles de H<sub>2</sub> del n - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + moles de H<sub>2</sub> del n - C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)

La predicción de los moles finales a otras temperaturas, experimentales, 2760 °C y 648.9 °C, se hace basados en la Aprox. Eq. a 2454.4 °C. Si los moles finales van a ser los mismos, un punto de partida será asumir que la constante modificada de equilibrio, K' es del mismo orden en magnitud a la de 2760 °C y a la de 648.9 °C, por lo tanto, se estiman las Aprox. Eq. para 2760 °C iniciales:

Tabla 17.- Valores estimados a 2760 °C, tercer caso

Especies	T = 2454.4 °C (4450 °F) (Aprox. Eq.)(K)	T = 2760 °C (5000 °F) K	Aprox. Eq. Aprox. Eq. Inicial
CH <sub>4</sub>	6.782	0.22912E+00	0.2960E+02
CO	8.924	0.28222E+11	0.3162E-09
CO <sub>2</sub>	2.267	0.33952E+12	0.6679E-11
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12.284	0.12367E+04	0.9932E-02
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	23.558	0.17068E-01	0.1380E+04

y las Aprox. Eq. para 648.9 °C iniciales:

Tabla 18.- Valores estimados a 648.9 °C, tercer caso

Especies	T = 2454.4 °C (4450 °F) (Aprox. Eq.)(K)	T = 648.9 °C (1200 °F) K	Aprox. Eq. Aprox. Eq. Inicial
CH <sub>4</sub>	6.782	0.74741E+32	0.9074E-31
CO	8.924	0.27900E+44	0.3199E-42
CO <sub>2</sub>	2.267	0.78583E+55	0.2886E-54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12.284	0.40507E+59	0.3033E-57
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	23.558	0.51098E+60	0.4611E-58

La predicción de la distribución de productos a 2760 °C y 648.9 °C, ambos a 1.361 atm se reporta en la Tabla 19.

Tabla 19.- Distribución de productos, tercer caso

Especies como productos	Calculado (moles)	Experimental (moles)	Aprox. Eq. 2760 °C	Aprox. Eq. 648.9 °C
CH <sub>4</sub>	15.00	15.00	0.2960E+02	0.9074E-31
CO	50.40	50.40	0.3162E-09	0.3199E-42
CO <sub>2</sub>	3.20	3.20	0.6679E-11	0.2886E-54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.00	6.00	0.9932E-02	0.3033E-57
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.60	3.60	0.1380E+04	0.4611E-58
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-----	2.00	-----	-----
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-----	2.90	-----	-----
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-----	1.00	-----	-----
H <sub>2</sub>	15.70	15.70	-----	-----

Los datos experimentales en éste cuarto caso de estudio de una muestra de biomasa seca, fueron obtenidos de datos privados de White W. y Maddox Robert N., 2002. En la Tabla 20 se muestran los moles y gramos de C, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presentes en el gas de pirólisis, sobre base libre de agua.

Tabla 20.- Gas de pirólisis, cuarto caso

Especies	% molar	(moles)			(g)			Total
		C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>g</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
CH <sub>4</sub>	14.80	14.80	29.60	-----	177.8	59.67	-----	237.4
CO	58.90	58.90	-----	29.45	707.5	-----	942.4	1649.8
CO <sub>2</sub>	3.30	3.30	-----	3.30	39.64	-----	105.6	145.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.80	7.60	7.60	-----	91.28	15.32	-----	106.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.30	4.60	6.90	-----	55.25	13.91	-----	69.16
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.30	3.90	3.90	-----	46.84	7.86	-----	54.71
n - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.60	2.40	3.00	-----	28.83	6.05	-----	34.87
n - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.20	1.00	1.20	-----	12.01	2.42	-----	14.43
H <sub>2</sub>	14.80	-----	14.80	-----	-----	29.84	-----	29.84
Total	100.00	96.50	67.00	32.75	1159.0	135.07	1048.0	2342.1

Asumiendo una base de cálculo de 100.00 moles de gas de pirólisis, se obtienen los moles de C<sub>g</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como se muestra. La cantidad de carbón es 96.50 moles (1159.0 g), entonces del análisis último (Tabla 21), se obtienen las cantidades de los reactivos (carbón gas, hidrógeno y oxígeno):

