

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ingeniería



Implementación de un sistema por lotes para pirólisis a escala
planta piloto en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la
Universidad del Valle de Guatemala

Trabajo de graduación en modalidad de trabajo profesional presentado por
María Isabel Valdés Oajaca
para optar al grado académico de Licenciada en
Ingeniería Química Industrial

Guatemala,

2023

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ingeniería



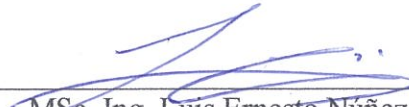
Implementación de un sistema por lotes para pirólisis a escala
planta piloto en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la
Universidad del Valle de Guatemala

Trabajo de graduación en modalidad de trabajo profesional presentado por
María Isabel Valdés Oajaca
para optar al grado académico de Licenciada en
Ingeniería Química Industrial


Guatemala,

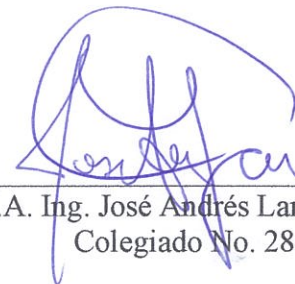
2023


Vo. Bo.:

(f) 
MSc. Ing. Luis Ernesto Núñez González
Asesor
Colegiado No. 1191

Tribunal Examinador:

(f) 
MSc. Ing. Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano
Colegiado No. 686

(f) 
M.A. Ing. José Andrés Lam Ceballos
Colegiado No. 2841

(f) 
MSc. Ing. Luis Ernesto Núñez González
Colegiado No. 1191

Fecha de aprobación: Guatemala, 6 de enero del 2023

PREFACIO

“Comienza haciendo lo que es necesario, después lo que es posible y de repente estarás haciendo lo imposible” – San Francisco de Asís

Este trabajo de graduación lo dedico, en primer lugar, a Dios, por su infinito Amor, su inmensa bondad y concederme no solo la vida, sino que la oportunidad de desarrollarme. También se lo dedico a la Virgen María, que con su amor de madre siempre me ha acompañado en las aventuras de mi vida.

Quiero agradecer a mis padres, a quienes amo con todo mi corazón: Ing. Carlos Julio Valdés Marckwordt e Ing. Nydia Maribel Oajaca Portillo de Valdés, por hacer de mí la persona que soy, por brindarme su apoyo y su amor, y por inculcarme tanto los valores cristianos como la pasión por la ciencia y el saber; a mi hermano, Carlos Julio Valdés Oajaca, por ser la alegría de mi vida y apoyarme en todo lo que emprendo; a mis abuelos: Telma, Carlos, Luisa y Conrado (†); a mis tíos: Ronald, Victoria y Erick; a mis primos: Luisa del Carmen, Ericka Isabel y Ronald Eduardo, por todo su cariño, y a mi novio, Ing. Mynor Fernando García Avila, por todo su amor y acompañarme en los momentos importantes de mi vida.

También he de expresar mi agradecimiento a la Universidad del Valle de Guatemala, especialmente al Departamento de Ingeniería Química, por la excelente educación brindada y la motivación para ser una profesional que genere un impacto positivo en Guatemala; al director del departamento, Ing. Gamaliel Zambrano, por todo su aprecio, sus consejos y orientación; a mi asesor, Ing. Luis Núñez, y al Ing. José Lam, por su apoyo durante la elaboración del trabajo; a la Lic. Ana Luisa Mendizábal, por su ayuda con los análisis químicos, y a todo el personal del Laboratorio de Operaciones Unitarias: Cristian, José, Héctor, Verónica y Melisa.

Finalmente, quiero expresar mi gratitud a mis amigos. A la Ing. Ingrid Yurrita, por ser más que una catedrática, por ser mi mentora y amiga, por su cariño, sus consejos, su apoyo y ser una guía durante mi etapa universitaria; a Rosa, David, Majo, Memo, Melanie, Gaby y Joanne por todo su cariño y estar presentes para mí; a Rodrigo, por su vital ayuda en el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE

LISTA DE CÁLCULOS	XIII
LISTA DE CUADROS	XV
LISTA DE ECUACIONES	XXVIII
LISTA DE FIGURAS	XXII
LISTA DE ILUSTRACIONES	XXIV
RESUMEN	XXV
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. JUSTIFICACIÓN	4
IV. MARCO TEÓRICO.....	6
A. Combustibles fósiles	6
1. Petróleo	6
a. GLP	8
b. Gasolinas	9
c. Jet Fuel o Querosenos.....	11
d. Gasóleos	12
e. Fueloil	12
f. Lubricantes	13
2. Carbón.....	13
3. Gas natural	15
B. Energía renovable	15
1. Energía solar	15
2. Energía eólica.....	16
3. Energía hídrica	16
4. Energía geotérmica.....	17
5. Energía de la biomasa	17
C. Biomasa y sus propiedades.....	17
1. Conversión bioquímica de la biomasa.....	18

2.	Conversión termoquímica	19
D.	Pirólisis	20
1.	Pirólisis lenta.....	22
2.	Pirólisis rápida.....	23
3.	Pirólisis flash.....	23
4.	Composición de los gases de pirólisis y del producto sólido (char).....	23
5.	Composición de los aceites combustibles de pirólisis (tar).....	23
E.	Mecanismos de reacción	24
1.	Temperaturas menores a 250 °C.....	25
2.	Temperaturas entre 350 y 450 °C.....	25
3.	Temperaturas arriba de 450 °C.....	25
4.	Mecanismos de repolimerización y condensación.....	26
F.	Modelos cinéticos de reacción para pirólisis	26
1.	Ley de Arrhenius.....	28
2.	Expresión de la cinética de reacción en función de la temperatura.	29
3.	Método de Friedman	30
4.	Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	30
5.	Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	31
6.	Efecto de la transferencia de masa y de calor en la cinética de reacción	31
7.	Parámetros cinéticos para algunos materiales obtenidos por análisis de termogravimetría.....	32
G.	Sistemas de pirólisis.....	33
1.	Reactor batch y reactor semicontinuos.....	33
2.	Reactor de lecho fijo	34
3.	Reactor de lecho fluidizado.....	35
4.	Reactor ablativo	36
H.	Materiales para el diseño y construcción de reactores de pirólisis.....	37
1.	Cerámicas refractarias	37
2.	Cemento, concreto y mortero refractario.....	39
3.	Acero inoxidable	41

4.	Acero de bajo contenido de carbono	42
5.	Hierro fundido o colado	44
a.	Hierro gris	44
b.	Hierro fundido nodular o dúctil	44
c.	Hierro blanco.....	45
d.	Fundición maleable	45
e.	Hierro fundido con grafito compactado.....	45
I.	Escala laboratorio, escala planta piloto y escala industrial	46
1.	Escala laboratorio.....	46
2.	Escala planta piloto	46
3.	Escala industrial	47
J.	Análisis de productos de pirólisis.....	47
1.	Análisis proximal	47
2.	Cromatografía de gases con espectrómetro de masas acoplado.....	48
3.	Espectroscopía de infrarrojo (IR)	49
K.	Manual de operación.....	50
1.	Identificación	50
2.	Introducción	51
3.	Índice	51
4.	Objetivo.....	51
5.	Áreas de aplicación o alcance.....	51
6.	Conceptos.....	51
7.	Procedimiento (descripción de las operaciones).....	51
V.	ANTECEDENTES.....	52
VI.	METODOLOGÍA	54
A.	Primera fase: instalación del reactor.....	54
B.	Segunda fase: pirólisis y análisis cinético	56
C.	Tercera fase: análisis proximal del carbón vegetal.	58
D.	Cuarta fase: análisis de componente del combustible líquido.....	60

E.	Cálculos	60
VII.	RESULTADOS.....	61
VIII.	DISCUSIÓN	91
IX.	CONCLUSIONES	102
X.	RECOMENDACIONES	103
XI.	BIBLIOGRAFÍA	104
XII.	ANEXOS	108
A.	DATOS ORIGINALES.....	108
B.	CÁLCULOS	118
C.	ANÁLISIS DE ERROR	149
D.	BALANCE DE MASA Y ENERGÍA	152
E.	DATOS CALCULADOS.....	153
F.	CROMATOGRAMAS.....	164
G.	ESPECTROS DE INFRARROJO.....	166
H.	PLANOS DEL EQUIPO.....	169
I.	FICHAS TÉCNICAS	182
J.	METODOLOGÍAS	186
K.	ILUSTRACIONES	194
XIII.	GLOSARIO	202

LISTA DE CÁLCULOS

Cálculo 1. Dimensionamiento de la salida del reactor según el flujo mínimo del producto más abundante seleccionado (2,4-dimetilfenol).....	118
Cálculo 2. Dimensionamiento del condensador según el flujo máximo de los productos más abundantes seleccionados (ácido acético y 2,4-dimetilfenol).	124
Cálculo 3. Determinación del tamaño del cilindro de GLP a utilizar, en base a la entalpía de los principales líquidos obtenidos.	128
Cálculo 4. Balance de masa para el ciclo de operación realizado con agua.	129
Cálculo 5. Capacidad del tanque de recepción según el rendimiento de producto líquido esperado para una alimentación de 6 kg.	130
Cálculo 6. Balance de masa del proceso de combustión.....	131
Cálculo 7. Balance de masa y energía global.	133
Cálculo 8 Obtención del modelo de mejor ajuste para las rampas de temperatura durante la operación del sistema por 9 horas.	135
Cálculo 9. Obtención de la masa de sólido restante y la masa del gas producido con respecto al tiempo.	138
Cálculo 10. Determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación correspondientes para el modelo cinético.	139
Cálculo 11. Determinación del modelo cinético para la pirólisis de biomasa realizada en el sistema utilizando PYTHON.	142
Cálculo 12. Cuantificación de los rendimientos de cada uno de los productos (bio-char, bio-oil y gases) de pirólisis obtenidos de la operación del sistema.	146
Cálculo 13. Obtención del porcentaje de humedad del carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.	146
Cálculo 14. Obtención del porcentaje de ceniza del carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.	146
Cálculo 15. Obtención del porcentaje de material volátil del carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.	147
Cálculo 16. Obtención del porcentaje de carbono fijo en el carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.	147

Cálculo 17. Determinación del porcentaje de abundancia relativa de los compuestos presentes en los aceites de pirólisis, según los cromatogramas obtenidos	148
Cálculo 18. Incertidumbre de la masa de gas obtenida a partir del balance general.	149
Cálculo 19. Incertidumbre del porcentaje de abundancia relativa del dicitclohexil-4,4'-diol.	149
Cálculo 20. Rendimiento medio de los aceites de pirólisis obtenidos en los tres lotes procesados.	149
Cálculo 21. Desviación estándar del rendimiento de los bio-oils obtenidos en los tres lotes procesados.....	150
Cálculo 22. Coeficiente de variación del rendimiento de los bio-oils obtenidos durante la operación del equipo por tres ciclos.	150
Cálculo 23. Intervalo de confianza de la media poblacional para el rendimiento de los bio-oils obtenidos en los tres ciclos de procesamiento.	151

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1: Efecto de la volatilidad en distintas características de la gasolina.	11
Cuadro 2: Principales componentes del gas natural y la proporción en la que estos se encuentran.	15
Cuadro 3: Parámetros necesarios para llevar cada una de los procesos de conversión termoquímica.	20
Cuadro 4: Parámetros comunes de operación para los distintos tipos de pirólisis de biomasa en un sistema continuo.	22
Cuadro 5: Distintos polímeros y sus respectivos parámetros de pirólisis.	22
Cuadro 6. Expresiones para los mecanismos de reacción más comunes en reacciones de estado sólido.	28
Cuadro 7. Parámetros cinéticos para algunos biomateriales.	33
Cuadro 8: Composición y porosidad aparente de los cinco materiales refractarios más comunes.	38
Cuadro 9: Composición, propiedades mecánicas y propiedades térmicas de algunos tipos de aceros inoxidables.	41
Cuadro 10: Características comunes de los aceros de bajo contenido de carbono.	42
Cuadro 11: Tipos de sistemas cromo y molibdeno, su composición y su temperatura máxima de servicio.	43
Cuadro 12: Características del reactor, del tanque de recepción y del cilindro de gas que se seleccionó para la implementación del sistema de pirólisis.	61
Cuadro 13: Características de las tuberías y conducciones empleadas en el sistema de pirólisis.	61
Cuadro 14: Materiales y accesorios empleados para el montaje del equipo.	62
Cuadro 15. Instrumentación instalada en el sistema.	62
Cuadro 16. Condiciones máximas y mínimas de operación según los materiales y equipos instalados.	62
Cuadro 17. Listado de equipos, conducciones y accesorios instalados y que se muestran en las ilustraciones anteriores.	66
Cuadro 18. Temperatura esperada del termopar, según el modelo de calibración de la figura anterior.	67
Cuadro 19. Coeficientes del polinomio y su respectivo coeficiente de determinación.	68

Cuadro 20. Parámetros del modelo cinético de la conversión con respecto al tiempo para la pirólisis de cáscara y semilla de aguacate.	69
Cuadro 21: Estadística descriptiva de las temperaturas registradas a la salida del condensador durante las nueve horas de operación del sistema.	71
Cuadro 22. Parámetros de operación del sistema semicontinuo para la obtención de una pirólisis completa.....	72
Cuadro 23: Estadística descriptiva del rendimiento obtenido, en forma de porcentaje peso-peso, de cada uno de los productos de pirólisis.	73
Cuadro 24. Grupos funcionales identificados en los espectros de infrarrojo de la materia prima y los productos de pirólisis incompleta.	73
Cuadro 25. Resultados del análisis proximal realizado al carbón vegetal obtenido de los tres lotes de pirólisis procesados.	73
Cuadro 26. Composición de los aceites combustibles obtenidos después de la operación del sistema por nueve horas.	74
Cuadro 27: Volumen y tiempos obtenidos durante la medición de caudal de la toma del Laboratorio de Operaciones Unitarias y del grifo de suministro de agua para el condensador.	108
Cuadro 28. Temperaturas registradas en el termómetro de alcohol y en la termocupla tipo K durante la calibración de esta última.	108
Cuadro 29: Temperatura media registrada de los ladrillos del hogar durante la operación completa del sistema.	109
Cuadro 30. Temperatura registrada a la salida del condensador durante la operación completa del sistema.	109
Cuadro 31. Masa de agua y de bio-oils obtenida durante una pirólisis completa de nueve horas. Ambas masas se registraron cada cinco minutos.	112
Cuadro 32: Masa de agua alimentada, masa remanente en el reactor y masa en el tanque de recepción.....	115
Cuadro 33. Masa de cada producto de pirólisis, así como la masa de materia prima alimentada, para cada uno de los lotes procesados en el sistema.....	115
Cuadro 34. Masas de los crisoles, de los crisoles con muestra, con muestra seca y con cenizas obtenidas durante el análisis proximal del bio-char.....	115

Cuadro 35. Masa de los crisoles con muestra completa y con muestra sin materia volátil obtenidas durante el análisis proximal del bio-char.....	116
Cuadro 36. Tiempo de retención, porcentaje de abundancia y compuestos identificados en el cromatograma de la muestra 1 de aceites de pirólisis.....	116
Cuadro 37. Tiempo de retención, porcentaje de abundancia y compuestos identificados en el cromatograma de la muestra 2 de aceites de pirólisis.....	117
Cuadro 38: Factores de diseño de la salida del reactor a distintos largos propuestos.	153
Cuadro 39: Factores de diseño de la chaqueta del condensador del sistema según los principales compuestos.	154
Cuadro 40: Factores de diseño del cilindro de GLP necesario para suministrar energía al sistema.	154
Cuadro 41: Rendimientos de cada producto obtenido de la operación del sistema. Se muestran los rendimientos de los tres lotes procesados.....	155
Cuadro 42. Masas de agua, ceniza y de la muestra calculadas durante el análisis proximal del bio-char.	155
Cuadro 43. Masas de materia volátil y de la muestra calculadas durante el análisis proximal del bio-char.	156
Cuadro 44: Porcentajes de humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo de cada una de las muestras procesadas para cada uno de los lotes obtenidos de la pirólisis.....	156
Cuadro 45. Resultados del análisis proximal realizado por lote de char producido.....	157
Cuadro 46: Masa de líquido, gas y sólido con respecto al tiempo durante la ejecución de una pirólisis de nueve horas.....	157
Cuadro 47. Datos calculados con PYTHON para la obtención de las curvas de mejor ajuste de la tasa de calentamiento del sistema, el modelo cinético de la conversión con respecto al tiempo y la curva de conversión con respecto a temperatura.	160
Cuadro 48. Datos estadísticos de la temperatura de salida del condensador durante la operación del sistema por nueve horas.	163

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Conversión de sustrato en una reacción de estado sólido.....	27
Ecuación 2. Modelo cinético general de una reacción en estado sólido.	27
Ecuación 3. Ley de Arrhenius.	28
Ecuación 4. Modelo cinético general habiendo sustituido la ley de Arrhenius por la constante de reacción.....	29
Ecuación 5. Diferencial de conversión con respecto a la temperatura.	29
Ecuación 6. Modelo cinético general, con respecto a la temperatura.	29
Ecuación 7. Modelo cinético para una tasa de calentamiento no lineal.	30
Ecuación 8. Linealización del modelo cinético para aplicación del método de Friedman.	30
Ecuación 9. Modelo cinético según el método FWO.	31
Ecuación 10. Linealización según el método KAS.....	31
Ecuación 11. Modelo de temperatura con respecto al tiempo.	67
Ecuación 12. Modelo cinético de la conversión con respecto al tiempo.....	69
Ecuación 13. Temperatura de la película de condensación.	118
Ecuación 14. Beta, inverso de la temperatura de la película de condensación.....	118
Ecuación 15. Ley de los gases ideales.....	118
Ecuación 16.	118
Ecuación 17.	118
Ecuación 18.	119
Ecuación 19. Densidad de un gas a partir de la ley de los gases ideales.....	119
Ecuación 20. Número adimensional de Grashof.	119
Ecuación 21. Número adimensional de Prandtl.....	119
Ecuación 22. Ecuación empírica para la obtención del número de Nusselt en transferencia de calor por convección natural.	119
Ecuación 23. Número adimensional de Nusselt.	120
Ecuación 24. Coeficiente convectivo externo, obtenido a partir del número de Nusselt.	120
Ecuación 25. Coeficiente convectivo interno. Se muestra la ecuación para condensación en tubos verticales.....	120

Ecuación 26. Calor latente corregido para un tubo vertical, considerando el calor sensible del enfriamiento del gas y del líquido.	121
Ecuación 27. Coeficiente de transferencia de calor global, basado en el área interna.	121
Ecuación 28. Media logarítmica del diámetro externo e interno de un tubo.	121
Ecuación 29. Media logarítmica de las temperaturas de los fluidos que intervienen en la transferencia de calor.	122
Ecuación 30. Flujo de calor durante la transferencia.	122
Ecuación 31. Calor removido para la condensación del fluido.	122
Ecuación 32. Área necesaria para llevar a cabo la transferencia de calor.	122
Ecuación 33. Área de un cilindro.	122
Ecuación 34. Largo de un cilindro.	123
Ecuación 35. Condición a cumplir en los cálculos iterativos.	123
Ecuación 36. Largo real de la salida del reactor.	123
Ecuación 37. Caudal de un fluido.	124
Ecuación 38. Área efectiva por la que fluyó el agua de enfriamiento del condensador.	124
Ecuación 39. Área efectiva de flujo expresada en términos del diámetro externo del tubo más grande y del diámetro externo del tubo más pequeño.	124
Ecuación 40. Velocidad de flujo.	124
Ecuación 41. Número adimensional de Reynolds.	124
Ecuación 42. Diámetro equivalente.	125
Ecuación 43. Radio hidráulico.	125
Ecuación 44. Ecuación de Colburn.	125
Ecuación 45. Coeficiente convectivo externo obtenido a partir de la ecuación de Colburn.	125
Ecuación 46. Flux másico determinado por medio de la velocidad lineal y densidad del fluido.	126
Ecuación 47. Coeficiente convectivo interno calculado para condensación dentro de tubos horizontales.	126
Ecuación 48. Calor latente corregido para un tubo horizontal, considerando el calor sensible del enfriamiento del gas y del líquido.	126
Ecuación 49. Calor removido de los productos de pirólisis.	127
Ecuación 50. Sobrediseño del largo de la chaqueta del condensador.	128

Ecuación 51. Cambio en entalpía en el agua contenida en la materia prima.	128
Ecuación 52. Cambio de entalpía del sistema reactivo.	128
Ecuación 53. Eficiencia térmica del sistema reactivo.	129
Ecuación 54. Masa necesaria de gas propano para suministrar la energía que el proceso necesita.	129
Ecuación 55. Ciclos de operación posibles según el tamaño del cilindro de GLP seleccionado.	129
Ecuación 56. Volumen del líquido obtenido de pirólisis, suponiendo que está compuesto por agua y 2,4-dimetilfenol.	130
Ecuación 57. Masa de producto líquido considerando un 30% (g/g) de rendimiento, con respecto a la alimentación.	130
Ecuación 58. Modelo de regresión lineal para 28.1% de exceso.	131
Ecuación 59. Porcentaje de exceso de aire.	131
Ecuación 60. Balance de masa de la especie que intervienen en el proceso.	133
Ecuación 61. Agua total empleada en el condensador.	133
Ecuación 62. Balance de energía global.	133
Ecuación 63. Energía aportada por el combustible.	134
Ecuación 64. Energía extraída por el condensador.	134
Ecuación 65. Balance de masa diferencial en la etapa de pre-pirólisis.	138
Ecuación 66.	138
Ecuación 67. Balance de masa diferencial en la etapa de pirólisis.	138
Ecuación 68.	138
Ecuación 69. Contante k_G , equivalente a la razón entre la masa total de gas y de líquido producidos.	138
Ecuación 70. Masa de gas instantánea obtenida a partir de la masa de líquido producido en el mismo intervalo de tiempo multiplicada por la constante k_G	138
Ecuación 71. Masa acumulada de gas con respecto al tiempo de operación.	139
Ecuación 72.	139
Ecuación 73. Modelo cinético de primero orden linealizado.	139
Ecuación 74. Derivada de la conversión con respecto al tiempo, a partir de los deltas.	139
Ecuación 75.	140

Ecuación 76. Porcentaje en masa del bio-oil producido, con respecto a la masa de alimentación.	146
Ecuación 77. Porcentaje de humedad en el carbón vegetal.	146
Ecuación 78. Porcentaje de cenizas del carbón vegetal.	146
Ecuación 79. Porcentaje de material volátil en char.	147
Ecuación 80. Porcentaje de carbono fijo en el carbón vegetal.	147
Ecuación 81. Abundancia relativa de un compuesto a partir del porcentaje de área de este en el cromatograma 2.	148
Ecuación 82. Incertidumbre de cálculos que involucran sumas o restas.	149
Ecuación 83. Incertidumbre de cálculos que involucran multiplicaciones o divisiones.	149
Ecuación 84. Media de una muestra.	149
Ecuación 85. Desviación estándar de una muestra.	150
Ecuación 86. Coeficiente de variación de desviación relativa para la media y la desviación estándar de una muestra.	150
Ecuación 87. Intervalo de confianza de la media de una población, a partir de la media y desviación estándar de una muestra.	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principales productos derivados del petróleo, obtenidos a partir de destilación fraccionada y número de carbonos en las cadenas de hidrocarburos que los conforman.	8
Figura 2. Mecanismos de reacción para la formación de alcanos de cadena larga.	26
Figura 3. Esquema de un reactor batch empleado para pirólisis.	34
Figura 4. Esquema de reactor de lecho fijo empleado para pirólisis.	35
Figura 5. Diagrama de un reactor de lecho fluidizado empleado en pirólisis.	36
Figura 6. Diagrama de un reactor ablativo utilizado en pirólisis.	37
Figura 7. Diagrama de fases para el sistema sílice-aluminio. "SS" denota solución sólida.	39
Figura 8. Representaciones esquemáticas de las microestructuras de los cinco tipos principales de hierro fundido: a) hierro gris, b) hierro blanco, c) hierro maleable, d) hierro dúctil y e) hierro con grafito compactado.	46
Figura 9. Resumen de bandas características para algunos grupos funcionales, así como el número de onda en el que estas aparecen.	50
Figura 10. Diagrama de bloques del sistema propuesto.	63
Figura 11: Esquema del proceso para el sistema propuesto.	63
Figura 12. Calibración de la termocupla tipo K empleada para registrar las temperaturas dentro del reactor.	67
Figura 13. Curva de ajuste para la tasa de calentamiento dentro del reactor durante la operación del mismo por un ciclo de nueve horas.	68
Figura 14. Masa de los productos generados (bio-oil y gases) con respecto al tiempo. También se presenta el decremento en masa del sólido durante la operación.	69
Figura 15. Curva de ajuste para la tasa de conversión de materia sólida dentro del reactor durante la operación del mismo por un ciclo de nueve horas.	70
Figura 16. Curva de ajuste para la tasa de conversión de materia sólida con respecto a la temperatura dentro del reactor.	70
Figura 17. Temperatura a la salida del condensador a lo largo de la operación del sistema de pirólisis.	71
Figura 18. Temperatura de los ladrillos del hogar durante la operación del sistema.	72

Figura 19. Relación entre eficiencia de la combustión y la temperatura de la llama, a distintos porcentajes de exceso de aire.	131
Figura 20. Gráfico de la linealización del modelo cinético para la reacción en estado sólido de primero orden con la que se modeló el proceso de pirólisis.	141
Figura 21: Balance de masa del sistema de pirólisis en una operación de nueve horas.	152
Figura 22. Cromatograma obtenido de un equipo GC-MS para la muestra 1 de aceites de pirólisis analizada.	164
Figura 23. Cromatograma obtenido de un equipo GC-MS para la muestra 2 de aceites de pirólisis analizada.	165
Figura 24. Espectro de infrarrojo para la materia prima empleada en la pirólisis.	166
Figura 25. Espectro de infrarrojo para el material marrón que se obtuvo como resultado de una pirólisis incompleto.....	166
Figura 26. Espectro de infrarrojo para el material negro que se obtuvo como resultado de una pirólisis incompleto.....	167
Figura 27. Espectro de infrarrojo para el material sólido obtenido luego de una pirólisis completa en el sistema.....	167
Figura 28. Espectros de infrarrojo sobrepuestos para todos los materiales sólidos analizados: materia prima, producto de pirólisis incompleta y producto de pirólisis completa.....	168

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Modelo del sistema de pirólisis en tres dimensiones realizado en Autodesk Inventor.	64
Ilustración 2. Vista lateral del sistema de pirólisis con los elementos seleccionados para su instalación.....	65
Ilustración 3. Vista frontal del hogar del equipo.	65
Ilustración 4. Vista de la parte superior del reactor.	66
Ilustración 5. Manual de operación para el sistema de pirólisis.	75
Ilustración 6. Vista superior del modelo del sistema, en dónde se observa el quemador, reactor y tanque de recepción.....	194
Ilustración 7. Biomasa cargada en reactor previo a operación.....	195
Ilustración 8. Reactor luego de una pirólisis de nueve horas.....	195
Ilustración 9. Agua extraída de la biomasa durante la pirólisis.	196
Ilustración 10. Fracción ligera de los aceites de pirólisis extraídos durante la operación del equipo.	197
Ilustración 11. Fracción pesada de los aceites de pirólisis extraídos durante la operación del equipo.	197
Ilustración 12. Pesaje de masa de aceites extraída durante un intervalo de cinco minutos, mientras se llevaba a cabo el análisis cinético del sistema.....	198
Ilustración 13. Carbón vegetal producido durante la pirólisis en proceso de combustión.	198
Ilustración 14. Muestras de aceites de pirólisis analizadas en el cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado.	199
Ilustración 15. Muestra de bio-char molida para la realización del análisis proximal.	199
Ilustración 16. Tres muestras de carbón vegetal en crisoles previo a la realización del análisis proximal.....	200
Ilustración 17. Análisis de humedad.	200
Ilustración 18. Cenizas obtenidas luego de someter a las muestras a tratamiento térmico en la mufla.	201
Ilustración 19. Crisoles con muestra de carbón vegetal en mufla.	201

RESUMEN

Se llevó a cabo la implementación de un sistema de pirólisis semicontinuo a escala planta piloto, para experimentación con biomasa en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala. Se investigaron diversos materiales, equipos y condiciones de operación para seleccionar los materiales así como la configuración de los equipos para el sistema por lotes. Posteriormente, se instalaron los equipos y se verificaron sus parámetros de operación, realizando corridas experimentales con cáscara y semilla de aguacate. Se calentó de forma gradual el reactor hasta alcanzar como temperatura máxima los 394 °C. Se estableció que se necesitan nueve horas para la realización de una pirólisis completa y que ello implica un flujo de agua de enfriamiento de 0.173 kg/s para el condensador y un suministro de 1.21 m³ (3.66 kg) de GLP a 10 psi. Se analizó el rendimiento de los tres productos obtenidos: char, bio-oil y gases en cada uno de los lotes procesados, obteniendo rendimientos medios de 14.3% (g/g), 60.6% (g/g) y 7.86% (g/g) respectivamente. Además de los productos de pirólisis, se extrajo en promedio 17.2% (g/g) de agua. La variabilidad entre lotes fue del 16.3% para el char, 4.61% para los aceites de pirólisis, 37.8% para los gases no condensables y 32.7% para el agua, siendo el bio-oil el producto menos variable y los gases no condensables el rendimiento menos constante. También se determinó que el char contiene, en promedio, 1.32% (g/g) de humedad, 8.97% (g/g) de cenizas, 20.7% (g/g) de materia volátil y 69.0% (g/g) de carbono fijo. Se analizó la composición del aceite por medio de cromatografía de gases con un espectrómetro de masas acoplado, obteniendo que el compuesto más abundante en el aceite de pirólisis fue el 17-octadecen-14-in-1-ol. En el caso de la materia prima, se analizó su composición por medio de espectroscopía IR, con lo cual se determinó que la composición de la materia prima era distinta a la del char y bio-oil. Con lo anterior se comprobó el correcto funcionamiento del equipo instalado, dado que hubo un cambio de composición de los productos con respecto a la materia prima y el rendimiento de aceites de pirólisis fue constante. Se elaboró un manual de operación para futuras investigaciones en el Laboratorio, estableciendo procedimientos operación.

I. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de desechos es una de las problemáticas más importantes y que menos atención ha recibido en Guatemala. En otros países del mundo, se han implementado tecnologías que han hecho posible una disposición más sostenible de los desechos. En esa misma línea, se ha estudiado el producir biocombustibles a partir de la materia orgánica que se encuentran en los desechos. Uno de los métodos que se ha implementado para la obtención de biocombustibles a partir de material orgánico es la pirólisis, que consiste en el calentamiento del material, en ausencia de oxígeno, para propiciar una serie de reacciones químicas que dan como resultado carbón vegetal, aceites combustibles y productos gaseosos. La pirólisis se puede utilizar para tratar tanto biomasa como polímeros orgánicos sintéticos, tales como tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, polietileno de alta densidad, polipropileno, entre otros (Soltes & Elder, 2018).

El mecanismo de reacción de la pirólisis aún no ha quedado del todo claro. Se han sugerido modelos mecanísticos, de red y cinéticos para la comprensión de la pirólisis. El primero se enfoca en el mecanismo de reacción a nivel molecular, el segundo permite predecir rendimientos de carbón vegetal, aceites de pirólisis y gases no condensables y el último permite obtener tasas de reacción para el modelado del proceso en un reactor. De forma genérica, se sabe que la pirólisis de biomasa degrada las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina para obtener levoglucosano, compuesto carbonílicos y fenoles. El primer polisacárido que se degrada es la celulosa, usualmente a temperaturas entre los 200°C y 400 °C (Gómez, Klose, & Rincón, 2008). Los volátiles obtenidos de la pirólisis también pueden sufrir craqueo posterior por el efecto del agua liberada de la biomasa. También es posible que se polimericen nuevamente los materiales durante las reacciones secundarias (Bamboriya, Thakur, Parmar, Varma, & Hinge, 2019).

Los sistemas en los que se llevan a cabo la pirólisis son diversos. Existen reactores continuos, por lotes y semicontinuos. Todos los sistemas se aíslan térmicamente para aprovechar de la mejor forma posible los recursos energéticos. Por esta razón, esos reactores emplean materiales refractarios en su construcción, así como aleaciones que soporten las altas temperaturas de operación de los sistemas. Los reactores continuos usualmente poseen lechos de catalizadores para facilitar el proceso químico. Los equipos de pirólisis constan de un sistema de calentamiento, de condensación y de recolección de productos (Gouws, Carrier, Bunt, & Neomagus, 2021).

Al implementar un sistema de pirólisis, se selecciona el tipo de reactor, el material del mismo, los materiales para aislar térmicamente el sistema, un sistema de calentamiento, el tipo de condensador y un tanque de recepción. El proceso de implementación también implica la construcción de un diagrama de bloques en donde se visualicen los procesos que se llevarán a cabo, así como la configuración propuesta de los materiales y equipos. También se debe plantear un diagrama de instrumentación y flujo de proceso. Adicionalmente, se debe comprobar su funcionalidad experimentalmente al determinar rendimientos de productos y sus características, así como también los distintos parámetros de operación involucrados en la realización de la pirólisis dentro del sistema (Shen, Bashir, Tan, Jocelyn, & Albert, 2018).

II. OBJETIVOS

A. General

Implementar un sistema semicontinuo de pirólisis a escala planta piloto, para experimentación con biomasa en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala.

B. Específicos

1. Seleccionar materiales y equipos necesarios para implementar el sistema de pirólisis semicontinuo, utilizando balances de masa y energía así como técnicas de selección de equipos.
2. Instalar los equipos adquiridos o contruidos, comprobando su funcionamiento de forma experimental para definir sus parámetros de operación.
3. Evaluar el funcionamiento del equipo con corridas experimentales de pirólisis para establecer la variabilidad experimental y desarrollar un manual de operación del equipo.

III. JUSTIFICACIÓN

Uno de los principales problemas que se tienen hoy en día es el tratamiento de residuos. La acumulación de desechos ha provocado contaminación y problemas de salud (Reno, 2015). Los residuos que más acaparan la atención son los generados por las viviendas y los residuos industriales. Los residuos municipales están compuestos por polímeros, papel, metales, textiles, desechos orgánicos, cuero, hule, vidrio, cerámica, materiales del suelo y otros materiales. La proporción en la que se dan los desechos varía según el nivel socioeconómico y la ubicación geográfica. En Estados Unidos, se producen aproximadamente 292.4 millones de toneladas de desechos municipales al año (Kaur, y otros, 2021), los cuales están conformados principalmente por papel, con una proporción del 27%; de comida, con un 15% y de desechos de jardinería, con un 14% (Czajczyńska, y otros, 2017). En el caso de China, que produce cerca de 228 millones de toneladas al año (Ding, y otros, 2021), los desechos municipales están compuestos principalmente por residuos de comida, con un 55%. En Europa, los desechos están conformados principalmente por desechos de comida y de jardinería, con un 32%, seguido de los desechos de papel y sus derivados, con una proporción del 29% (Czajczyńska, y otros, 2017). Los europeos producen alrededor de 225 millones de toneladas al año (Kaur, y otros, 2021). Para todos los desechos principales de las regiones mencionadas anteriormente, es posible utilizar la pirólisis como medio de tratamiento de desechos. A diferencia de la incineración, la pirólisis es más versátil puesto que se puede ejecutar a distintas escalas. Por otra parte, libera menos contaminantes al ambiente que la combustión de los materiales. Además, se puede someter mezclas de materiales al proceso de pirólisis (Czajczyńska, y otros, 2017).

En el caso de Guatemala, los desechos municipales se componen principalmente de materia orgánica, papel y plástico. La proporción de cada uno varía según la clase social, sin embargo, el mayor componente de los desechos generados es, en todo los casos, la materia orgánica, con proporciones entre el 59.7-67.4%. En segundo lugar, se tiene el papel, con porcentajes entre el 11.7 y 15.4%. El tercer desecho que más se genera es el plástico, siendo entre el 7.5 y 9% de los desechos generados (Agencia de Cooperación Internacional del Japón, 1991). Otros desechos importantes son los desechos agropecuarios relacionados con los principales cultivos del país.

Se puede observar que en los mercados, la mayoría de desechos generados son de materia orgánica, siendo estos el 82.9% de los desechos (Agencia de Cooperación Internacional del Japón, 1991).

Los productos agrícolas también son un generador de desechos importante. En Guatemala, los principales productos de este tipo incluyen el banano, café y azúcar (Turcios, 2021). Para el año 2020, los desechos relacionados a la caña de azúcar fueron de 276,691 toneladas y para el banano fueron 811,100 toneladas (Instituto Nacional de Estadística, 2020). Por esta razón, es importante explorar alternativas para el manejo de este tipo de desechos que, al ser biomasa, se pueden tratar por medio de pirólisis.

Actualmente, el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala cuenta con un reactor de pirólisis cuya capacidad máxima es de noventa gramos. Este equipo es adecuado para el estudio del proceso y la comprensión del mismo, así como para análisis a escala laboratorio. Sin embargo, para escalar la producción de biocombustibles y poder analizar un proceso a escala planta piloto se requiere de un equipo con mayor capacidad. Por ello se planteó implementar un sistema que tenga la capacidad de procesar por lo menos un kilogramos de alimentación y que esté aislado térmicamente para facilitar que el proceso se lleve a cabo y que se empleen los recursos energéticos de forma eficiente. Lo anterior permitiría la obtención de una mayor cantidad de productos de pirólisis, analizar las condiciones de operación con respecto a la biomasa empleada y dejaría un sistema a escala planta piloto a disponibilidad para futuras experimentaciones llevadas dentro de la Universidad del Valle de Guatemala que permita analizar un proceso con el que, eventualmente, se pueda generar un valor económico a partir de los residuos en forma de biomasa. Esto conllevó la selección de materiales refractarios y aleaciones resistentes a altas temperaturas. Todo lo anterior se aborda en este trabajo.

IV. MARCO TEÓRICO

A. Combustibles fósiles

Las principales fuentes de energía en la actualidad son los hidrocarburos fósiles, los cuales son el resultado de la degradación y mineralización de los restos de organismos en el interior de la corteza terrestres. Estos hidrocarburos son el petróleo, el gas natural y el carbón mineral (Vega & Ramírez, 2014).

1. Petróleo

Es mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos y otros compuestos carbonados que tienen principalmente azufre y nitrógeno. En menor proporción, también posee metales integrados en hidrocarburos en estructuras más o menos complejas; estos metales pueden ser níquel, vanadio, entre otros. En general, la composición del petróleo está dada en las siguientes proporciones: carbono (84%), hidrógeno (14%), azufre (1-3%), nitrógeno (<1%), oxígeno (<1%), metales (<1%) y sales (<1%) (Vega & Ramírez, 2014).

Las compuestos que conforman al crudo de petróleo se derivan como consecuencia de su origen, condiciones de evolución y antigüedad. En términos generales, los compuestos que contiene el petróleo se clasifican en tres familias:

- Hidrocarburos lineales (alcanos): se encuentran en forma líquida. En el ámbito petrolero a estos compuestos se les denomina parafinas.
- Hidrocarburos saturados cíclicos (cicloalcanos): a estos compuestos se les denomina naftenos.
- Hidrocarburos aromáticos

(Vega & Ramírez, 2014)

El crudo por sí solo no tiene aplicaciones prácticas como tal, por lo que debe ser sometido a un proceso de refinación para obtener un conjunto de productos de uso energético directo o de otras sustancias que se utilizan posteriormente como materia prima de la industria de síntesis orgánica y petroquímica (Lluch, 2008). Entre los productos energéticos que se obtienen del crudo se encuentran los siguientes:

- Gases licuados de petróleo (GLP): propano y butano.
- Gasolinas para automóviles y aviones.
- Combustibles o kerosenos de aviones.
- Gasóleos de automoción.
- Gasóleos para otros motores de diésel (tractores, locomotoras, etc.).
- Gasóleos de calefacción o heating oil.
- Fueloil búnker para buques o fueloil marino.
- Fuelóleos para hornos, calderas industriales y calefacción.
- Fuelóleos para centrales térmicas.
- Coque combustible.