Tabla 21.- Análisis último, cuarto caso

Especies	% peso	(g)	(moles)
Carbón total	41.70	1159.0	96.50
Hidrógeno	5.70	158.40	78.58
Oxígeno	51.80	1439.70	44.99
Nitrógeno	0.10	2.78	-----
Azufre	0.10	2.78	-----
Ceniza	0.60	16.68	-----
Total	100.00	2779.40	220.07

Los moles de carbón total, hidrógeno y oxígeno serán los moles de alimentación de reactivos. La diferencia entre los gramos totales en la fase gas obtenido de la Tabla 21 y los gramos totales de la Tabla 20 se asume como agua:

$$\text{Agua} = (2779.4 - (2.78 + 2.78 + 16.68)) - 2342.1 = 415.1 \text{ g} \\ = 23.04 \text{ moles}$$

Con la técnica ya descrita se obtiene un juego de reacciones químicas independientes y usando el método propuesto además de suponer que el producto de la constante de equilibrio por la Aprox. Eq. del caso tres se mantendrá constante en éste debido únicamente a que el gas de pirólisis es el mismo en ambos casos, se obtiene la aproximación al equilibrio para cada reacción que se presentó en la Tabla 15.

La predicción del  $C_3H_6$ ,  $n - C_4H_{10}$  y  $n - C_5H_{12}$  fue despreciada debido a la cantidad presente de ellos en el gas de pirólisis como se observa en la Tabla 20, sólo los constituyentes principales.

Los moles de  $H_2$  se calculan con los moles finales de  $H_2$  simulados - ((moles de  $H_2$  de análisis último - moles de  $H_2$  del gas de pirólisis) + moles de  $H_2$  del  $C_3H_6$  + moles de  $H_2$  del  $n - C_4H_{10}$  + moles de  $H_2$  del  $n - C_5H_{12}$ )

La predicción de los moles finales a 648.9 °C, se hace basados en la Aprox. Eq. a 2454.4 °C del otro caso pero con el mismo gas de pirólisis. Si los moles finales van a ser los mismos en ambos casos, un punto de partida será asumir que la constante modificada de equilibrio,  $K'$  es del mismo orden en magnitud a 648.9 °C, por lo tanto, se estiman las Aprox. Eq. para 648.9 °C iniciales:

Tabla 22.- Valores estimados a 648.9 °C, cuarto caso

Especies	T = 2454.4 °C (4450 °F)	T = 648.9 °C (1200 °F)	Aprox. Eq.
	Caso 3 (Aprox. Eq.)(K)	Caso 4 K	Aprox. Eq. Inicial
CH <sub>4</sub>	6.782	0.74741E+32	0.9074E-31
CO	8.924	0.27900E+44	0.3199E-42
CO <sub>2</sub>	2.267	0.78583E+55	0.2886E-54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12.284	0.40507E+59	0.3033E-57
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	23.558	0.51098E+60	0.4611E-58

La predicción de la distribución de productos a 648.9 °C y 1.361 atm se reporta en la Tabla 23.

Tabla 23.- Distribución de productos, cuarto caso

Especies como productos	Calculado (moles)	Experimental (moles)	Aprox. Eq. 648.9 °C
CH <sub>4</sub>	14.80	14.80	0.2319E-30
CO	58.90	58.90	0.8303E-42
CO <sub>2</sub>	3.30	3.30	0.4740E-54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.80	3.80	0.1518E-56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.30	2.30	0.2129E-57
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-----	1.30	-----
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-----	0.60	-----
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-----	0.20	-----
H <sub>2</sub>	14.80	14.80	-----

Los datos experimentales en este quinto caso de estudio de una muestra de biomasa seca, fueron obtenidos de literatura de Sivell y col, 1984. En la Tabla 24 se muestra la distribución de productos a condiciones experimentales.

Tabla 24.- Distribución de productos, quinto caso

Especies como productos	Calculado (moles)	Experimental (moles)	Aprox. Eq. * K
CH <sub>4</sub>	1.147	1.197	14.52
CO	49.87	50.10	3951.0
CO <sub>2</sub>	0.9092	0.9089	2128.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.4366	0.4392	1488.3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.279	1.321	2010.5
H <sub>2</sub>	42.00	46.03	-----

Condiciones: T = 1300 °C (2372 °F) y P = 1 atm (14.7 Psia), se asume reacción de gas ideal.