(Lluch, 2008)

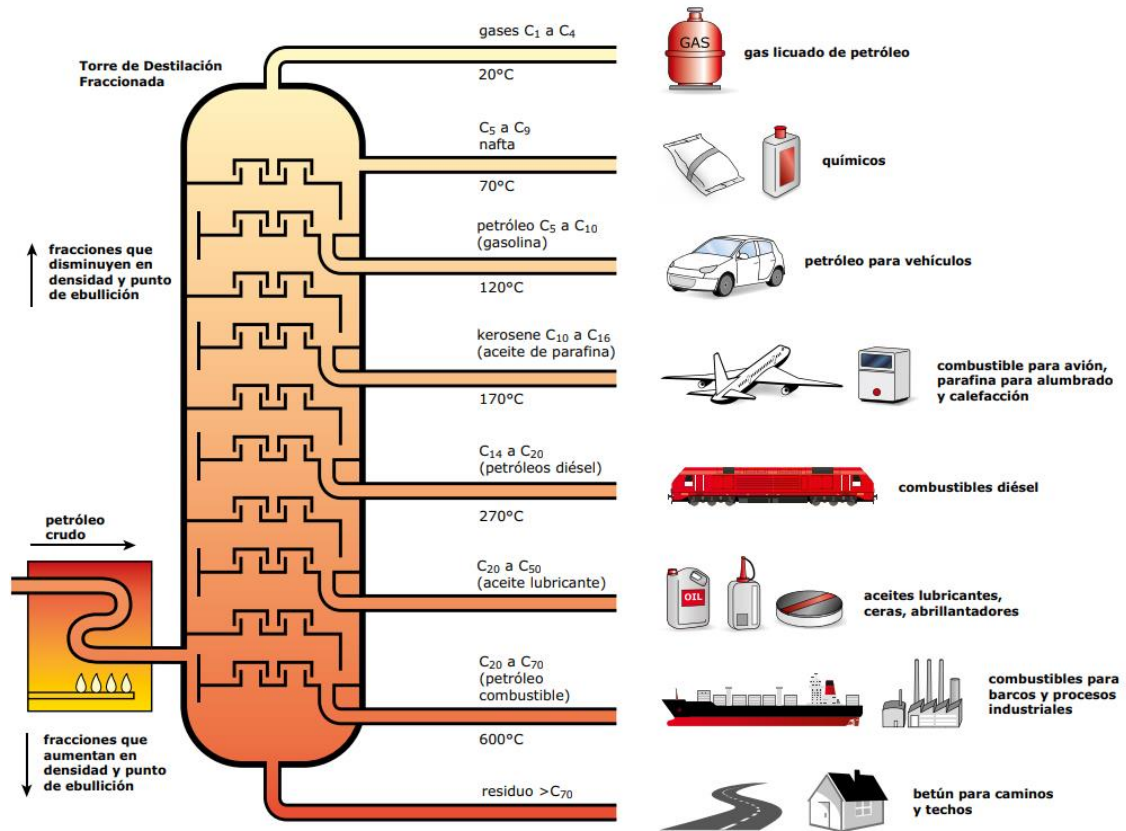
Los otros productos que se obtienen de forma directa del crudo y que tienen otros propósitos son los siguientes:

- Disolventes.
- Aceites lubricantes.
- Betunes para la fabricación de asfaltos.
- Coque para la fabricación de electrodos.
- Azufre.
- Extractos aromáticos.
- Parafinas.

(Lluch, 2008)

Se hará énfasis en los principales productos energéticos del petróleo dado que el eje de trabajo se centra en torno al tema de la energía.

Figura 1: Principales productos derivados del petróleo, obtenidos a partir de destilación fraccionada y número de carbonos en las cadenas de hidrocarburos que los conforman.



Fuente: (OilTanking, 2015)

a. GLP

El GLP o LPG se compone por hidrocarburos de tres o cuatro átomos de carbono que a temperatura ambiente y a presión atmosférica se encuentran en fase gaseosa, pero que pasan a líquido a temperaturas relativamente bajas o presiones más altas que la atmosférica. Los principales compuestos son propano y butano, pero puede contener además, etano, propileno, isobutano, isobuteno, además de otros hidrocarburos más pesados pero que se encuentran en forma de trazas.

El GLP se puede obtener a través de la destilación del gas natural además de obtenerse a partir de la destilación del crudo (Lluch, 2008).

b. Gasolinas

Este es el combustible que se utiliza en los automóviles con motores de combustión interna por encendido provocado. La gasolina es el resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en diferentes procesos de refinación. Los compuestos que la conforman tienen entre 4 y 11 átomos de carbono, que destilan entre los 25-210 °C. Estos compuestos pueden ser parafinas, isoparafinas, olefinas (alquenos), aromáticos y naftenos. También es posible que contenga componentes oxigenados como éteres derivados de metanol y etanol como el MTBE, ETBE, TAME y alcoholes puros como metanol, etanol, isopropanol en proporciones variables. En proporciones muy bajas, del orden de partes por millón la gasolina también contiene azufre. Por otra parte, es normal la presencia de aditivos de estabilidad, antidetonantes, antihielo, detergentes, etc (Lluch, 2008).

Entre las principales características que se miden de la gasolina está el número de octano, volatilidad, densidad, poder calorífico y compuestos oxigenados (Lluch, 2008).

1) Densidad

La densidad no es una propiedad crítica desde el punto de vista del comportamiento del producto. Sin embargo, en los sistemas modernos de inyección, la masa de combustible inyectada en la cámara de combustión sí depende de la densidad, con lo que pueden producirse variaciones de la relación aire/combustible que deben ser reguladas por un sistema de control adecuado. La especificación de densidad se sitúa entre un mínimo de 720 kg/m³ hasta un máximo de 775 kg/m³. La densidad se mide a 15.6 °C y es un factor importante en las transacciones comerciales (Lluch, 2008).

2) Número de octano

Por su parte, el número de octano mide el comportamiento antidetonante de las gasolinas. El método de medición del mismo se basa en la cuantificación de la tendencia a la detonación del combustible en un motor monocilíndrico en condiciones determinadas y la comparación de dicha tendencia con compuestos de comportamiento antidetonante establecido como referencia. Las referencias establecidas son el heptano y el iso octano. El primero tiene un número de octano igual a cero y el segundo, igual a cien. Existen dos regímenes de medición para el número de octano: MON (número de octano de motor) y RON (número de octano de investigación). El RON intenta reproducir las condiciones de combustión cuando un vehículo circula por una ciudad, mientras que

el MON simula las condiciones en las que se da la conducción en carretera. El valor del RON es más alto que el del MON (Lluch, 2008).

3) Poder calorífico

Se define como poder calorífico de un combustible como la cantidad de calor que se obtiene de la oxidación completa, a presión atmosférica, de los componentes de una unidad de masa (o volumen) de dicho combustible. Dependiendo del estado en que aparezca el agua en los humos, se distinguen dos tipos de poder calorífico. El poder calorífico inferior es el que se obtiene cuando con la combustión completa de una unidad de combustible, se obtiene agua en forma de vapor. Cuando esto sucede, una parte del calor producido se utiliza para evaporar el agua, lo que implica que el calor no se aprovecha. Por otro lado, cuando el agua se obtiene de forma líquida en los productos de combustión, se habla del poder calorífico superior, puesto que se aprovecha todo el calor que puede proveer el combustible. Es importante recalcar que el número de octano no está relacionado con el poder calorífico, aunque sí lo está con la eficiencia térmica (Lluch, 2008).

4) Compuestos oxigenados

Son alcoholes y éteres que se utilizan como componentes en la formulación de gasolinas, en primer lugar para mejorar el octano de la mezcla. Aparecieron en su día, en la formulación de las gasolinas, sustituyendo a los aditivos mejoradores del número de octano, especialmente al plomo tetraetilo. Los compuestos oxigenados que se utilizan son de hasta seis carbonos y por ello, no tienen carácter ni aromático ni olefínico (Lluch, 2008).

En algunos casos los oxigenados presentan características que influyen negativamente en su utilización como componentes de gasolina, ya que incrementan la volatilidad de la mezcla por la formación de azeótropos con los componentes más volátiles. Además, al ser compuestos polares se disuelven en el agua muy fácilmente, pudiéndose formar una fase acuosa separadamente de la orgánica hidrocarbonada (Lluch, 2008).

El contenido en oxigenados en gasolinas está limitado en dos formas diferentes. En forma de alcohol se limita el contenido en metanol, etanol, isopropanol y alcoholes butílicos y en forma de éteres. Esta limitación está establecida de forma genérica, en donde el contenido en oxígeno total no debe sobrepasar el 2.7% en peso (Lluch, 2008).

5) Volatilidad

El comportamiento de las gasolinas en su utilización final requiere el cumplimiento de una serie relativamente amplia de requisitos, entre lo que se encuentra una buena respuesta en el arranque en frío, un adecuado comportamiento en diferentes regímenes de conducción, un poder calorífico adecuado, etc (Lluch, 2008).

La gasolina se encuentra en estado líquido en el tanque del automóvil. A través de los inyectores de combustible (o de los carburadores en los motores antiguos) y mezclada con aire es atomizada antes de ser inyectada en la cámara de combustión. Son importantes ciertos requisitos, que la gasolina debe cumplir, relacionados en mayor o menor medida con la tendencia de los diferentes componentes presentes en el combustible a pasar de fase líquida a fase vapor. En el siguiente cuadro se resume el efecto de la volatilidad en distintas características del combustible (Lluch, 2008).

Cuadro 1: Efecto de la volatilidad en distintas características de la gasolina.

Volatilidad muy baja	Volatilidad muy alta
Dificultades de arranque en frío.	Altas emisiones de hidrocarburos.
Dificultades en la etapa de calentamiento del motor.	Mala operación del canister.
Dificultades de operación en tiempo frío.	Problemas de operación en caliente: vapor lock.
Incremento de depósitos.	Elevados consumos.

Fuente: (Lluch, 2008)

c. Jet Fuel o Querosenos

Es el combustible que se utiliza para las turbinas de reacción utilizadas en la aviación. Están constituidos por hidrocarburos no olefínicos, con cadenas de entre 9 y 15 carbonos, por lo que destilan entre los 150 y 300 °C. Los parámetros más importantes para este combustible son el punto de cristalización y el punto de inflamación.

Este tipo de combustible debe tener un comportamiento en frío que evite la cristalización de parafinas en el sistema de combustible a las muy bajas temperaturas que se emplea. Dado que no es posible emplear aditivos depresores del punto de cristalización, la limitación en esta característica determinará, a su vez, el intervalo de ebullición de los componentes utilizados. Esto es debido a que al emplear parafinas pesadas aumenta el punto de cristalización. La norma ASTM D 2386 permite cuantificar esta característica.

d. Gasóleos

De forma genérica existen dos tipos de gasóleos, los utilizados en los motores de combustión interna alternativos y encendido por compresión o motores diésel, tanto del tipo de automoción como en grandes motores diésel marinos y estacionarios, y por el otro lado el gasóleo de calefacción utilizado en hornos y calderas (Lluch, 2008).

Son el resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en diferentes procesos de refinación. Su intervalo de ebullición está comprendido aproximadamente entre los 160 y 360°C. Su contenido en azufre es bajo en los gasóleos utilizados en automoción, 10 o 50 ppm mientras que en el gasoil de calefacción se admiten, hasta el momento, contenidos más altos de hasta 2000 ppm (Lluch, 2008).

Los vehículos alimentados con gasóleo llevan motores que trabajan según el ciclo diésel, y a diferencia de los motores para gasolina, no existe una premezcla del combustible con el aire antes de su inyección en la cámara de combustión sino que el combustible y el aire se inyectan directamente, por otro lado, la combustión no se inicia por actuación de un agente externo, sino que se produce por autoignición (Lluch, 2008).

Se conoce como tiempo de retraso el tiempo que transcurre entre la inyección y la autoignición del mismo. Dado que este no se corresponde con ninguna magnitud física, fue necesario desarrollar métodos indirectos de evaluación de la misma. Por esa razón, se desarrolló el número de cetano, que mide la tendencia a la autoinflamación de un combustible. En este caso, los compuestos de referencia son el α metil-naftaleno, cuyo número de cetano es cero, y el hexadecano (cetano), con un número de cetano de cien (Lluch, 2008).

e. Fueloil

El fueloil es el combustible más pesado de los obtenidos del refinación del crudo de petróleo, desde el punto de vista de su formulación es un producto constituido básicamente por un residuo procedente de destilación de crudo o procedente de un proceso de conversión que por mezcla con productos destilados más ligeros se ajusta en calidad, especialmente viscosidad y contenido de azufre (Lluch, 2008).

Por su utilización se dividen en dos grandes grupos: fueloil para consumo en hornos y calderas industriales y fueloil marino (Lluch, 2008).

f. Lubricantes

Los lubricantes, en su sentido más amplio, son sustancias que se interponen entre dos superficies, generalmente en movimiento, para reducir la fricción entre ambas. Existen numerosas formas de clasificar los aceites lubricantes: por su estado físico, por su aplicación, por su composición química, por su origen, etc. Las características más importantes de los aceites lubricantes son: viscosidad, punto de congelación, volatilidad, color y composición hidrocarbonada (Lluch, 2008).

2. Carbón

Es el combustible fósil que más se utiliza a día de hoy. Coloquialmente se le conoce como “el oro negro” debido a que es una de las fuentes de energía más utilizadas y con mayor disponibilidad. El carbón se origina de los restos de plantas que murieron hace millones de años y que fueron cubiertos por lodos y sedimentos. Gracias a la acción de bacterias anaeróbicas, presión y temperatura, se produjeron distintos procesos fisicoquímicos que produjeron el carbón que se emplea actualmente. El carbón mineral presenta distintos estados de formación (Mallick, 2014). Se puede resumir la formación de carbón de la siguiente manera:

Restos de plantas -> Turba -> Lignito -> Carbón marrón -> Carbón sub-bituminoso -> Carbón bituminoso -> Carbón semi-antracita -> Carbón antracita

(Mallick, 2014)

- Turba: se trata de una sustancia esponjosa que contiene grandes cantidades de agua. Al momento de ser extraído, su humedad puede alcanzar el 60%. Por esta razón, es importante secar el material previo a su utilización como combustible. Su poder calorífico es de 5000 kcal/kg. Por análisis elemental, se ha determinado que la turba presenta los elementos detallados a continuación con sus respectivos porcentajes:

- Carbono 55%
- Hidrógeno 6%
- Oxígeno 35%
- Nitrógeno 3%
- Azufre 1%

(Mallick, 2014)

- Lignito: también posee altos contenidos de humedad. Presenta una estructura tipo madera. Al entrar en contacto con el aire, se reduce su contenido de humedad. Su poder calorífico es de 5500 kcal/kg. Por análisis elemental, se ha determinado que el lignito presenta los elementos detallados a continuación con sus respectivos porcentajes:

- Carbono 70%
- Hidrógeno 6%
- Oxígeno 22%
- Nitrógeno 1%
- Azufre 1%

(Mallick, 2014)

- Bituminoso: se divide en dos subtipos: caking y non-caking. El caking se ablanda y se hincha con la exposición al calor. Las diferentes piezas se adhieren y forman una masa pastosa. Se quema con una flama larga. El non-caking se quema con una flama más corta. Este es el tipo que se usa principalmente en las calderas. Su poder calorífico es de 8000 kcal/kg. Por análisis elemental, se ha determinado que el bituminoso presenta los elementos detallados a continuación con sus respectivos porcentajes:

- Carbono 80-92%
- Hidrógeno 4-6%
- Oxígeno 0.5-15%

(Mallick, 2014)

- Antracita: se encuentra en mayores profundidades que los otros tipos de carbón. Este es el tipo de carbón “más maduro”. Es el que presenta menor contenido de materia volátil y mayor porcentaje de carbono. Se quema sin humo y con una flama corta y no luminosa. Debido a que el contenido de materia volátil es bajo, su ignición se da con cierta dificultad. Su poder calorífico es de 8600 kcal/kg. Por análisis elemental, se ha determinado que la antracita presenta los elementos detallados a continuación con sus respectivos porcentajes:

- Carbono más del 90%
- Hidrógeno 0.4-3%
- Oxígeno 2.8-3.9%

(Mallick, 2014)

3. Gas natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos y de otros que se han formado y acumulado en pozos debido a la descomposición anaeróbica de la materia orgánica en procesos que toman millones de años. Se puede encontrar en los pozos de petróleo en sus propios reservorios (Vega & Ramírez, 2014).

Su principal componente es el metano, que está acompañado de agua, de los gases inertes dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y helio (He), del gas tóxico sulfuro de hidrógeno (H₂S) y de los hidrocarburos condensables etano (CH₃CH₃), propano (CH₃CH₂CH₃), butano (CH₃CH₂CH₂CH₃). Estos dos últimos, una vez que se separan de los mencionados gases, se obtiene el gas licuado de petróleo (GLP). El agua, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se eliminan para enriquecer el gas natural como combustible y también para impedir la corrosión de las tuberías de los gaseoductos (Vega & Ramírez, 2014).

Cuadro 2: Principales componentes del gas natural y la proporción en la que estos se encuentran.

Componente	Porcentaje (%)
Metano	93.7
Etano	5.1
Propano	0.03
Butano	0.01
Nitrógeno	1.02
Dióxido de carbono	0.14

Fuente: (Vega & Ramírez, 2014).

B. Energía renovable

Se considera energía renovable la que se genera a partir de recursos que no se agotan o que se regeneran en períodos cortos de tiempo. Esto incluye distintos tipos de fuentes de energía. Entre las fuentes de energía renovable más destacadas están la energía solar, eólica, hídrica, geotérmica y la biomasa. Otra fuente de energía renovable menos conocida y menos utilizada es la energía del mar (Usher, 2019).

1. Energía solar

El aprovechamiento natural de la energía solar se produce en la atmósfera, los océanos y las plantas de la Tierra. La mayor parte de la energía utilizada por los seres vivos procede del Sol. Las plantas absorben directamente la energía solar para llevar a cabo la fotosíntesis, los herbívoros absorben esta energía de forma indirecta al comerse las plantas y los carnívoros la aprovechan al

comerse a los herbívoros (Vega & Ramírez, 2014). Incluso, se aprovecha la energía solar al emplear biomasa y combustibles fósiles, puesto que ambos provienen de los seres vivos que se mencionaron anteriormente (Usher, 2019).

La energía solar consiste en el aprovechamiento de la radiación proveniente del sol. Este aprovechamiento se puede dar en forma de la energía solar térmica o de la energía solar fotovoltaica. En el primer caso, la radiación solar se utiliza para calentar un fluido de trabajo que transporta la energía para ser utilizada ya sea para generar electricidad, o porque simplemente se desea calentar un fluido. En la energía solar fotovoltaica, se convierte la energía solar en una corriente eléctrica. Para ello se emplea el silicio como semiconductor (Vega & Ramírez, 2014).

2. Energía eólica

Consiste en aprovechar la energía cinética del viento. Este se define como el movimiento horizontal o parahorizontal de la masa gaseosa que es el aire. El viento es causado por las diferencias de temperatura existentes que producen un calentamiento desigual de las diversas zonas de la Tierra y de la atmósfera. Para captar la energía cinética del viento se emplean aerogeneradores, que son turbinas que accionan un generador eléctrico. Los equipos actuales están compuestos esencialmente por un rotor de tres aspas, un eje horizontal rotatorio, caja multiplicadora de velocidad, un generador eléctrico, un transformador y líneas de transmisión. Por la ley de Betz, está establecido que lo máximo que se puede aprovechar de la energía cinética del viento es el 59% de esta (Vega & Ramírez, 2014).

3. Energía hídrica

La energía hidráulica es la energía cinética del movimiento de masas de agua o la energía potencial del agua disponible a cierta altura. El agua, en su caída entre dos niveles del cauce se hace pasar por una turbina hidráulica, la cual transforma la energía hidráulica en energía mecánica de rotación, que por acción de un alternador, se convierte en energía eléctrica (Vega & Ramírez, 2014).

La energía hidráulica se suele aprovechar en dos tipos de centrales: centrales de embalse y centrales de pasada. En las primeras se acumula un volumen considerable de agua a una cota superior a la de las turbinas hidráulicas mediante la construcción de una represa o presa que forma un lago artificial. El volumen del agua embalsada depende de la cantidad de agua que puede hacerse pasar por las turbinas y la energía eléctrica que pueda producirse. En el caso de la central hidroeléctrica de pasada, no se da una acumulación apreciable de agua por encima de las turbinas.

En ellas, se desvía cierta cantidad de agua de un río y se conduce por medio de un canal hasta un depósito de carga, desde donde se conduce el agua hasta la casa de máquinas, donde están las turbinas (Vega & Ramírez, 2014).

4. Energía geotérmica

Se trata de la energía que se genera a partir del aprovechamiento del calor que se encuentra en el interior de la Tierra. A partir del contenido de energía térmica del fluido del yacimiento geológico y sus posibles formas de utilización, el recurso geotérmico se clasifica comúnmente en tres tipos: baja, media y alta entalpía. El fundamento de la explotación de un yacimiento geotérmico consiste en extraer agua caliente del pozo geotérmico, por encima de los 70 °C y refrigerar a temperaturas entre 10 y 40 °C en un intercambiador de calor (Vega & Ramírez, 2014).

5. Energía de la biomasa

En el siguiente apartado se desarrollará mejor el tema de la biomasa, pero en términos generales, consiste en el aprovechamiento de la materia que proviene de los seres vivos. A partir de la biomasa se generan distintos biocombustibles que resultan de la combustión directa, procesos termoquímicos o procesos bioquímicos. Entre los principales biocombustibles están el carbón vegetal, gas pobre, biodiésel, bioetanol, biohidrógeno, biogás y biobutanol (Vega & Ramírez, 2014).

C. Biomasa y sus propiedades

La biomasa está formada por toda la materia que proviene de seres vivos o que lo hayan estado anteriormente, tales como los animales y las plantas. A diferencia de los combustibles fósiles, la biomasa no requiere de millones de años para formarse. Dado que la biomasa proviene del metabolismo de los seres vivos, se considera una fuente de energía renovable. Otro de los aspectos atractivos de la biomasa es que no aumenta la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera cuando esta se somete a combustión. Esto es porque, para producir la biomasa, se necesitó de CO₂ ya presente en la atmósfera (Basu, 2010). Por esta razón, el Protocolo de Kioto establece que la biomasa tiene un factor de emisión de dióxido de carbono igual a cero (Vega & Ramírez, 2014).

Existen diferentes tipos de biomasa. La principal biomasa que se utiliza es la materia vegetal. Sin embargo, también se utilizan otras fuentes de biomasa provenientes de los residuos forestales, agrícolas y los que provienen de diferentes actividades industriales. Se puede clasificar la biomasa de la siguiente manera:

- Residuos forestales: conformado principalmente por aserrín, astillas, corteza, ramas y raíces.
- Desechos agrícolas: pueden ser residuos de maíz, arroz, café y la caña de azúcar.
- Plantaciones energéticas: consiste en el uso de cultivos para la generación de energía.
- Desechos industriales
- Desechos urbanos

(Vega & Ramírez, 2014)

Para evaluar el posible aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía es necesario considerar ciertos parámetros y condiciones que la caracterizan. Estos se listan a continuación:

- Tipo de biomasa.
- Composición química y física: determina el tipo de combustible o subproducto que se puede generar.
- Contenido de humedad: la mayoría de procesos de conversión energética exigen un contenido de humedad menor al 30%.
- Porcentaje de ceniza.
- Poder calorífico.
- Densidad aparente.

(Vega & Ramírez, 2014)

La conversión de la biomasa se da gracias a distintos procesos, en donde se tiene conversión bioquímica y conversión termoquímica. La conversión bioquímica se da cuando las moléculas más grandes se rompen en moléculas más simples gracias a la acción de bacterias o enzimas. Por el contraste, la conversión termoquímica requiere una fuente de energía externa para romper las moléculas más grandes en moléculas más pequeñas (Basu, 2010).

1. Conversión bioquímica de la biomasa

Las tres principales rutas por medio de las cuales puede ocurrir la conversión bioquímica de la biomasa son las siguientes:

- Digestión (anaeróbica y aeróbica).
- Fermentación.
- Hidrólisis enzimática o ácida.

(Basu, 2010)

Los productos principales de la digestión anaeróbica son el metano y el dióxido de carbono, además del residuo sólido. El microorganismo que lleva a cabo el proceso obtiene el oxígeno que necesita de la biomasa y no de fuentes externas. En el caso de la digestión aeróbica, la degradación de la biomasa se hace en un ambiente con presencia de oxígeno. En este caso, los microorganismos si consumen el oxígeno del ambiente (Basu, 2010).

En la fermentación, parte de la biomasa se convierte en azúcares empleando ácidos o enzimas. Los azúcares se convierten posteriormente en etanol u otros productos, dependiendo del microorganismo que se emplee. En la fermentación, el producto obtenido es líquido. Si hay lignina en la materia que se va a fermentar, esta no puede convertirse por medio de una fermentación, por lo que se trata como materia prima para combustión o para algún proceso de conversión termoquímica (Basu, 2010).

La hidrólisis está muy relacionada con la fermentación, puesto que para poder fermentar material compuesto de lignina y de celulosa, como la madera, es necesario realizar un pretratamiento que involucra la hidrólisis. Por medio de esta técnica, se rompen las moléculas de celulosa y hemicelulosa en azúcares fermentables (Basu, 2010).

2. Conversión termoquímica

Para la obtención de combustibles por medio de conversión termoquímica, se tienen tres rutas principales:

- Pirólisis
- Gasificación
- Licuefacción

(Basu, 2010)

Para que cada uno de los procesos mencionados anteriormente se den satisfactoriamente, es necesario controlar cuatro variables principales: temperatura, presión, catalizador y secado. A continuación se detalla los parámetros para cada proceso (Basu, 2010).

Cuadro 3: Parámetros necesarios para llevar cada una de los procesos de conversión termoquímica.

Proceso	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Catalizador	Secado
Licuefacción	250-330	5-20	Esencial	No requerido
Pirólisis	300-900	0.1-0.5	No requerido	Necesario
Gasificación	500-1300	>0.1	No requerido	Necesario

Fuente: (Basu, 2010) y (Bridgwater & Bridge, 1991)

La pirólisis implica la composición térmica de la materia en productos gaseosos, líquidos y sólidos. Cuando se lleva a cabo una pirólisis, los moléculas grandes de hidrocarburos se descomponen en hidrocarburos más simples. No es un proceso exotérmico y su aplicación se está extendiendo cada vez más para el tratamiento de desechos y la obtención de combustibles líquidos a partir de ellos (Basu, 2010).

La gasificación convierte la biomasa en gases útiles. Requiere un medio en el cual se da la reacción, que puede ser un gas o agua en estado supercrítico. Los medios gaseosos más utilizados son el aire, oxígeno, vapor o una mezcla de estos. Durante la gasificación se remueve el oxígeno de la biomasa, ya sea por deshidratación o descarboxilación. La gasificación se suele llevar a cabo en tres tipos de reactores: lechos fijos, lechos fluidizados y de flujo arrastrado (Basu, 2010).

La licuefacción de la biomasa se lleva a cabo principalmente por medio de un proceso hidrotérmico. Durante la licuefacción hidrotérmica, se convierte la biomasa en un líquido oleoso por medio del contacto de la biomasa con agua a temperaturas elevadas (300-350 °C) y altas presiones (12-20 MPa) por un determinado período de tiempo. Otro proceso por medio del cual se puede dar la licuefacción es el proceso del agua supercrítica, el cual permite realizar la licuefacción de la biomasa de forma directa (Basu, 2010).

D. Pirólisis

La pirólisis es el proceso de degradación térmica incompleta de la materia orgánica, que da como resultado carbón vegetal o char, líquido condensable o tar y productos gaseosos. En su definición más estricta, la pirólisis se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. La primera materia prima que se utilizó para pirólisis fue la madera (Soltes & Elder, 2018). La pirólisis de materia orgánica es un proceso complejo y consiste en varias reacciones orgánicas simultáneas y sucesivas (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012). Los factores que afectan el proceso, además de la

composición de la biomasa en sí, son el tamaño de partícula, la temperatura máxima de operación, la tasa de calentamiento y el uso de catalizador. En general, cada uno de estos factores dependen, a su vez, de la naturaleza de la biomasa empleada (Bamboriya, Thakur, Parmar, Varma, & Hinge, 2019).

En general, tamaños muy pequeños partícula implican mayor formación de productos gaseosos, puesto que la temperatura de estas partículas favorece la formación de gases no condensables y volátiles de alto peso molecular. En el caso contrario, tamaños grandes de partícula producen grandes gradientes de temperatura, lo que implica una pobre transferencia de calor. Esto resulta en mayor formación de carbón vegetal (Bamboriya, Thakur, Parmar, Varma, & Hinge, 2019).

En el caso de la temperatura, el excederse de la temperatura óptima para formación de aceites trae como consecuencia un aumento en el rendimiento de gases no condensables. Esto se debe a que temperaturas más altas provocan reacciones secundarias que descomponen los bio-oils en gases. La tasa de calentamiento, por su parte, juega un papel sumamente importante en la formación de cada uno de los productos. La formación de carbón vegetal se favorece con tasas bajas de calentamiento, mientras que la obtención tanto de aceites como de gases se maximiza con altas tasas de calentamiento (Bamboriya, Thakur, Parmar, Varma, & Hinge, 2019).

Los catalizadores que se suelen emplear en pirólisis se clasifican en dos tipos: homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos se utilizan cuando solo se trabaja en una sola fase. Estos suelen ser ácidos de Lewis como el cloruro de aluminio. Por la facilidad de separación del catalizador con el producto, usualmente se prefieren los catalizadores heterogéneos, los cuales se trabajan en sistemas de más de una fase. Entre los más utilizados se encuentran las zeolitas, MCM-41, silica-alumina entre otros (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016).

La pirólisis puede subdividirse en cuatro tipos: pirólisis lenta, rápida y flash. Estas categorías se definen en base a la rapidez con la que se da el calentamiento de la biomasa, con respecto a la velocidad de reacción. También es posible llevar a cabo la pirólisis en un medio, donde este puede ser agua o hidrógeno. En estos casos, la pirólisis se puede clasificar en pirólisis hidratada o hidropirólisis. En algunas ocasiones la torrefacción también se considera como un tipo de pirólisis “más moderada” (Basu, 2010).

Cuadro 4: Parámetros comunes de operación para los distintos tipos de pirólisis de biomasa en un sistema continuo.

Tipo de pirólisis	Tiempo de residencia (s)	Tasa de calentamiento (K/s)	Tamaño de partícula (mm)	Temperatura (K)	Rendimiento de productos (%)		
					Aceites	Char	Gases
Lenta	450-550	0.1-1	5-50	550-950	30	35	35
Rápida	0.5-10	10-200	<1	850-1250	50	20	30
Flash	<0.5	>1000	<0.2	1050-1300	75	12	13

Fuente: (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012)

A pesar que se ha discutido principalmente la pirólisis de la biomasa, la cual ha sido ampliamente estudiada, debido al crecimiento en el consumo de polímeros, también se ha analizado la pirólisis como una alternativa para tratar estos desechos. Las rampas de temperatura que se emplean para la pirólisis de polímeros dependen de la temperatura a la que este se degrada (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016).

Cuadro 5: Distintos polímeros y sus respectivos parámetros de pirólisis.

Polímero	Rango de temperaturas (°C)	Temperatura óptima de operación (°C)
PET	350-520	427.7
HDPE	378-539	467
PVC	220-520	260-385
LDPE	360-550	550
PS	350-500	425

Fuente: (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016)

1. Pirólisis lenta

El producto principal de este tipo de pirólisis es el char. Esta es la forma más antigua que existe de hacer pirólisis. La biomasa se calienta lentamente, en ausencia de oxígeno, hasta temperaturas relativamente bajas (aproximadamente 400 °C), por períodos prolongados de tiempo (Basu, 2010).

Dependiendo del sistema que se utilice, se pueden tener tasas de calentamiento de 0.1-1 K/s (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012). Comúnmente, se emplean tasas de calentamiento entre los 5-7 K/min (Goyal, Seal, & Saxena, 2008).

2. Pirólisis rápida

Con este proceso se maximiza la producción de aceites combustibles. La biomasa se calienta tan rápidamente que alcanza la temperatura de pirólisis antes de que se descomponga. La temperatura máxima de operación óptima para la producción de aceites son los 650 °C, pero si el producto de interés es principalmente gaseoso, se alcanzan los 1000 °C. Otro parámetro que es sumamente importante tomar en cuenta es que el tiempo de residencia de la materia debe ser corto (Basu, 2010). El equipo que más se utiliza para llevar a cabo la pirólisis rápida es el reactor de lecho fluidizado (Goyal, Seal, & Saxena, 2008).

3. Pirólisis flash

La principal característica de la pirólisis flash es su bajo tiempo de reacción y de residencia. Para lograr esto, se tienen tasas de calentamiento sumamente altas (Basu, 2010). Las desventajas que se han observado con este proceso son las siguientes: baja estabilidad térmica del aceite, carácter corrosivo de este último, aumento de la viscosidad con el tiempo, alto contenido de álcalis y producción de agua en el aceite (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

4. Composición de los gases de pirólisis y del producto sólido (char)

Los gases que se obtienen a partir de la pirólisis de biomasa se componen principalmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. Los otros componentes presentes son hidrógeno, propano, propileno, butano, buteno, etano, entre otros (Goyal, Seal, & Saxena, 2008).

En cuanto al producto sólido, el carbón vegetal (o char), los únicos constituyentes que presenta son carbono elemental, hidrógeno y especies inorgánicas (Goyal, Seal, & Saxena, 2008).

5. Composición de los aceites combustibles de pirólisis (tar)

Estos aceites pueden contener varias especies tanto orgánicas como inorgánicas. Cuando se somete la biomasa a un proceso de pirólisis, los compuestos que habitualmente se observan en los aceites combustibles obtenidos son los siguientes:

- Ácidos: fórmico, acético, propanoico, hexanoico y benzoico.
- Ésteres: metil formiato, metil propionato, butirolactona, metil n-butirato y velerolactona.
- Alcoholes: metanol, etanol, 2-propen-1-ol e isobutanol.
- Cetonas: acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 2-ciclopentanona, acetilpropionil, 2-hexanona y ciclo-hexanona.
- Aldehídos: formaldehído, acetaldehído, 2-butenal, pentanal y glioxal.
- Fenoles: fenol y fenoles sustituidos con grupos metilo.
- Alquenos: 2-metil propeno, dimetilciclopenteno y alfa pineno.
- Aromáticos: benceno, tolueno, xilenos, naftalenos, fenantrenos, fluoroantrenos y crisenos.
- Compuestos nitrogenados: amoníaco, metilamina, piridina y metilpiridina.
- Furanos: furano, 2-metil furano, 2-furanona, furfural y alcohol furfurílico.
- Guaicols: 2-metoxi fenol, 4-metil guaicol, etil guaicol y eugenol.
- Siringols: metil siringol, 4-etil siringol y propil siringol.
- Azúcares: levoglucosano, glucosa, fructosa, D-xilosa y D-arabinosa.
- Otros compuestos oxigenados: hidroxiacetaldehído, hidroxiacetona, dimetil acetal, acetal y metil ciclopentanona.

(Goyal, Seal, & Saxena, 2008)

Los compuestos inorgánicos que se encuentran en los aceites combustibles resultan ya sea de iones asociados a ácidos orgánicos, a contra iones y a compuestos enzimáticos. Entre los iones inorgánicos que se pueden encontrar están los siguientes: calcio, silicio, potasio, hierro, aluminio, sodio, azufre, fósforo, magnesio, níquel, cromo, zinc, litio, titanio, manganeso, lantánido, bario, vanadio y cloro (Goyal, Seal, & Saxena, 2008).

E. Mecanismos de reacción

El mecanismo de reacción de la pirólisis de biomasa aún no está bien definido ni claro. Esto se debe a que se dan diversas reacciones al mismo tiempo. Otra razón por la que no se tiene un mecanismo específico es que el material inorgánico contenido en la biomasa sirve como catalizador para varias reacciones que se dan durante la degradación térmica. Para describir entonces, la manera en que se da el proceso químico de la pirólisis, se han explicado diversas reacciones según la temperatura a la que se somete la biomasa. Estos mecanismos se basan en la degradación de la celulosa, material principal con el que se trabaja durante la pirólisis de biomasa.

1. Temperaturas menores a 250 °C

La celulosa amorfa produce menos carbonizado y más material volátil, debido a los procesos a sus proceso de deshidratación. En el caso de la celulosa cristalina, si se evitan las reacciones secundarias, se da la formación de levoglucosano (1-6-anhidro-β-glucopiranososa). La formación de este producto y la pérdida de masa en la zona cristalina implica una mayor energía de activación que la degradación de la zona amorfa (Gómez, Klose, & Rincón, 2008).

Químicamente, lo anterior se da debido a que a estas temperaturas, se da una despolimerización, la cual ocurre debido a la escisión de enlaces al azar dentro del polímero. A esto último también se le conoce como disminución en el grado de polimerización. La ruptura de los enlaces ocurre en los puntos de mayor esfuerzo en el polímero, que en el caso de la celulosa es en la frontera entre las regiones cristalinas y amorfas. Debido a la despolimerización, se da la formación de radicales libres (Gómez, Klose, & Rincón, 2008).

Los principales productos de los procesos térmicos que se dan a estas temperaturas son la formación de grupos carbonilo y carboxilo, así como la producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

2. Temperaturas entre 350 y 450 °C

La degradación del material se da con mayor rapidez que en la etapa anterior. Se comienza a generar carbón vegetal, materia volátil condensable y gases: metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En esta etapa, se da principalmente la ruptura de enlaces glicosídicos. Los mecanismos de ruptura de los enlaces son dos: por una parte, se puede dar la formación radicales libres por homólisis y por otro lado, se puede dar la formación de carbocationes por heterólisis. Los productos principales que se obtienen son levoglucosano, glicolaldehído y oligosacáridos (Gómez, Klose, & Rincón, 2008).

3. Temperaturas arriba de 450 °C

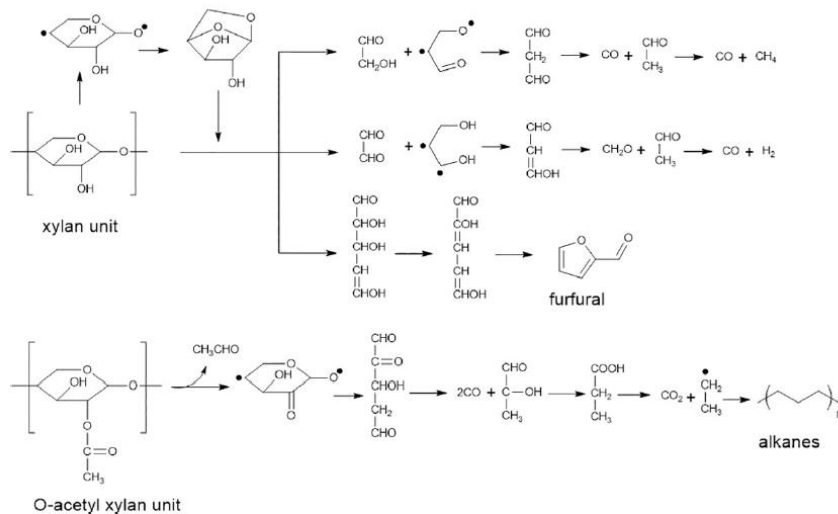
Se da la fragmentación de los anillos de las azúcares de la celulosa. Además, también se da la deshidratación de grupos alcohol que conforman la azúcares y como resultado de esto, se produce agua. Además, del agua producida, se obtienen monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno, metano, etano y etileno (Gómez, Klose, & Rincón, 2008). En el producto líquido se obtienen compuestos

con grupos carbonilo como el glyoxal y la acroleína (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

4. Mecanismos de repolimerización y condensación

Como se ha expuesto anteriormente, la degradación de los polisacáridos da lugar a la formación de compuestos oxigenados. Sin embargo, (Khuenkaeo, Phromphithak, Onsree, Naqvi, & Tippayawong, 2021) mostraron en su trabajo que, al realizar pirólisis rápida de tabaco, obtuvieron bio-oils con cierto contenido de alcanos de cadena larga. Los análisis de cromatografía de gases con espectrómetro de masas acoplado señalan la presencia de alcanos de hasta 27 carbonos. También se observó la presencia de alcanos de cadena larga en los análisis de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) que se practicaron en este estudio. Los autores propusieron los siguientes mecanismos para explicar la formación de estos alcanos, durante el enfriamiento de los volátiles, a partir de los monómeros obtenidos de la degradación de la hemicelulosa.

Figura 2. Mecanismos de reacción para la formación de alcanos de cadena larga.



Fuente: (Khuenkaeo, Phromphithak, Onsree, Naqvi, & Tippayawong, 2021)

F. Modelos cinéticos de reacción para pirólisis

La pirólisis de biomasa es un tipo de reacción en estado sólido. Como tal, se puede modelar de forma diferencial, en función del cambio de la conversión con respecto a la temperatura, con la ecuación genérica para una reacción de este tipo (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Para ello, se define la conversión en función de la masa alimentada, la masa instantánea y la masa final de sólido (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Ecuación 1. Conversión de sustrato en una reacción de estado sólido.

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f}$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

Donde w_0 representa la masa inicial del sustrato, que en este caso es la biomasa; w , la masa de sustrato en cualquier instante t , y w_f , la masa de sólido final, la cual es no reactiva (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Habiendo definido la conversión, se puede definir el modelo cinético como se muestra a continuación.