La presencia del acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) es indicativa de alta temperatura de pirólisis, como sea, debido a la técnica experimental, la temperatura no fue medida, pero Sivell y col, sugieren fue arriba de 1200 °C y debajo de 1400 °C. La pirólisis se realizó a volumen constante usando descargas eléctricas.

Los datos experimentales en este sexto caso de estudio de una muestra de biomasa húmeda, fueron obtenidos de literatura de Graham y col, 1984. En la Tabla 25 se muestra la distribución de productos a condiciones experimentales. Valores iniciales de la constante modificada de equilibrio (Aprox. Eq. \* K) fueron tomados de la Tabla 24 y las Aprox. Eq. iniciales a la temperatura deseada fueron calculadas asumiendo valores de K' constantes, el resultado final se presenta en la Tabla 25.

Tabla 25.- Distribución de productos, sexto caso

Especies como productos	Calculado (moles)	Experimental (moles)	(Aprox. Eq. * K) Final
CH <sub>4</sub>	10.17	10.194	50.77
CO	57.17	57.17	129.3
CO <sub>2</sub>	3.04	3.04	29.76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.46	6.415	2169.0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.53	1.53	166.5
H <sub>2</sub>	20.78	20.83	-----

Condiciones: T = 900 °C (16520 °F) y P = 1 atm (14.7 Psia), se asume reacción de gas ideal.

Se estimó que el agua de la muestra original es de 14.33 moles a partir del análisis último y el gas de pirólisis seco.

Los últimos dos casos de estudio (Tablas 24 y 25) son completamente diferentes. Existe al menos algún aspecto para mencionar, una muestra es seca y la otra húmeda, la temperatura

experimental para el quinto caso de estudio es sugerida (descarga eléctrica) y sí es conocida en el sexto caso de estudio. Lo que podemos mencionar aquí es que para una biomasa dada proveniente de una fuente similar, se hace una buena predicción a otra temperatura manteniendo constante la Aprox. Eq. \* K con valores de Aprox. Eq conocidas que predicen cantidades de distribución de producto de constituyentes principales.



#### **4. CONCLUSIONES**

En este trabajo se desarrolló un método para predecir la distribución de los principales constituyentes en la pirólisis de la biomasa/gasificación con base en las posibles reacciones para los constituyentes de los productos gaseosos y la aproximación al equilibrio.

El método se aplicó a desechos de papel de basureros municipales con buenos resultados. Se trabajó con valores predeterminados de la aproximación al equilibrio a alta temperatura, 2200 °C a 2500 °C, y se predijo la distribución de productos a baja temperatura 733 °C a 1300 °C.

El método presenta una alternativa para aprovechar gran cantidad, tanto de biomasa como de desperdicios sólidos disponibles en los desechos municipales, para generar productos químicos o energía y tiene un amplio campo de desarrollo ya que se basa en la composición experimental del gas de pirólisis y del análisis último del desecho que se desee trabajar como podría ser, polímeros.

## REFERENCIAS

- Abbott, M. M., y Van Ness, H. C. Thermodynamics. Mc Graw Hill - S3chaum's Series 2000.
- Antal, M. J. Jr. 1985. Mathematical Modeling of Biomass Pyrolysis Phenomena. Fuel 64, 1483-1486.
- Bacon, D. W., Downie, J., Hsu, J. C. y Peters, J. 1982. Modelling of Fluidized Bed Wood Gasifiers. Fundam. Thermochem. Biomass Convers. (Pap.-Int. Conf.) Overend, R. P., Milne, T. A., Mudge, L. K. Editors (717) 1985.
- Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J. y Shafer, K. H. 2001. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. Fuel. 80, 1757-1763
- Blasi, C. D., Signorelli, G., Russo, C. D. y Rea, G. 1999. Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 2216-2224.
- Blasi, C. D., Signorelli, G. y Portoricco, G. 1999. Countercurrent Fixed-Bed Gasification of Biomass at Laboratory Scale. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 2571-2581.
- Brown, A. L., Dayton, D. C. y Daily, J. W. 2001. A study of Cellulose Pyrolysis Chemistry and Global Kinetic at High Heating Rates. Energy Fuels. 15, 1286-1294
- Carnahan, B., Luther, H. A., y Wilkes, J. O. 1969. Applied Numerical Methods. John Wiley & Sons,.
- Corté, P., Hérault, V., Castillo, S. y Traverse, J. 1987. High-Temperature Gasification of Carbonaceous Materials by Flash Pyrolysis: Thermal Aspects. Fuel 66, 1107-1114.
- Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry, 12<sup>th</sup> Edition. Mc Graw - Hill, 1979.
- Ferdous, D., Dalai, A. K., Bej, S. K. y Thring, R. W. 2002. Pyrolysis of Lignins: Experimental and Kinetic Studies. Energy Fuels. 16, 1405-1412.
- Funazukuri, T., Hudgins, R. R. y Silveston, P. L. 1986. Product Distribution in Pyrolysis of Cellulose in a Microfluidized Bed. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 9, 139-158.
- Graham, R. G., Bergougnou, L. K., Mok, L. K., De Lasa, H. I. y Freel, B. A. 1984. Ultrapyrolysis of Cellulose and Wood Components. 5<sup>th</sup> Canadian Bioenergy R&D Seminar Hasnain, S. Editor, Ottawa,.
- Gumz, W. 1950. Gas Producers and Blast Furnaces. John Wiley & Sons,.
- Jonsson, O. 1982. Thermal Cracking of Tars and Hydrocarbons b Addition of Steam and Oxygen in the Cracking Zone.. Fundam<sup>m</sup> Thermochem. Biomass Conversion (Pap.-Int. Conf.). Overend, P., Milne, T. A., Mudge, L. K. Editors (733) 1985.
- Li, S., Lyons-Hart, J., Banyasz, J. L. y Shafer, K. H. 2001. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. Fuel. 80, 1809-1817

- Meissner, H. P., Kusik, C. L. y Dalzell, W. H. 1969. Equilibrium Composition With Multiple Reactions. Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 659-665.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O'Connell, J. P. The Properties of Gases and Liquids. 5<sup>th</sup> Edition, Mc Graw - Hill, 2001.
- Rath, J., Wolfinger, M. G., Steiner, G., Krammer, G., Barontini, F. y Cozzani, V. 2003. Heat of Wood Pyrolysis. Fuel. 82, 81-91.
- Reed, T. B. y Cowdery, Craig D. 1987. Heat Flux Requirements for Fast Pyrolysis and a New Method for Generating Biomass Vapor. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 32 (2), (68).
- Reichenbach L. C. 2001. Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and other Wastes in a Fluidised Bed Reactor. Tesis para Grado de Doctor de la Ciencia Técnica. Swiss Federal Institute of Technology Zürich. Diss. ETH Nr. 14207.
- Scott, D. S., Piskorz, J., Grinshpun, A. y Graham, R. G. 1987. The Effect of Temperature on Liquid Product Composition from the Fast Pyrolysis of Cellulose. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 32 (2), (1).
- Serio, M. A., Charpenay, S., Bassilakis, R. y Solomon, P. R. Measurement and Modeling of Lignin Pyrolysis 1999. Biomass Bioenergy, 7, 107-124
- Sivell, A., Beeckmans, J. M., y Webster, A. R. 1984. Ultrarapid Pyrolysis of Biomass Using an Electrical Discharge. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 7, 185-191.
- Smith, W. R., y Miessen, R. W. 1979. What is Chemical Stoichiometry? . Chem. Eng. Education, (26), Winter.
- Smith, J. M., Abbott, M. M., y Van Ness, H. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 6<sup>th</sup> Edition, Mc Graw - Hill 2001.
- Stiles, H. N. y Kandiyoti, R. 1989. Secondary reactions of flash pyrolysis tras measured in a fluidized bed pyrolysis reactor with some novel design features. Fuel. 68, 275-282
- Tabatabaie-Raissi, A. y Trezek, G. J. 1987. Parameters Governing Biomass Gasification. Ind. Eng. Chem. Fundam., 26, 221-228.
- Völker, S. y Rieckmann, Th. 2002. Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis-impact of initial and final mass on kinetic results. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 62, 165-177.
- White, W. y Maddox R. N. 2002. Comunicación Privada. Oklahoma State University.

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Jesús Botello González

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con especialidad en Ingeniería Química

Tesis: PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN EN PIRÓLISIS DE BIOMASA

Campo de Estudio: Ingeniería Química

### Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 17 de Octubre de 1972, hijo de Cleto Jesús Botello González y Elva María González Mata.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico en 2000, primer lugar de aprovechamiento en la generación.

Experiencia Profesional: Supervisor de Planta en Servicios Industriales Peñoles S.A. de C.V. del 2000 al 2002, Maestro por Asignatura de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 2003.