Ecuación 2. Modelo cinético general de una reacción en estado sólido.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

El uso de modelos del tipo de orden de reacción está prácticamente omnipresente en los estudios cinéticos de pirólisis. Esto es debido a simplicidad y la obtención de resultados bastante próximos al comportamiento real. Por otra parte, estos modelos poseen semejanza a aquellos utilizados en reacciones homogéneas en un medio líquido o gaseoso, lo cual facilita su comprensión. Sin embargo, estos no son los únicos modelos existentes para describir los procesos de pirólisis. También cabe resaltar que los procesos de pirólisis no se dan en condiciones isotérmicas, lo que implica que se debe modificar la constante de reacción en función de la temperatura (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Cuadro 6. Expresiones para los mecanismos de reacción más comunes en reacciones de estado sólido.

Modelo de reacción	$f(\alpha) = (1/k)(d\alpha/dt)$	$g(\alpha) = kt$
Modelos de orden de reacción		
Orden cero	$(1 - \alpha)^0$	α
Primer orden	$(1 - \alpha)^1$	$-\ln(1 - \alpha)$
Orden n	$(1 - \alpha)^n$	$(n - 1)^{-1}(1 - \alpha)^{(1-n)}$
Nucleación		
Ley de potencia	$n(\alpha)^{(1-1/n)*}$	α^{n**}
Ley exponencial	$\ln \alpha$	α
Avrami-Erofeev (AE)	$n(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{(1-1/n)***}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} ***$
Prout-Tompkins (PT)	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha(1 - \alpha)^{-1}] + C$
Por difusión		
1 dimensión	$1/2\alpha$	α^2
2 dimensiones	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
3 dimensiones (Jandler)	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
3 dimensiones (Ginstling-Brounshtein)	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Contracción en geometría		
Contracción en área	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contracción en volumen	$(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$

Fuente: (White, Catallo, & Legendre, 2011)

Notas: * $n = \frac{2}{3}, 1, 2, 3$ y 4 ; ** $n = \frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ y $\frac{1}{4}$ *** $n = 1, 2, 3$ y 4

1. Ley de Arrhenius

Para prácticamente todas las reacciones, se ha encontrado que la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura, se puede representar con la ley de Arrhenius (Levenspiel, 2016).

Ecuación 3. Ley de Arrhenius.

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

(Levenspiel, 2016)

En esta ecuación, A representa el factor pre-exponencial o factor de frecuencia; E , la energía de activación de la reacción; R , la constante universal de los gases ideales y T , la temperatura. Cabe destacar que, en realidad, el factor de frecuencia también se ve afectado por la temperatura; sin embargo, el término exponencial es mucho más susceptible a los cambios de temperatura, por lo que el efecto de un cambio es más notorio en esta parte de la ecuación que en el factor pre-exponencial (Levenspiel, 2016).

Al sustituir la Ecuación 3 en la Ecuación 2, se obtiene el modelo cinético general, contemplando el efecto de la temperatura.

Ecuación 4. Modelo cinético general habiendo sustituido la ley de Arrhenius por la constante de reacción.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha)$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

2. Expresión de la cinética de reacción en función de la temperatura.

Para sistemas no isotérmicos, se puede representar la tasa de reacción en función de la temperatura. Si se tiene una tasa de calentamiento lineal, representada por β , los diferenciales se pueden expresar de la forma que se muestra a continuación (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Ecuación 5. Diferencial de conversión con respecto a la temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT}$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

Siendo $\frac{dt}{dT}$ el inverso de la tasa de calentamiento β . Por lo tanto, sustituyendo la Ecuación 5 en la Ecuación 4, se puede obtener el modelo cinético en función de la temperatura, teniendo una tasa de calentamiento lineal (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Ecuación 6. Modelo cinético general, con respecto a la temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} f(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha)$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

Sin embargo, cuando la tasa de calentamiento no es lineal, no es posible expresar el modelo cinético en términos de β . Por lo tanto, resulta más útil en esos casos, expresar la cinética como se muestra en la Ecuación 4, pero modelando la temperatura como una función de la misma con respecto al tiempo (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Ecuación 7. Modelo cinético para una tasa de calentamiento no lineal.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E}{RT(t)}} f(\alpha)$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

3. Método de Friedman

Es uno de los métodos para análisis de los modelos del tipo de isoconversión. Este es un método del tipo diferencial. Este se basa en la linealización del modelo cinético por medio de la aplicación de logaritmos naturales.

Ecuación 8. Linealización del modelo cinético para aplicación del método de Friedman.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT}$$

Este método asume que la función $f(\alpha)$ permanece constante (White, Catallo, & Legendre, 2011).

4. Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Este es un método del tipo integral y asume que la energía de activación permanece constante durante toda la reacción. Si en la ecuación anterior se eliminan los logaritmos, se separan variables y se procede a integrar, se obtiene la expresión para $g(\alpha)$ (White, Catallo, & Legendre, 2011).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} e^{\frac{-E}{RT}} dT$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

En donde T_α es igual a la temperatura alcanzada cuando se obtiene la conversión α . Si el término $\frac{-E}{RT}$ se sustituye por x , entonces se obtiene la integral a continuación.

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_{\alpha}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{AE}{\beta R} p(x)$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

La integral de temperatura no tiene una solución analítica exacta en una forma cerrada, en realidad, pero se puede aproximar con la ecuación de Doyle. De esta manera, se obtiene que la tasa de calentamiento se puede expresar en función los parámetros cinéticos, la constante R , la temperatura y $g(\alpha)$.

Ecuación 9. Modelo cinético según el método FWO.

$$\log \beta = \log \left(A \frac{E}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

(White, Catallo, & Legendre, 2011)

En este método, el graficar $\log \beta$ vs $\frac{1}{T}$, para diferentes tasas de calentamiento, produce líneas paralelas para un grado de conversión fijo. Con cada una de ellas, se pueden calcular los parámetros cinéticos, es decir, el factor de frecuencia y la energía de activación según el grado de conversión (White, Catallo, & Legendre, 2011).

5. Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Es otro método del tipo integral y es parecido al método FWO, con la diferencia que se emplea una aproximación de Doyle diferente (White, Catallo, & Legendre, 2011).

Ecuación 10. Linealización según el método KAS.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = -\frac{E}{RT_m} - \ln \left[\frac{E}{AR} \int_0^{\alpha} \frac{d\theta}{f(\alpha)} \right]$$

En donde T_m es la temperatura a la tasa máxima de reacción (White, Catallo, & Legendre, 2011).

6. Efecto de la transferencia de masa y de calor en la cinética de reacción

La cinética de la pirólisis de biomasa, así como su rendimiento, se ven influenciados por las limitaciones en la transferencia de masa y de calor tanto dentro de las partículas sólidas como del entorno hacia el sólido. Se han explorado modelos en donde la cinética depende de la conductividad

térmica del bio-char. También se han estudiado modelos que utilizan números adimensionales para determinar si las reacciones de pirólisis eran gobernadas por cinética de reacción o por transferencia de calor. También se han evaluado modelos que incorporan efectos tanto de transferencia de calor como de masa (White, Catallo, & Legendre, 2011).

A pesar de los esfuerzos por incorporar los efectos de los fenómenos de transporte mencionados, la aplicación industrial de estos modelos es improbable, debido a su complejidad a las condiciones que experimentan las partículas en el reactor. El ambiente en el que se encuentra la partícula dentro del reactor no sigue ningún comportamiento estándar o esperado. Es más, las condiciones que experimente la partícula “P” son radicalmente diferentes a las condiciones a las que esté sometida la partícula “L” aunque estas sean adyacentes (White, Catallo, & Legendre, 2011).

La realidad es que en procesos de descomposición térmica existen diversos factores que pueden influenciar la tasa de reacción y que los modelos los omiten en realidad: impurezas, defectos de red, fundición del material, sinterización, enlaces débiles, estrés mecánico, efectos catalíticos propiciados por reacciones con el material del reactor (White, Catallo, & Legendre, 2011).

7. Parámetros cinéticos para algunos materiales obtenidos por análisis de termogravimetría

Los parámetros cinéticos para los modelos descritos anteriormente dependen de las condiciones en las que se da la reacción, así como el material empleado. Ya se han realizado diversos análisis para la determinación tanto del factor de frecuencia como de la energía de activación, sin embargo, en su mayoría se han realizado únicamente por medio de análisis termogravimétrico. No existe mucha literatura donde se tenga información de parámetros cinéticos obtenidos a partir del análisis en reactores. A continuación se muestran los parámetros para algunos tipos de biomasa.

Cuadro 7. Parámetros cinéticos para algunos biomateriales.

Biomasa	Factor de frecuencia A (s^{-1})	Energía de activación E ($\frac{kJ}{mol}$)
Paja de trigo	9.05E+08	98.61
Semillas de aceitunas	1.36E+07	99.02
Cascarilla de arroz	1.01E+08	112.20
Madera de pino	4.73E+06	91.71
Bamboo	4.04E+07	103.70
Madera	2.70E+06	105.50

Fuente: (Sunphorka, Chalermisinsuwan, & Piumsomboon, 2017)

G. Sistemas de pirólisis

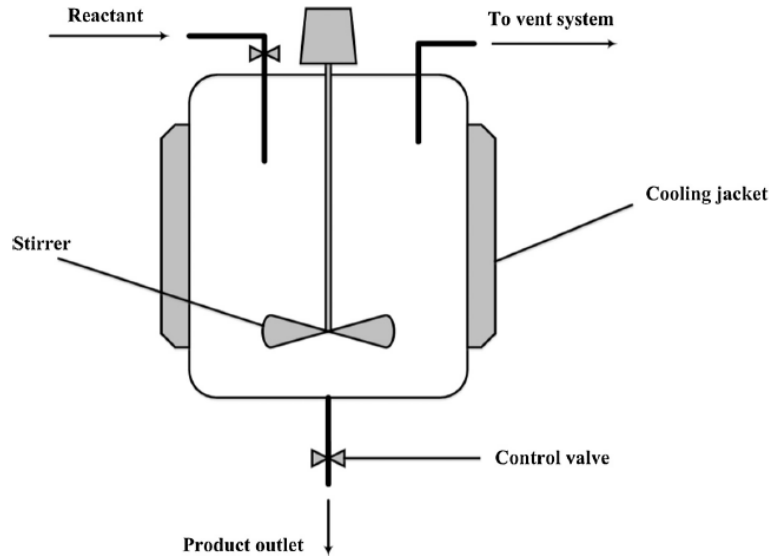
1. Reactor batch y reactor semicontinuos

Los reactores batch son sistemas cerrados en donde no se tiene una alimentación de materia prima ni una salida de producto durante la operación del equipo. Una de las ventajas que se tiene al emplear este tipo de sistemas es que se pueden lograr altos rendimientos si los reactivos se dejan dentro del sistema por períodos prolongados de tiempo. Sin embargo, una de sus grandes desventajas es la variabilidad que se obtiene en cuanto a las características del producto entre un lote y otro.

Por otro lado, los sistemas semi-batch permiten la alimentación de reactivo y la remoción de producto, sin que ello implique un flujo continuo de entrada o de salida. Es decir, el volumen dentro del reactor no se mantiene constante. El hecho de poder añadir reactivos con el tiempo es una de las ventajas de este sistema, puesto que permite mejorar los rendimientos. La desventaja es que es un sistema costoso, al igual que el reactor batch, por lo que resulta más conveniente a escala más pequeñas.

Los sistemas batch y semibatch se utilizan para la investigación de pirólisis puesto que permiten controlar fácilmente los parámetros de operación, además que suelen tener diseños más simples que los sistemas continuos (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016).

Figura 3. Esquema de un reactor batch empleado para pirólisis.



Fuente: (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016)

2. Reactor de lecho fijo

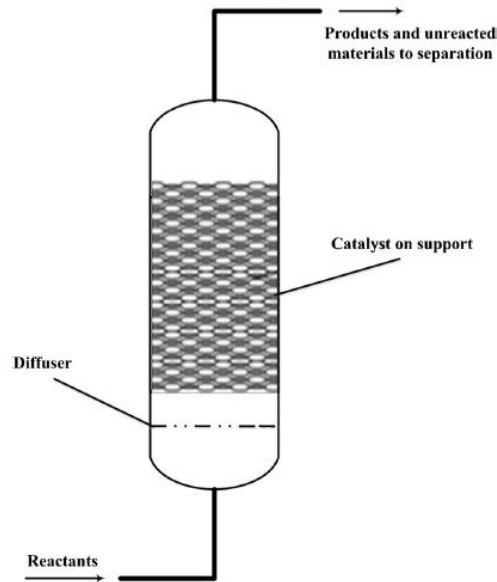
En este tipo de reactores, el catalizador se encuentra usualmente paletizado y empacado en una cama estática. Usualmente, no es difícil de diseñar pero es importante tomar en cuenta el tamaño irregular de partícula y también la forma de estas, que puede causar problemas durante la alimentación del reactor. Por otra parte, el área de superficie del catalizador disponible para que se dé la reacción está limitada. Es por ello que, en muchas ocasiones, este equipo se utiliza como reactor secundario de pirólisis, dado que el producto primario de pirólisis se alimenta con mayor facilidad que la materia prima sin transformar (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016).

Otro aspecto importante sobre este tipo de reactores es que cuentan con una baja tasa de calentamiento, por lo que cuando se tienen alimentaciones grandes, la temperatura no es uniforme en la muestra y la alimentación se descompone a distintas temperaturas de forma simultánea (Chen, Yin, Wang, & He, 2014).

El equipo cuenta con sistema de enfriamiento con refrigerante gaseoso y un sistema de limpieza. La tecnología de este reactor es simple, confiable y se ha comprobado que los resultados obtenidos son consistentes. En este tipo de reactor, los sólidos se mueven hacia la parte inferior de la torre y entran en contacto en contracorriente con el producto gaseoso. El reactor suele estar hecho de ladrillo refractario, acero o concreto, con una unidad de alimentación, una unidad de remoción de

cenizas y una salida de gas. Este tipo de reactores se emplean para operaciones a pequeña escala (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

Figura 4. Esquema de reactor de lecho fijo empleado para pirólisis.



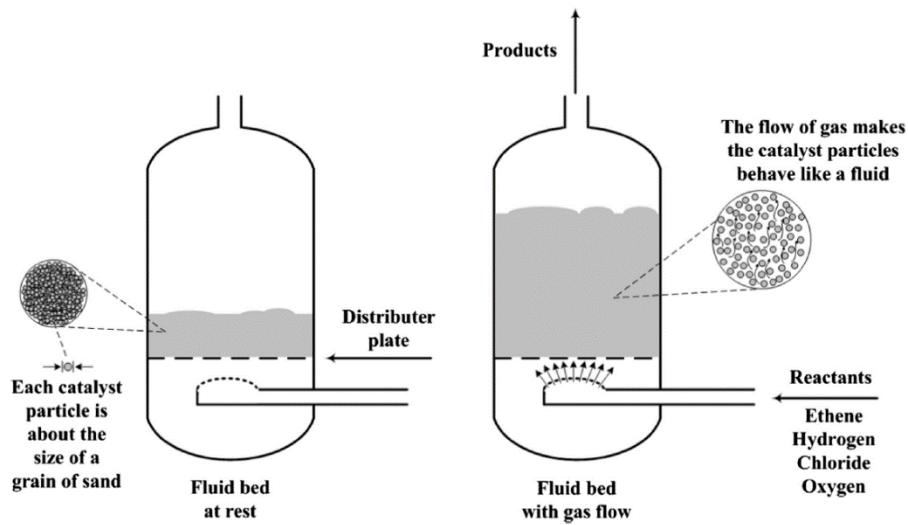
Fuente: (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016)

3. Reactor de lecho fluidizado

En estos reactores, los catalizadores se acomodan en un plato de distribución. Luego, se hace pasar un gas acarreador que fluidiza el catalizador. Esto permite mejorar el contacto entre las especies que reaccionan y el catalizador, al aumentar el área de la superficie de contacto. Estas condiciones permiten reducir la variabilidad de las condiciones de proceso y una buena transferencia de calor. Debido a sus costos de operación, dado que es un sistema continuo, es una de las mejores opciones para utilizarse en una planta piloto. Es la opción preferida para investigar pirólisis de plásticos con catalizadores (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016).

Consiste en una mezcla de sólido y fluido que se comporta como este último. Esto se logra por medio de la introducción de un fluido presurizado a través del sólido particulado. Este tipo de reactores es el que más se emplea para llevar a cabo pirólisis rápida puesto que proveen una transferencia de calor rápida, buen control de la reacción de pirólisis y del tiempo de residencia del vapor, grandes áreas de superficie que maximizan el contacto entre el fluido y el sólido y buen sistema de transporte de calor (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

Figura 5. Diagrama de un reactor de lecho fluidizado empleado en pirólisis.



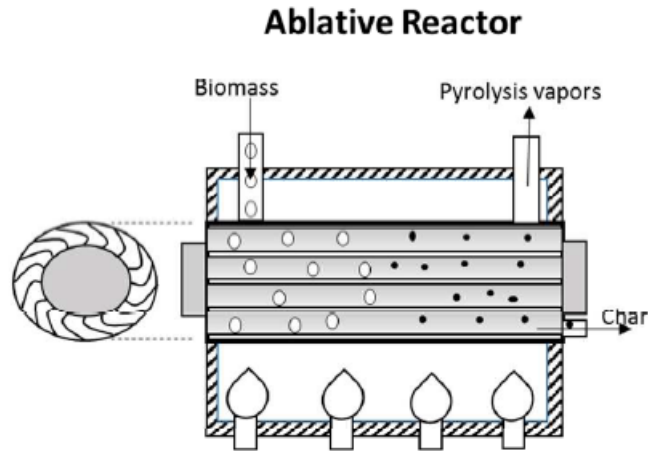
Fuente: (Anuar, Abnisa, Wan, & Aroua, 2016)

4. Reactor ablativo

Se diferencia del reactor de lecho fluidizado en el sentido de que la transferencia de calor se da por medio de una capa de fluido derretido en las paredes del reactor y la ausencia de gas como medio de fluidización. Se presiona la biomasa contra las paredes del reactor por medios mecánicos. El material en contacto con la pared prácticamente se derrite y se remueve. El aceite residual se evapora como vapor de pirólisis. En estos reactores, el material no debe tener tamaños de partícula tan pequeños y permite tamaños de partícula de hasta 20 mm (Jahirul, Rasul, Chowdhury, & Ashwath, 2012).

Una de las ventajas de estos sistemas es que pueden procesar grandes cantidades de biomasa en poco volumen, lo que los hace compactos. La tasa de reacción en estos sistemas es proporcional a la fuerza ejercida sobre la biomasa que está en contacto con las paredes del reactor y la superficie disponible para la transferencia de calor (García, y otros, 2017).

Figura 6. Diagrama de un reactor ablativo utilizado en pirólisis.



Fuente: (García, y otros, 2017)

H. Materiales para el diseño y construcción de reactores de pirólisis

1. Cerámicas refractarias

Las cerámicas refractarias son aquellas que tienen capacidad para soportar altas temperaturas sin fundirse o descomponerse, además de permanecer no reactivas e inertes a estos ambientes severos. Por otra parte, tienen la capacidad de actuar como aislantes térmicos. El desempeño de este material depende enormemente de su composición. Por esta razón, existen varias clasificaciones para los materiales refractarios. Los ingredientes principales de estos materiales, en cuanto a granulometría, consisten en partículas grandes y finas. Al entrar en contacto con fuego, los finos forman una fase de adhesión que es la responsable de aumentar la resistencia del ladrillo. Esta fase puede ser acristalada o vitrificada. Cabe mencionar que la temperatura de servicio del material es menor a la temperatura a la que fue horneada (Callister & Rethwisch, 2014).

La porosidad es una variable microestructural que se debe controlar para producir un ladrillo refractario adecuado. Resistencia mecánica, capacidad de carga y resistencia a los materiales corrosivos son propiedades que aumentan al reducir la porosidad. Por el contrario, la capacidad de aislar calor y la resistencia a shock térmico disminuyen con la porosidad. Por esta razón, la porosidad óptima depende de las condiciones de servicio (Callister & Rethwisch, 2014).

La presentación más común para las cerámicas refractarias es el ladrillo, sin embargo se pueden comercializar de diversas formas. Entre sus aplicaciones más comunes están el refinado de metales,

manufactura de vidrio, tratamientos de calor para metales y en la generación de energía (Callister & Rethwisch, 2014).

A continuación se exponen los materiales refractarios más comunes, así como su composición, y su porosidad.

Cuadro 8: Composición y porosidad aparente de los cinco materiales refractarios más comunes.

Tipo de material	Composición (% g/g)							Porosidad aparente (%)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	
Arcilla refractaria	25-45	70-50	0-1		0-1	0-1	1-2	10-25
Arcilla refractaria con alto contenido de alúmina	90-50	10-45	0-1		0-1	0-1	1-4	18-25
Sílice	0.2	96.3	0.6			2.2		25
Periclasa	1.0	3.0	90.0	0.3	3.0	2.5		22
Periclasa con mineral de cromo	9.0	5.0	73.0	8.2	2.0	2.2		21

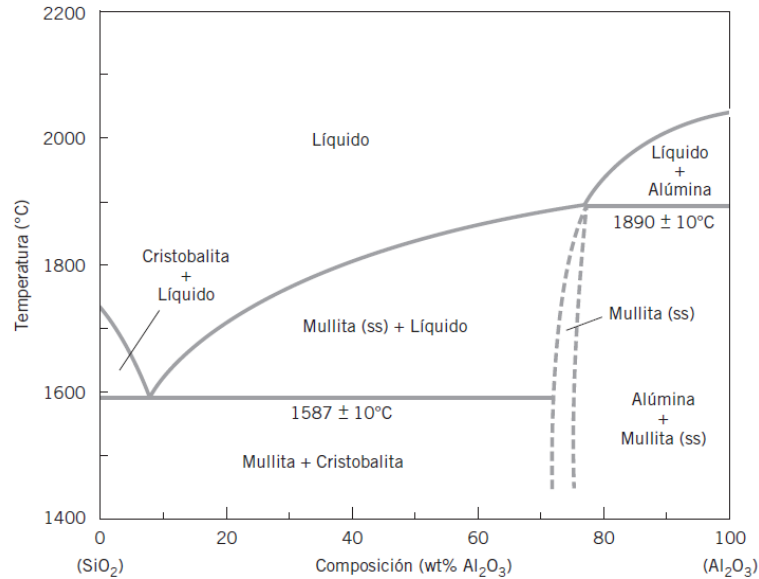
Fuente: (Callister & Rethwisch, 2014)

El material principal que se emplea es la arcilla refractaria. Con la composición de aluminio que esta presenta, la temperatura máxima que se puede alcanzar sin la formación de fase acuosa es de 1587 °C. Durante la operación, la formación de una pequeña fase acuosa se permite sin comprometer las características mecánicas del material (Callister & Rethwisch, 2014).

En la Figura 5 se observa el diagrama de fases entre el óxido de silicio (IV) y el óxido de aluminio, en donde se aprecia que debajo de los 1587 °C las fases en equilibrio son la mullita y la sílice (cristalobalita) en estado sólido. Arriba de estas temperaturas, se obtienen mezclas cristalobalita + líquido o mullita + líquido. Cuando se emplea arcilla refractaria con alto contenido de alúmina, se pueden alcanzar temperaturas mayores, siempre y cuando el contenido de aluminio sea mayor al 71%. La temperatura máxima que se puede obtener con este sistema es de 1890 °C para mantener el estado sólido. Se pueden alcanzar los 2000 °C con contenidos de alúmina mayores al 78% y permitiendo la formación de una pequeña cantidad de líquido (Callister & Rethwisch, 2014).

Los ladrillos de arcilla refractaria se usan principalmente en la construcción de hornos para confinar atmósferas calientes y para aislar térmicamente equipos. Para este tipo de ladrillos la resistencia mecánica no es una consideración primordial, puesto que no se requiere que soporten cargas estructurales usualmente. A pesar de ello, se debe tener un control sobre la estabilidad del producto terminado (Callister & Rethwisch, 2014).

Figura 7. Diagrama de fases para el sistema sílice-aluminio. "SS" denota solución sólida.

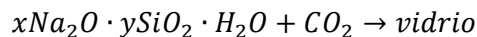


Fuente: (Newell, 2010)

2. Cemento, concreto y mortero refractario

Hay ciertos materiales cerámicos que se unen mediante un aglutinante sin necesidad de quemado o sinterizado. El proceso por el cual se da esta unión es conocido como cementación. Una reacción química convierte una resina líquida en un sólido que une las partículas. Los cementos se pueden clasificar en hidráulicos y no hidráulicos. Los primeros fraguan y se endurecen en presencia de agua, mientras que los segundos no, sino que necesitan aire para su endurecimiento. En el caso del silicato de sodio, la introducción del dióxido de carbono gaseoso actúa como catalizador para deshidratar la solución de silicato de sodio, formando un material vítreo (Askeland & Wright, 2017).

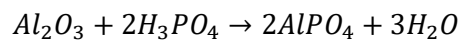
En general, el proceso se describe de la siguiente forma:



El silicato de sodio se mezcla con granos de arena de sílice a manera que el silicato líquido los recubre. Gracias a este recubrimiento se forman puentes entre los granos. La introducción de dióxido de carbono convierte estos puentes en un sólido, uniendo los granos de arena (Askeland & Wright, 2017).

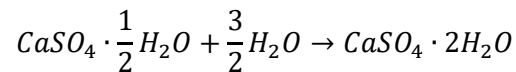
Otro tipo de cemento que se puede producir se fabrican a partir de soluciones de polvo fino de alúmina, las cuales se catalizan con ácido fosfórico para producir un cemento de fosfato de aluminio.

Esta reacción química está dada por:



Cuando se unen partículas de alúmina con el cemento de fosfato de aluminio, se producen cementos refractarios capaces de operar a temperaturas de hasta 1650 °C. (Askeland & Wright, 2017)

El último material que produce cemento es el yeso, el cual reacciona con agua para cementar:



Cuando la lechada líquida reacciona, crecen cristales sólidos de entrelazamiento de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) con poros muy pequeños entre los cristales. Una mayor cantidad de agua en la lechada original proporciona más porosidad, aunque reduce también la resistencia final del yeso (Askeland & Wright, 2017).

Las reacciones de cementación se aplican en la producción de concreto, siendo el más conocido el tipo Portland. El concreto en sí es un material compuesto de partículas separadas en el cual tanto los agregados como la matriz son materiales cerámicos. Por otra parte, el mortero se hace mezclando cemento, agua, aire y un agregado fino. Generalmente se emplea mortero para unir ladrillos y cuando se trabaja con ladrillos refractarios, se utilizan morteros con contenidos de cemento refractario y de escorias de minerales procedentes de operaciones siderúrgicas, lo que le permite tener un mejor aislamiento térmico (Askeland & Wright, 2017).

3. Acero inoxidable

Los aceros inoxidables se seleccionan debido a su excelente resistencia a la corrosión. Todos los aceros verdaderamente inoxidables contienen un mínimo de alrededor del 11% de cromo, lo cual permite que se forme una capa delgada y protectora de óxido de cromo cuando el acero se expone al oxígeno. El cromo es lo que hace inoxidables a este tipos de aceros y es además un elemento estabilizador de ferrita (Askeland & Wright, 2017). Se puede mejorar la resistencia a la corrosión del material con la adición de níquel o molibdeno (Callister & Rethwisch, 2014).

Para delinear las propiedades de este material primero es importante diferenciar los cuatro tipos de acero inoxidable que existen: aceros inoxidables ferríticos, aceros inoxidables martensíticos, aceros inoxidables austeníticos y aceros inoxidables endurecidos por precipitación.

Cuadro 9: Composición, propiedades mecánicas y propiedades térmicas de algunos tipos de aceros inoxidables.

Material	Composición (% g/g)				Resistencia a la tensión (MPa)	Resistencia a la fluencia (MPa)	Temperatura máxima (°C)
	C	Cr	Ni	Otros			
Austenítico							
304	0.08	19	10	-	517	207	925
309	0.08	22	12	2.0 Mn*	515	205	1150
310	0.08	24	19	2.0 Mn*	515	205	1095
316	0.08	17	12	2.5 Mo**	517	207	925
Ferrítico							
430	0.12	17			448	207	815
442	0.12	20			517	275	980
Martensítico							
416	0.15	13		0.6 Mo**	1240	965	675
440C	1.10	17		0.7 Mo**	1965	1895	760
Endurecimiento por precipitación							
17-4	0.07	17	4	0.4 Nb***	1310	1170	
17-7	0.09	17	7	1.0 Al ****	1655	1585	

Fuente: (Askeland & Wright, 2017), (American Iron and Steel Institute, 2020) y (American Society for Testing and Materials (ASTM), 2011)

Notas: *Manganeso, **Molibdeno, ***Niobo y ****Aluminio.

Cabe mencionar que para los aceros austeníticos, entre los 480-860 °C se da una precipitación de carburo de cromo (II) a lo largo de los límites de los granos en vez de hacerlo adentro de estos. Esto provoca un agotamiento de cromo en el interior de los granos y expone al acero inoxidable a la corrosión. Para evitar esta situación, se recomienda evitar estas temperaturas de operación en los aceros 304 y 316. Para poder emplear estos aceros, es recomendable utilizar sus variantes L o H, o bien, emplear los aceros 309 o 310 (Askeland & Wright, 2017).

4. Acero de bajo contenido de carbono

Son los aceros que más se producen. También se les conoce como hierros negros. Generalmente estos materiales tienen contenidos de carbono menores al 0.25% (g/g). Se fortalecen por medio de tratamientos en frío, puesto que no responden a tratamientos térmicos que tienen como objetivo formar martensita. Las microestructuras de este material consisten en ferrita y perlita, lo que provoca que estas aleaciones sean relativamente suaves y débiles, pero muy dúctiles y tenaces (Callister & Rethwisch, 2014).

En ocasiones, para aumentar la dureza de estos aceros se les agregan otros elementos tales como cobre, vanadio, níquel o molibdeno en proporciones de hasta el 10% (g/g). Además de aumentar la dureza de estas aleaciones, la adición de estos elementos produce que el material sea resistente a la corrosión, sean dúctiles, formables y maquinables (Callister & Rethwisch, 2014).

Cuadro 10: Características comunes de los aceros de bajo contenido de carbono.

Designación AISI/SAE o ASTM	Composición % (g/g)		
	C	Mn	Otros
Aceros simples de bajo contenido de carbono			
1010	0.10	0.45	
1020	0.20	0.45	
A36	0.29	1.00	0.20 Cu (min)
A516 Grade 70	0.31	1.00	0.25 Si
Aceros de bajo contenido de carbono fortalecidos			
A440	0.28	1.35	0.30 Si (max), 0.20 Cu (min)
A663 Grado E	0.22	1.35	0.30 Si, 0.08 V, 0.02 N, 0.03 Nb
A656 Grado 1	0.18	1.60	0.60 Si, 0.1 V, 0.20 Al, 0.015 N

Fuente: (Callister & Rethwisch, 2014)

Los aceros simples se pueden utilizar a temperaturas menores o iguales a las 425 °C en condiciones de bajo estrés mecánico. Para los aceros de carbono y molibdeno, las temperaturas pueden llegar hasta los 450 °C, dado que puede ocurrir grafitización. Este tipo de materiales contienen 0.50% (g/g) de molibdeno y 0.20% (g/g) de carbono (American Society for Metals, 1997).

Para lograr que los aceros al carbón soporten temperaturas aún mayores se emplean sistemas de cromo y molibdeno. Estos sistemas se dividen en tres clases: acero de cromo-molibdeno simple, acero de cromo-molibdeno-vanadio y aceros de cromo-molibdeno modificados (American Society for Metals, 1997).

Cuadro 11: Tipos de sistemas cromo y molibdeno, su composición y su temperatura máxima de servicio.

Tipo de sistemas cromo y molibdeno	Composición % (g/g)				Temperatura máxima (°C)
	Cr	Mo	V	Otros	
Cromo-molibdeno simple					
Tipo 1-0.5	1.0	0.5			510
Tipo 1.25-0.5	1.25	0.5			510
Tipo 2.25-1	2.25	1.0			580
Tipo 5-0.5	5.0	0.5			620
Tipo 7-0.5	7.0	0.5			650
Tipo 9-1	9.0	1.0			650
Cromo-molibdeno-vanadio	1.0	1.0	0.25		540
Aceros de cromo-molibdeno modificados	Contiene	Contiene	Puede contener	Puede contener niobio y boro.	455-600

Fuente: (American Society for Metals, 1997)

5. Hierro fundido o colado

El hierro fundido, también llamado hierro colado, es un tipo de aleación que incluye hierro, carbono y silicio. Los contenidos de carbono de estos materiales oscilan entre el 2% y 4%, mientras que el contenido de silicio oscila entre el 0.5% y 3% (Askeland & Wright, 2017).

Estos materiales se funden a temperaturas entre los 1150 °C y los 1300 °C, según la composición en carbono que tengan. Por otra parte, se da mayor formación de cementita por el alto contenido de carbono. Cabe destacar que la cementita es un compuesto metaestable, que suele disociarse en ferrita y grafito, por lo que el diagrama de fases más adecuado para representar el comportamiento del hierro colado es el del sistema hierro-carbono. La tendencia a formar grafito se puede regular no solo con la composición, sino también con la tasa de enfriamiento del material luego de fundirse. También se promueve la formación de grafito al tener concentraciones de sílice mayores al 1% (g/g). Los tipos de hierros fundidos más comunes son: gris, nodular, blanco, fundición maleable y el hierro fundido con grafito compactado (Askeland & Wright, 2017).

a. Hierro gris

Contiene pequeñas hojuelas de grafito interconectadas que producen resistencia y ductilidad bajas. Este es el hierro fundido que más se usa y recibe ese nombre por el color gris deslustrado de la superficie fracturada. El hierro gris contiene muchos conglomerados o celdas eutécticas, de hojuelas de grafito. El punto en el que las hojuelas están interconectadas es el núcleo de grafito. La inoculación ayuda a producir celdas eutécticas más pequeñas, lo cual mejora la resistencia. Los hierros grises están especificados por un número de clase 20 a 80. Un hierro gris clase 20 tiene una resistencia nominal a la tensión de 138 MPa. Se obtienen resistencias más altas cuando se reduce el equivalente de carbono, por aleación o por tratamiento térmico. Entre sus propiedades atractivas están la alta resistencia a la compresión, buena capacidad para ser un material maquinado, buena resistencia al deslizamiento, buena resistencia a la fatiga térmica, buena conductividad térmica y buen amortiguamiento de vibraciones (Askeland & Wright, 2017).

b. Hierro fundido nodular o dúctil

Contiene partículas esferoidales de grafito. El hierro dúctil se produce por tratamiento del hierro líquido con un carbono equivalente de cerca de 4.3% de magnesio, lo cual hace crecer el grafito de manera esferoidal durante la solidificación, en lugar de hacerlo durante el prolongado tratamiento térmico. Los pasos que se deben llevar a cabo para producir este hierro son: desulfuración, nodulación e inoculación. En comparación con el hierro gris, el hierro fundido dúctil tiene excelente

resistencia y ductilidad. Debido al mayor contenido de silicio en comparación con los hierros maleables, los hierros nodulares son más fuertes pero no tan tenaces (Askeland & Wright, 2017).

c. Hierro blanco

Es una aleación dura y quebradiza que contiene grandes cantidades de carburo de hierro (III). Una superficie blanca de este material aparece blanca, lo cual le da su nombre. Elementos como el cromo, níquel y molibdeno se agregan para que, además de los carburos de aleación formados durante la solidificación, se forme martensita durante el tratamiento térmico que se le da. Las características más destacables del material son su dureza y su resistencia al desgaste abrasivo (Askeland & Wright, 2017).

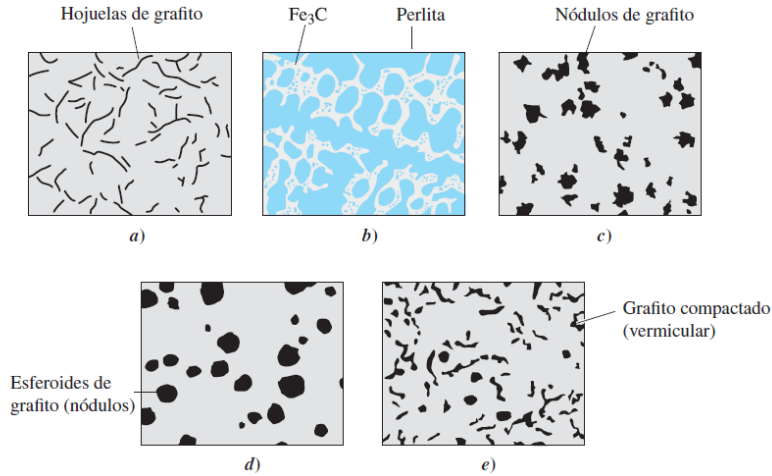
d. Fundición maleable

Esta se forma por el tratamiento térmico del hierro blanco, lo cual produce agrupamientos redondeados de grafito. Durante este proceso, se combina el hierro blanco no aleado con 2.5% de carbono y 1.5% de silicio. En el tratamiento térmico, se descompone la cementita formada durante la solidificación y se producen bloques, cuya forma redondeada permite una buena combinación de resistencia y ductilidad. El proceso se divide en dos etapas de grafitización. La fundición maleable tiene mejor ductilidad que las fundiciones de hierro grises o blancas. También presenta facilidad para ser maquinado (Askeland & Wright, 2017).

e. Hierro fundido con grafito compactado

Este material contiene grafito compactado pero interconectado, que también se produce durante la solidificación. La forma del grafito en esta aleación es intermedia entre escamas y esferas con barras redondas de grafito interconectadas al núcleo de la celda eutéctica. Para asegurar la compactación del grafito, a este material se le agrega una pequeña cantidad de titanio. Sus propiedades más importantes son: resistencia y ductilidad, mayores a la del hierro gris, así como buena conductividad térmica y amortiguamiento de vibraciones (Askeland & Wright, 2017).

Figura 8. Representaciones esquemáticas de las microestructuras de los cinco tipos principales de hierro fundido: a) hierro gris, b) hierro blanco, c) hierro maleable, d) hierro dúctil y e) hierro con grafito compactado.



Fuente: (Askeland & Wright, 2017)

I. Escala laboratorio, escala planta piloto y escala industrial

1. Escala laboratorio

Es la escala más pequeña que se tiene para el estudio de un proceso. Se consideran herramientas que se utilizan en el inicio del desarrollo de un proceso. Son útiles para comprender las variables que intervienen en el proceso. Generalmente se emplean reactores batch en este tipo de estudios. Por lo sistemas empleados, los investigadores únicamente cargan la muestra al reactor, lo cierran manualmente y luego llevan a cabo la experimentación a una presión, tiempo y tiempo de residencia específico. Los volúmenes para estos sistemas son de menos de 1000 mililitros (Edwards, 2012).

Uno de los retos más importantes que se presentan en los análisis a escala laboratorio de biocombustibles es la alimentación, puesto que se debe introducir el sólido a las condiciones reales de operación. Esto implica, en ocasiones, alimentar el reactor a altas presiones. Para solucionar este problema, se debe alimentar una muestra representativa de biomasa, lo que implica que no se debe introducir demasiado sólido al reactor y tampoco se debe introducir poco (Edwards, 2012).

2. Escala planta piloto

Las plantas piloto son una réplica a pequeña escala de lo que se espera que sea el proceso a nivel industrial. Estas réplicas pueden usar exactamente los mismos equipos, en pequeña escala, que se esperan utilizar a escala industrial o bien se pueden utilizar equipos con diferentes características que permitan el estudio del proceso, sin que tengan la configuración exacta de la planta final (Peters, Timmerhaus, & West, 2003) Entre los aspectos importantes de las plantas piloto es que estas

involucran la manufactura de una formulación experimental. Las plantas piloto se pueden clasificar en multipropósito o específicas, según la cantidad de procesos distintos que se pueden llevar a cabo en ellas. Los tamaños de reactores para estos sistemas se sitúan entre 1 a 100 litros (Edwards, 2012).

3. Escala industrial

Es el proceso final que se ejecuta para la producción masiva de un bien. Las plantas a escala industrial abarcan distintos sectores como: industria química, polímeros, alimentos, combustibles, etc. La premisa es que a esta escala, el proceso productivo debe producir una rentabilidad (Sinnott & Towler, 2008). Las plantas a escala industrial únicamente se desarrollan cuando la tecnología y el proceso ya están desarrollados, puesto que requieren mayor inversión y tienen costos de operación mayores. Los reactores que se emplean a esta escala superan los 100 litros (Edwards, 2012).

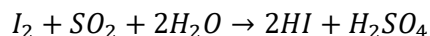
J. Análisis de productos de pirólisis

1. Análisis proximal

El análisis proximal permite cuantificar cenizas, humedad, material volátil y carbono fijo en productos sólidos como el carbón vegetal o el coque derivado del petróleo. El método estándar que rige estas determinaciones es el ASTM D3172-89 (American Society for Testing and Materials (ASTM), 2015).

El contenido de humedad puede ser cuantificado por medio de una valoración volumétrica conocida como valoración de Karl Fischer. Este método está basado en una reacción de oxidación/reducción que es específica para agua y el método se emplea para los contenidos de humedad de varios sólidos y líquidos orgánicos (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

La reacción de Fischer está dada por:



(Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015)

Además de los métodos químicos como el de Karl Fischer, se tienen métodos físicos y directos, como el secado de la muestra. La diferencia en masa de la muestra permite cuantificar el agua que el analito ha perdido. En el método ASTM D3173-11, las muestras se secan en crisoles de porcelana a temperaturas entre los 104 y 110 °C (American Society for Testing and Materials (ASTM), 2011).

El contenido de cenizas representa todo el material mineral que posee la muestra. Para la biomasa, el método de ASTM que se emplea es el E1755-1. El método consiste en un tratamiento térmico en horno mufla a 575 °C. Se utilizan crisoles de platino, de sílica o de porcelana. Para el contenido de cenizas del carbón vegetal se emplea el método ASTM D3174-04, el cual es muy similar al método E1755-1, con la diferencia que el tratamiento térmico alcanza una temperatura máxima de 750 °C (American Society for Testing and Materials (ASTM), 2004).

El material volátil en muestras de carbón vegetal se determina empleando el método ASTM D3175-02. Para ello se utiliza un horno vertical y crisoles de platino. El tratamiento térmico se da a 950 °C. El material volátil se cuantifica por medio de la diferencia entre la masa de la muestra antes del tratamiento y posterior a este (American Society for Testing and Materials (ASTM), 2002).

2. Cromatografía de gases con espectrómetro de masas acoplado

La cromatografía es un método de separación que se basa en la interacción de los distintos componentes de una muestra con un adsorbente llamado fase estacionaria. Esto influye en la velocidad a la que los componentes son acarreados en la fase móvil. Las técnicas de cromatografía se clasifican en cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida (CF) y cromatografía de fluidos supercríticos (CFS) (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

En la cromatografía de gases, la fase móvil es gaseosa. La fase estacionaria puede ser un líquido retenido en la superficie de la columna (cromatografía gas-líquido) o un sólido que retiene los analitos por adsorción física (cromatografía gas-sólido). Es sumamente importante que el gas acarreador sea químicamente inerte, para evitar interferencias químicas. Usualmente se emplea helio como fase móvil, aunque también se puede utilizar argón, nitrógeno o hidrógeno (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

Uno de los detectores más poderosos para cromatografía de gases es el espectrómetro de masas. El espectrómetro de masas mide la relación masa-carga de los iones que se producen a partir de la muestra, lo que permite la identificación de muchos compuestos y compararlos con una biblioteca electrónica (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

3. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La región de infrarrojo es la porción del espectro electromagnético que comprende las longitudes de onda entre los 0.78 micrómetros hasta los 1000 micrómetros. A su vez, la región de infrarrojo se subdivide en cercano, medio y lejano (Skoog, Holler & Crouch, 2008)

La energía que proporcionan las ondas de infrarrojo únicamente es suficiente para producir transiciones vibracionales. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos. La absorción de la radiación únicamente se da cuando la frecuencia de la vibración natural de la molécula es igual a la frecuencia de la onda (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Todas las especies, a excepción de las sustancias homonucleares, absorben en la región de infrarrojo. Por otra parte, todas las moléculas tienen un espectro infrarrojo único. Esto último no aplica para las moléculas quirales en estado cristalino. Por esta razón, la espectroscopia de infrarrojo se utiliza para la identificación no solo de grupos funcionales, sino también de la naturaleza de los analitos (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

En un espectro infrarrojo se pueden identificar dos zonas: donde ocurren las transiciones vibracionales y la huella dactilar. En la zona de tensión y deformación de la molécula se pueden localizar varias bandas de transmitancia conocidas que dan una idea de los grupos funcionales que posee una molécula. En la huella dactilar se observan muchas bandas de transmitancia, lo cual torna difícil el análisis en esta área. La región de huella dactilar comienza en 1400 cm^{-1} y se extiende a números de onda inferiores (Wade, 2017).

Figura 9. Resumen de bandas características para algunos grupos funcionales, así como el número de onda en el que estas aparecen.

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias, cm^{-1}	Intensidad
C—H	Alcanos	2850–2970	Fuerte
		1340–1470	Fuerte
C—H	Alquenos (>C=C<H)	3010–3095	Media
		675–995	Fuerte
C—H	Alquinos ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	3300	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3010–3100	Media
		690–900	Fuerte
O—H	Alcoholes monoméricos, fenoles	3590–3650	Variable
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200–3600	Variable, a veces amplia
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3500–3650	Media
	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	2500–2700	Amplia
N—H	Aminas, amidas	3300–3500	Media
C=C	Alquenos	1610–1680	Variable
		1500–1600	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500–1600	Variable
C≡C	Alquinos	2100–2260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1180–1360	Fuerte
C≡N	Nitrilos	2210–2280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050–1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690–1760	Fuerte
NO ₂	Compuestos nitro	1500–1570	Fuerte
		1300–1370	Fuerte

Fuente: (Skoog, Holler & Crouch, 2008)

K. Manual de operación

Un manual de operación sirve como referencia permanente para mantener y manipular un sistema (Evans & Lindsay, 2015). Son documentos técnicos que incluyen información sobre la sucesión cronológica y secuencial de operaciones concatenadas entre sí, que se constituyen en una unidad para la realización de una función, actividad o tarea específicas. Todo procedimiento incluye el uso de recursos materiales y tecnológicos, así como la aplicación de métodos de trabajo y control para desarrollar las operaciones de modo oportuno y eficiente. La descripción de los procedimientos propicia la disminución de fallas u omisiones (Franklin, 2009).

Las partes que debe incluir un manual de operación o de procedimientos se especifican a continuación (Franklin, 2009).

1. Identificación

En este tipo de manuales, generalmente se incluye lo siguiente en la sección de identificación:

- Logotipo de la organización.
- Nombre de la organización.
- Denominación y extensión del manual. Si corresponde a una unidad en particular, debe anotarse al nombre de esta.

- Lugar y fecha de elaboración.
- Numeración de las páginas.
- Unidades responsables de su elaboración, revisión y/o autorización.

(Franklin, 2009)

2. Introducción

Es una exposición de lo que es el manual, su estructura, sus propósitos, ámbito de aplicación y necesidad de mantenerlo vigente (Franklin, 2009).

3. Índice

Apartados o capítulos que constituyen el cuerpo del manual y la página en dónde inicia dicho capítulo (Franklin, 2009).

4. Objetivo

Explicar el propósito que se pretende cumplir con el procedimiento (Franklin, 2009).

5. Áreas de aplicación o alcance

Esfera de acción que cubre el procedimiento (Franklin, 2009).

6. Conceptos

Palabras, términos de carácter técnico o formatos que se emplean en el procedimiento cuyo significado o referencia, por su grado de especialización, debe anotarse para hacer más accesible la consulta del manual (Franklin, 2009).

7. Procedimiento (descripción de las operaciones)

Presentación por escrito, en forma narrativa y secuencial, de cada una de las operaciones que se realizan en un procedimiento para lo cual se anota el número de operación, el nombre de las áreas responsables de llevarlas a cabo y, en la descripción, explicar en qué consiste, cómo, dónde y con qué se llevan a cabo (Franklin, 2009).

Cuando la descripción del procedimiento es general y comprende varias áreas, debe anotarse la unidad administrativa que tiene a su cargo cada operación; si se trata de una descripción detallada dentro de una unidad administrativa, tiene que indicarse el puesto del responsable de cada operación (Franklin, 2009).

V. ANTECEDENTES

La pirólisis es un proceso que se ha empleado incluso antes de la era industrial. El carbón vegetal es un producto que ha sido muy importante en diversos procesos. En la era pre-industrial, se producía carbón vegetal que luego se utilizaba para la extracción de hierro a partir del mineral. Otro proceso importante se puede observar en la industria petroquímica, que se inventó en la década de 1840's. Abraham Gesner buscaba utilizar un aceite mineral más limpio que el aceite de ballena que se utilizaba en ese momento. Para ello, destiló pedazos pequeños de carbón a 427 °C, los trató con ácido sulfúrico y cal y posteriormente destiló el líquido nuevamente hasta obtener un aceite traslúcido (Basu, 2010).

En los últimos años, los esfuerzos para gestionar los desechos han aumentado, con la intención de evitar efectos perjudiciales al medio ambiente. Esto ha llevado que se desarrollen distintas tecnologías para el tratamiento de desechos por medio de pirólisis. Malkow (2004) discute en su trabajo la distintas tecnologías que se han desarrollado para el tratamiento de desechos municipales en Europa. Entre estas tecnologías se encuentran el proceso EDDITH, proceso P.I.T. Pyrflam, el reactor modular de pirólisis y gasificación de PKA Umwelttechnik GmbH, la tecnología PyroMelt y de Siemens, entre otros.

Este interés por el tratamiento de desechos por medio de pirólisis llevó a Sørum, Grønli y Hustad (2001) a determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis de los componentes principales de los desechos municipales de Noruega. Realizaron un análisis termogravimétrico a una tasa de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera inerte. La fracción celulósica se modeló con tres reacciones independientes que describían la degradación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Los plásticos, entre los cuales había poliestireno, polipropileno, polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad se modelaron en una sola reacción. La degradación de PVC se modeló con tres reacciones. También estudiaron las posibles interacciones entre los componentes plásticos y el papel. Se encontró que la reactividad de la materia celulósica aumentó con la presencia de PVC.

Además de tratar desechos municipales, la pirólisis se ha estudiado para tratar los desechos de biomasa. Capunitan y Capareda (2011) utilizaron un reactor batch de pirólisis para investigar la producción de biocombustibles a partir de rastrojo de maíz. Los rendimientos de producto y sus características se evaluaron a distintas temperaturas de pirólisis: 400, 500 y 600 °C. A una temperatura de operación de 400 °C se obtuvo los máximos rendimientos de carbón vegetal y de aceites combustibles, siendo estos de 37.3% y 31.4% (g/g) respectivamente. Con una temperatura de operación de 600 °C. se obtuvo el máximo rendimiento de producto gaseoso, siendo este de 21.2% (g/g). El carbón vegetal se caracterizó por medio de análisis proximal. Los aceites combustibles se analizaron por medio de FTIR y GC-MS, mientras que los gases se analizaron por GC-HID. Se obtuvo que el producto con mayor contenido energético fue el carbón vegetal y que la pirólisis de rastrojo de maíz produjo fuentes de energía potencialmente valiosas.

La pirólisis también permite el tratamiento de los polímeros. Anleu, Fuentes, Melgar, Muadi, Orozco, Orozco y Pérez (2019) evaluaron un sistema de pirólisis como forma de tratamiento de residuos plásticos. Para ello, hicieron pruebas a escala laboratorio utilizando los desechos de material de empaque de polipropileno metalizado. El material de empaque fue caracterizado para plantear un sistema de acondicionamiento. Esta información se complementó con análisis termogravimétrico para determinar que el rango de temperatura del proceso de pirólisis sería entre 415 y 475 °C. Se obtuvo el modelo cinético a partir de la ley potencial y la ecuación de Arrhenius. Además de ello, se caracterizó el líquido obtenido cuantificando la densidad, viscosidad cinemática, gravedad API y punto de inflamación de este. El producto sólido se caracterizó con la técnica de ICP.

VI. METODOLOGÍA

A. Primera fase: instalación del reactor

Material es:

- Programa de diseño CAM – Autodesk Inventor.
- Microsoft Excel.
- Metro.
- Tubos de perfil cuadrado de 2 pulgadas.
- Lámina de aluminio de 50.50 centímetros por 99.80 centímetros.
- Cuatro ruedas.
- Tanque de acero al carbón de 20 L.
- Tanque de aluminio de 15 L.
- Ladrillos refractarios.
- 15 kg de mortero refractario.
- Quemador de estufa industrial de hierro colado.
- Tubo de acero al carbón de 1 pulgada.
- Tubo de acero al carbón de 1 ¼ pulgadas.
- Termocupla tipo K.
- Manómetro de 60 psi.
- 1 unión universal de acero al carbón de 1 pulgada.
- 2 “y” de acero al carbón de 1 pulgada.
- 2 tapones machos de acero al carbón de 1 pulgada.
- 1 controlador de temperatura.
- 1 válvula de bola.

Procedimiento:

1. Definir que la capacidad del sistema sería de 15 L de alimentación.
2. Llevar a cabo el diseño preliminar.
 - a. Dimensionar el soporte del sistema (la mesa) en Autodesk Inventor.
 - b. Dimensionar el reactor y el tanque de recepción en Autodesk Inventor.
 - c. Calcular las dimensiones del condensador por medio de Microsoft Excel.
3. Seleccionar materiales.
 - a. Seleccionar tubos de perfil cuadrado de 2 pulgadas para la elaboración de la mesa del sistema.
 - b. Seleccionar ladrillo y mortero refractario como materiales para el hogar del reactor.
 - c. Seleccionar un reactor de acero al carbono de 20 L de capacidad
 - d. Seleccionar un tanque de aluminio de 15 L de capacidad como tanque de recepción.
 - e. Seleccionar un tubo de 1 pulgada de acero al carbón para la salida del reactor.
 - f. Seleccionar de un tubo de 1 pulgada y un tubo de 1 ¼ pulgadas de acero al carbón como materiales para el condensador.
 - g. Seleccionar de un tubo de 3/8 de pulgada como termopozo.
 - h. Seleccionar de termocupla tipo K.
 - i. Seleccionar de manómetro de 0-60 psig..
4. Ensamblar.
 - a. Ensamblar soporte del sistema con los tubos de perfil cuadrado de 2 pulgadas y la lámina de aluminio.
 - b. Construir el hogar del reactor con los ladrillos y el mortero refractario.
 - c. Ensamblar del condensador con los tubos seleccionados.
 - d. Realizar de entrada de manómetro y conexión de la chimenea del reactor.
 - e. Elaborar termopozo.
 - f. Instalar de la válvula de bola para la descarga de producto líquido del tanque de recepción.
5. Instalar los equipos seleccionados y construidos.
 - a. Instalar manómetro.
 - b. Instalar termopozo.
 - c. Conectar la termocupla a controlador.
 - d. Instalar válvula de bola a tanque receptor.

- e. Colocar silicón de alta temperatura en rosca de la salida del reactor.
 - f. Conectar niple de 5 cm a salida de gases del reactor.
 - g. Conectar unión universal a niple de 5 cm.
 - h. Conectar chimenea a unión universal.
 - i. Colocar “y” con tapón macho en salida del reactor.
 - j. Conectar condensador a conexión “y” en la chimenea.
 - k. Conectar “y” con tapón macho a salida de condensador.
 - l. Instalar del tanque receptor.
6. Elaborar planos.
- a. Comprobar medidas del sistema con un metro.
 - b. Realizar los planos en Autodesk-Inventor.

B. Segunda fase: pirólisis y análisis cinético

Materiales:

- Cáscara y semilla de aguacate triturada (biomasa).
- Sistema de pirólisis.
- Toma de agua.
- Conexión a electricidad 120 V.
- Cilindro de gas propano de 60 libras.
- Termocupla tipo K.
- Balanza de piso.
- Balanza semi-analítica.
- 2 Beaker de 500 mL
- 50 mL de acetona.
- 50 mL de hexano.
- Esponja.

Procedimiento:

1. Cuantificar biomasa de alimentación con una balanza de piso.
2. Cargar materia prima al reactor. Referirse a capacidad máxima del reactor para la alimentación de biomasa.
3. Montar el reactor en el hogar, colocar la tapa y montar el sistema de condensación.
4. Introducir termocupla en el termopozo.
5. Conectar servicios auxiliares.
 - a. Conectar condensador a la alimentación de agua.
 - b. Conectar controlador del termopar.
 - c. Conectar manguera del cilindro de gas propano al dosificador del quemador.
6. Abrir válvula del cilindro.
7. Fijar la presión de alimentación a 12 psi.
8. Abrir la válvula del quemador a 5° contra las manecillas del reloj.
9. Iniciar el conteo del tiempo en el sistema.
10. Estabilizar la temperatura del reactor entre 120 y 150 °C.
11. Registrar el tiempo en el que comienza a caer la primera gota de agua.
12. Medir la masa de agua que se obtiene del reactor en intervalos de 5 minutos.
13. Agotar contenido de agua de la biomasa.
14. Aumentar la apertura de la válvula del quemador.
15. Estabilizar la temperatura del reactor entre 160 y 180 °C.
16. Comenzar la recolección de aceites combustibles.
17. Cuantificar la masa de aceites de pirólisis cada cinco minutos.
18. Abrir más la válvula del quemador de manera que se tenga una tasa de aumento de temperatura mínima de 1 °C/min y máxima de 1 °C/s.
19. Estabilizar la temperatura del reactor a 210 °C.
20. Mantener la temperatura a 210 °C durante 30 minutos.
21. Continuar con la rampa de temperatura definida en el paso 13 hasta alcanzar los 260 °C.
22. Mantener la temperatura del sistema a 260 °C durante 30 minutos.
23. Repetir pasos 16 y 17 con aumentos de 50 °C e intervalos de tiempo de 30 minutos hasta alcanzar los 400 °C. o hasta que se agoten los aceites combustibles.
24. Cerrar válvula del quemador.
25. Cerrar válvula del cilindro de gas propano.
26. Desconectar controlador de la termocupla.
27. Cerrar válvula de agua de enfriamiento.

28. Recolectar los aceites combustibles que se contienen en el tanque de recepción.
29. Cuantificar la masa de los aceites obtenidos.
30. Dejar que el sistema alcance temperatura ambiente.
31. Desconectar condensador.
32. Retirar tapa del reactor.
33. Recolectar char obtenido.
34. Cuantificar la masa del char obtenido.
35. Limpiar tanque de recepción con 10 mL de acetona y con 10 mL de hexano.
36. Limpiar reactor con 10 mL de acetona y con 10 mL de hexano.

C. Tercera fase: análisis proximal del carbón vegetal.

Análisis de humedad:

Materiales:

- 9 Crisoles de porcelana
- 19.0 g de carbón vegetal
- Horno
- Pinzas para crisol
- Balanza analítica.
- Mortero.

Procedimiento:

1. Tomar una muestra de carbón vegetal y se pulverizar con un mortero hasta obtener un polvo fino.
2. Llevar los crisoles de porcelana a peso constante, empleando un horno mufla.
3. Pesar los crisoles vacíos.
4. Luego que los crisoles alcancen la temperatura ambiente, colocar 1.0 g de muestra de carbón vegetal triturado en el crisol. Realizar esto para cada una de las muestras a analizar.
5. Pesar los crisoles con muestra.
6. Colocar los crisoles en el horno precalentado a 110 °C.
7. Secar las muestras en el horno por una hora.
8. Transferir los crisoles a una desecadora y dejarlos en ella hasta que alcancen la temperatura ambiente.

9. Pesar los crisoles nuevamente en la balanza analítica.

Análisis de cenizas:

1. Colocar la muestra sin humedad que resulta de la determinación anterior en un crisol de porcelana.
2. Introducir el crisol se a un horno mufla frío y calentar el sistema gradualmente hasta alcanzar los 500 °C en 1 hora.
3. Calentar el material nuevamente hasta que alcance los 600 °C después de 1.5 horas desde el inicio del tratamiento térmico.
4. Mantener la muestra a 600 °C hasta que no se observe material orgánico, es decir, que la muestra no presente un color negro.
5. Retirar el crisol del horno mufla y se colocar en un horno convencional para permitir que se enfríe gradualmente a 110 °C por 15 minutos.
6. Trasladar el crisol a la desecadora y llevarlo a temperatura ambiente.
7. Pesar la muestra en la balanza analítica.

Análisis de material volátil

1. Llevar los crisoles a peso constante
2. Pesar 1.0 g de muestra en un crisol.
3. Introducir el crisol en un horno mufla precalentado a 600 °C.
4. Mantener la muestra a esta temperatura por 15 minutos.
5. Verificar que las brasas han desaparecido.
6. Retirar el crisol de la mufla y se colocar en la desecadora para que alcance la temperatura ambiente.
7. Una vez el crisol alcance la temperatura ambiente, pesar en la balanza analítica.

Análisis IR

1. Colocar la muestra en el equipo.
2. Ajustar el nivel de fuerza del accesorio ATR a 100.
3. Proceder a la lectura.

D. Cuarta fase: análisis de componente del combustible líquido

1. Diluir muestra en triclorometano.
2. Filtrar la muestra.
3. Preparar viales de cromatografía.
4. Introducir viales en auto muestreador.
5. Proceder a la lectura en el cromatógrafo de gases con detector de masa acoplado.

E. Cálculos

1. El detalle de cálculos se encuentra en la sección de anexos de cálculos. Estos se llevaron a cabo en Excel y Python.

VII. RESULTADOS

Cuadro 12: Características del reactor, del tanque de recepción y del cilindro de gas que se seleccionó para la implementación del sistema de pirólisis.

Equipo	Capacidad	Espesor de pared	Aplicación	Material
Reactor	20 L	2.5 cm	Recinto donde se llevará a cabo la reacción.	Acero de bajo contenido de carbono.
Tanque de recepción	15 L	1.0 cm	Contener el producto obtenido de la pirólisis.	Aluminio.
Cilindro de GLP	60 lb	2.5 mm	Fuente de combustible para calentar el reactor.	Acero.

Fuente: Elaboración propia

Notas: Capacidades y materiales obtenidos a partir de la información proporcionada por el proveedor. Las capacidades también se verificaron con agua a 22 °C. El cilindro de GLP se operó a una presión de salida de 10 psi. Los materiales del reactor y tanque de recepción se seleccionaron en base a las temperaturas de operación y para el cilindro de GLP, se encuentra estandarizado.

Cuadro 13: Características de las tuberías y conducciones empleadas en el sistema de pirólisis.

Equipo	Largo (cm)	Diámetro nominal (pulgadas)	Material
Condensador	60.0	Interno: 1 Externo: 1 1/4	De acero de bajo contenido de carbono.
Salida del reactor	25.0	1	De acero de bajo contenido de carbono.
Conducción del gas proveniente del cilindro	34.6	3/8	De acero galvanizado.
Entrada del quemador	17.5	3/8	De acero galvanizado.
Manguera de agua de refrigeración	1000	3/8	De PVC con fibras de poliéster.
Manguera de gas	150	3/8	De PVC con fibras de poliéster.

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se tomó como una conducción cualquier tubo que transportara un fluido, tal como los productos de pirólisis, el GLP y el agua de refrigeración. Los diámetros y materiales se obtuvo a partir de la información proporcionada por el proveedor. El largo de las conducciones se obtuvo por mediciones realizadas con un metro.

Cuadro 14: Materiales y accesorios empleados para el montaje del equipo.

Material	Cantidad	Características
Ladrillos	15	De arcilla refractaria.
Mortero	12.5 kg	Refractario.
Quemador	1	De hierro colado con conexión a GLP.
Conducción con forma de Y	2	Conducción a 45°, con diámetro de 1", de acero de bajo contenido de carbono.
Tapones macho	2	De acero de bajo contenido de carbono, con diámetro de 1".
Unión universal	1	De acero de bajo contenido de carbono, con diámetro de 1".
Termopozo	1	De acero de bajo contenido de carbono con 3/8 " de diámetro y de 25 cm de largo.

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se incluyen tanto los materiales del hogar del reactor y los accesorios de las conducciones. Las características se recopilaron a partir de la información proporcionada por el proveedor.

Cuadro 15. Instrumentación instalada en el sistema.

Instrumento	Cantidad	Características
Manómetro	1	Con rango de 0-60 psi.
Termocupla	1	Tipo K, con rango de 0-800°C.
Controlador de temperatura	1	Con conexión a 110 V y a termocupla tipo K.

Fuente: Elaboración propia

Notas. Las características propias de la instrumentación se obtuvo a partir de información proporcionada por el proveedor, así como el manual de operación del controlador de temperatura. Este último se aprecia en el Anexo 3.

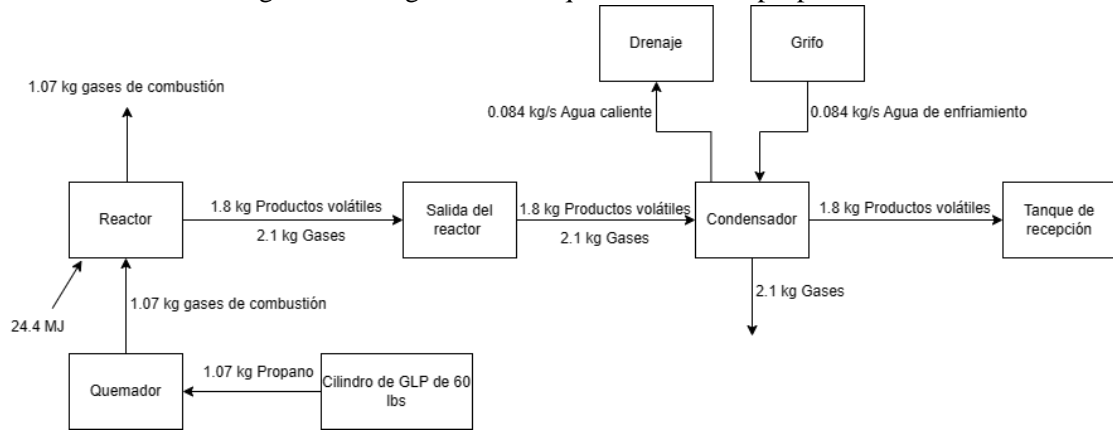
Cuadro 16. Condiciones máximas y mínimas de operación según los materiales y equipos instalados.

Parámetro de diseño	Magnitud
Alimentación máxima del reactor	15 L
Contenido máximo en tanque de recepción	12 L
Caudal mínimo de agua de enfriamiento	84 mL/s
Flujo máximo de ligeros en condensador	2.07 kg/min
Flujo máximo de pesados en condensador	2.65 kg/min
Flujo mínimo en salida del reactor	0.0019 kg/min

Fuente: Elaboración propia

Notas. Se presentan los parámetros máximos o mínimos de operación, según el reactor que se seleccionó, el largo de la salida del reactor, el largo de la chaqueta del condensador y el caudal mínimo de agua de enfriamiento empleado para el dimensionamiento del condensador. Los ligeros se modelaron como ácido acético, al ser el compuesto más abundante en esta fracción, mientras que los pesados se modelaron como 2,4-dimetilfenol.

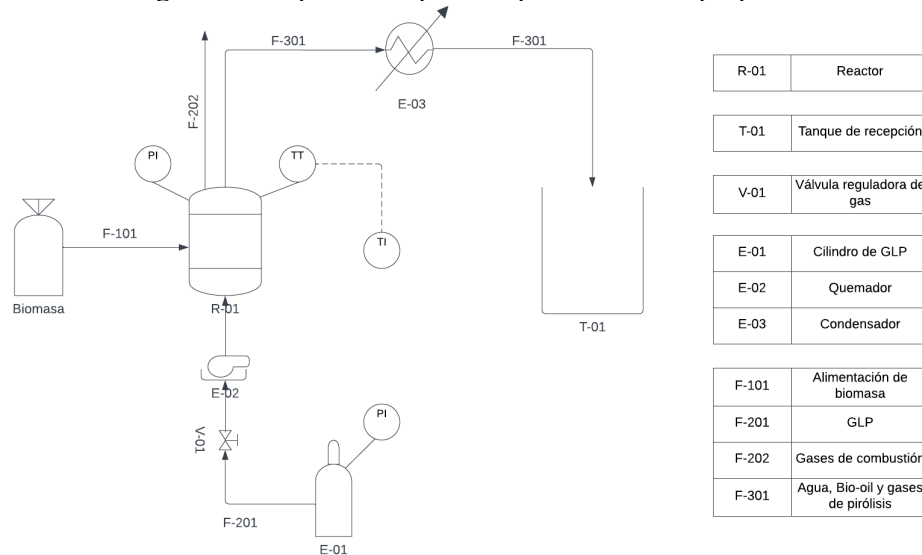
Figura 10. Diagrama de bloques del sistema propuesto.



Fuente: Elaboración propia

Notas: En el diagrama de bloques se muestran los principales equipos y el flujo del producto gaseoso y líquido resultante, durante la fase de pirólisis en medio de la operación del equipo. Se muestra el balance de masa teórico para una alimentación de 6 kg y una temperatura máxima de operación de 400 °C para un proceso semicontinuo. El 30% del contenido de volátiles corresponde a humedad.

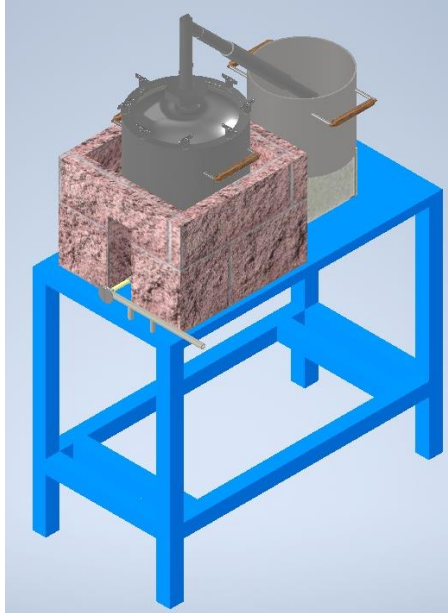
Figura 11: Esquema del proceso para el sistema propuesto.



Fuente: Elaboración propia

Notas: En el esquema de proceso se muestran los principales equipos, la alimentación, el flujo de combustible así como el de los gases resultantes de la combustión, el flujo del agua removida de la biomasa y del producto gaseoso y líquido resultante, durante la operación del equipo semicontinuo.

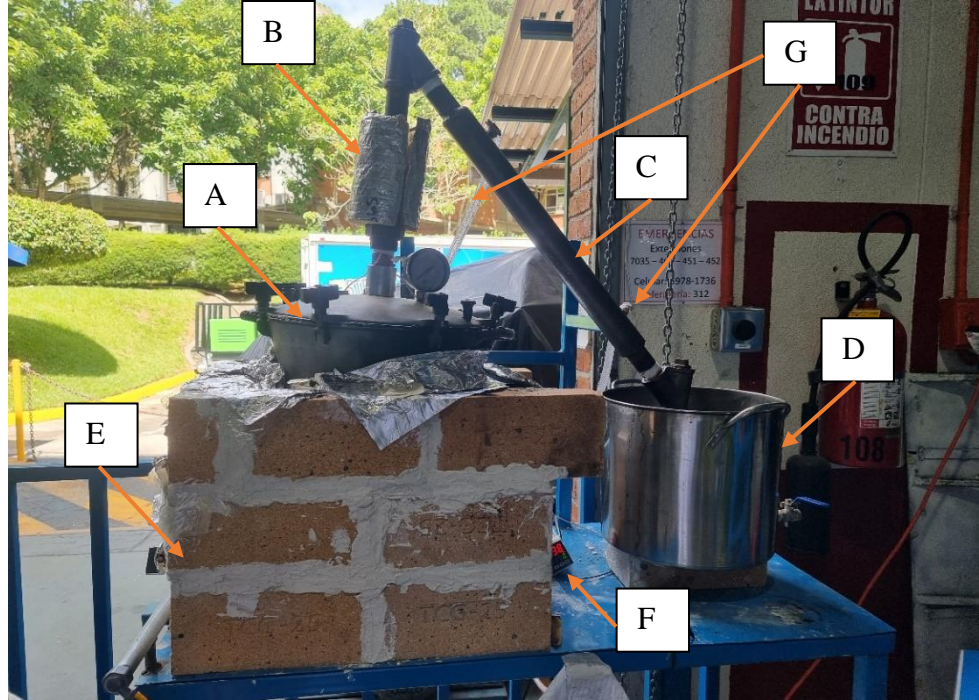
Ilustración 1 Modelo del sistema de pirólisis en tres dimensiones realizado en Autodesk Inventor.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Modelo en tres dimensiones del ensamblaje de los equipos seleccionados, según los equipos seleccionados y lo que se muestra en el esquema del proceso anterior.

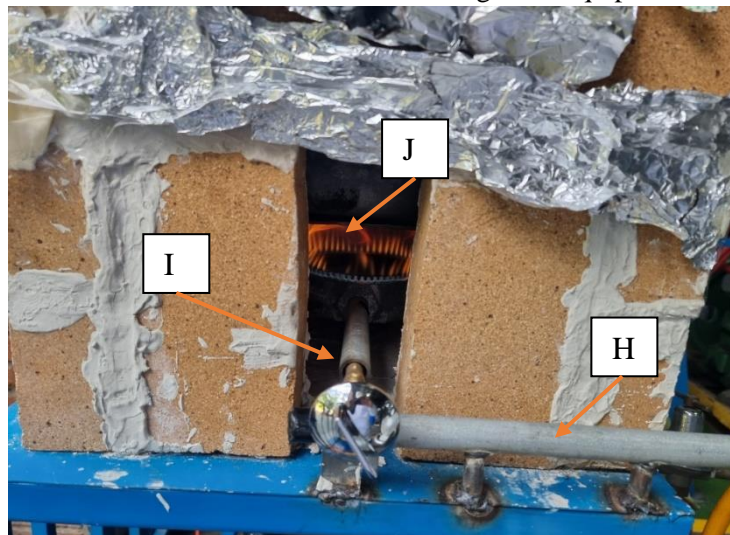
Ilustración 2. Vista lateral del sistema de pirólisis con los elementos seleccionados para su instalación.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Ensamblaje de todos los equipos, conducciones, materiales e instrumentación seleccionados. En la ilustración se presenta una vista lateral de la instalación.

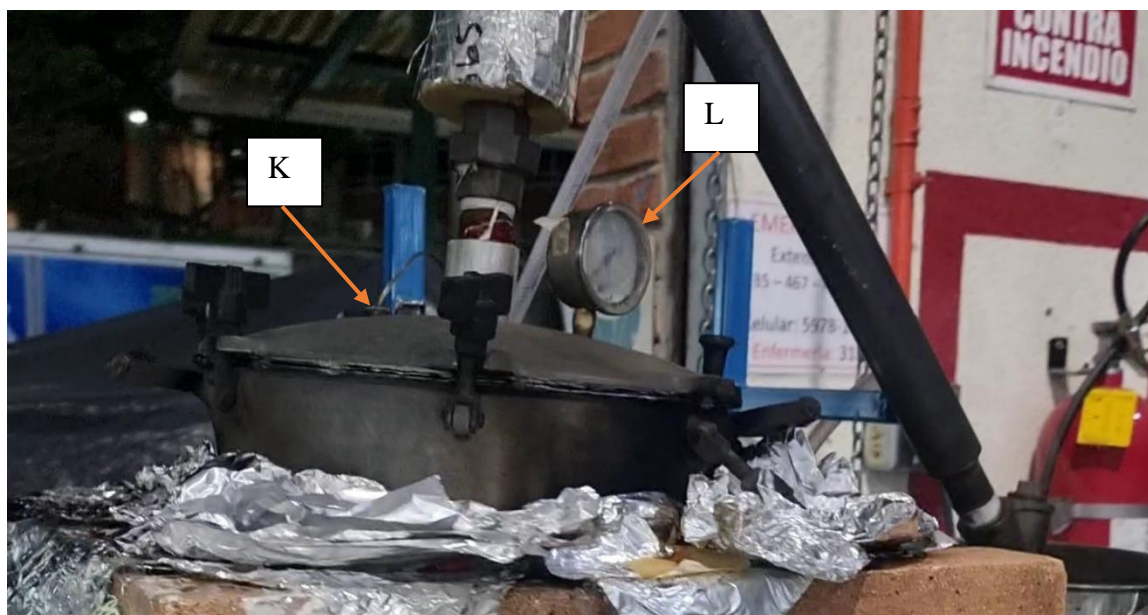
Ilustración 3. Vista frontal del hogar del equipo.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Vista frontal del hogar, en dónde se aprecia el quemador y la instalación realizada para el suministro de GLP.

Ilustración 4. Vista de la parte superior del reactor.



Fuente: Elaboración propia

Notas: En la ilustración se observa un cable, que corresponde al de la termocupla. En la imagen, el termopar se encuentra dentro del termopozo. También se aprecia el manómetro de seguridad instalado.

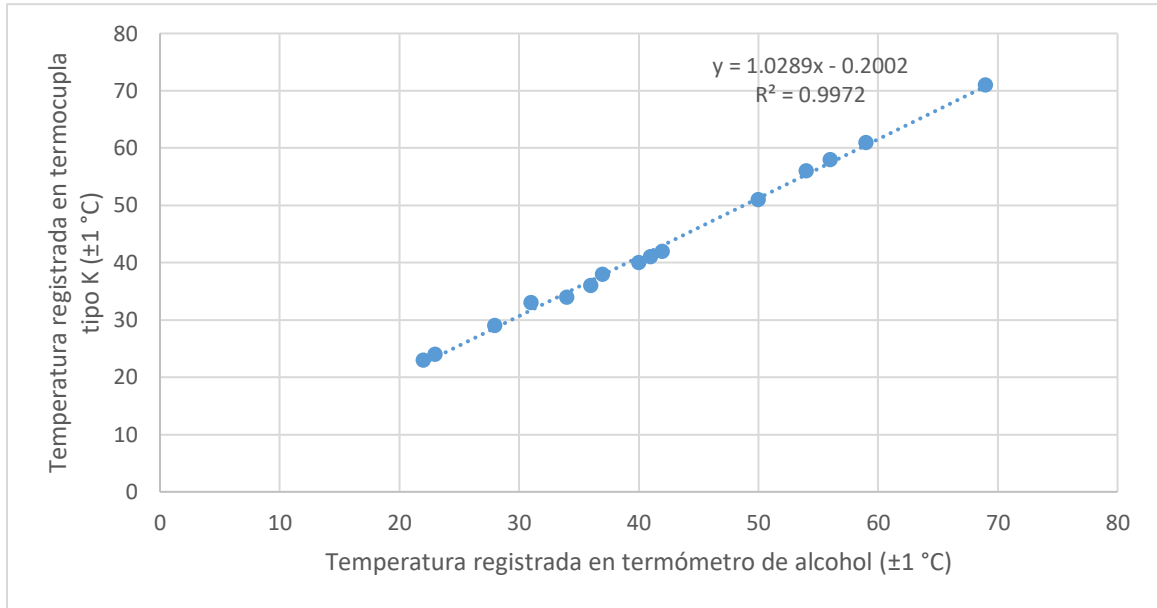
Cuadro 17. Listado de equipos, conducciones y accesorios instalados y que se muestran en las ilustraciones anteriores.

Designación	Parte del equipo
A	Reactor
B	Salida del reactor
C	Condensador
D	Tanque de recepción
E	Hogar de ladrillo y mortero refractario
F	Controlador de temperatura
G	Mangueras de agua de enfriamiento del condensador
H	Conducción del gas proveniente del cilindro
I	Entrada del quemador
J	Quemador
K	Termopozo con termocupla dentro
L	Manómetro de seguridad

Fuente: Elaboración propia

Notas: En el cuadro se presenta la identificación de todas las etiquetas que poseen las ilustraciones 2, 3 y 4.

Figura 12. Calibración de la termocupla tipo K empleada para registrar las temperaturas dentro del reactor.



Fuente: Elaboración propia

Notas: La calibración del termopar se realizó con respecto a un termómetro de alcohol capaz de registrar hasta 200 °C. En el gráfico se presenta la temperatura según el sensor en el eje de las ordenadas y la temperatura según el termómetro en el eje de las abscisas. Para registrar la respuesta tanto del termómetro como de la termocupla, se introdujeron ambos instrumentos en agua.

Cuadro 18. Temperatura esperada del termopar, según el modelo de calibración de la figura anterior.

Temperatura del termómetro (±1 °C)	Temperatura del termopar según el modelo (±1 °C)	Porcentaje de error entre ambos (%)
400	411	2.84

Fuente: Elaboración propia

Fuente: Propia

Notas: Se calculó la temperatura de la termocupla extrapolando el modelo lineal que corresponde al comportamiento observado en la figura 10. Se tomó como temperatura de referencia la indicada por el termómetro de alcohol y se extrapoló el modelo a la temperatura máxima esperada de operación del equipo, que era de 400 °C.

Ecuación 11. Modelo de temperatura con respecto al tiempo.

$$y = 1.2073 \times 10^{-10}x^5 - 1.7787 \times 10^{-7}x^4 + 9.7461 \times 10^{-5}x^3 - 0.02378x^2 + 2.8426x + 298.15$$

El modelo de mejor ajuste obtenido para explicar el comportamiento de la temperatura es un polinomio de quinto grado. Los parámetros del modelo se presentan a continuación, así como el coeficiente de determinación obtenido.

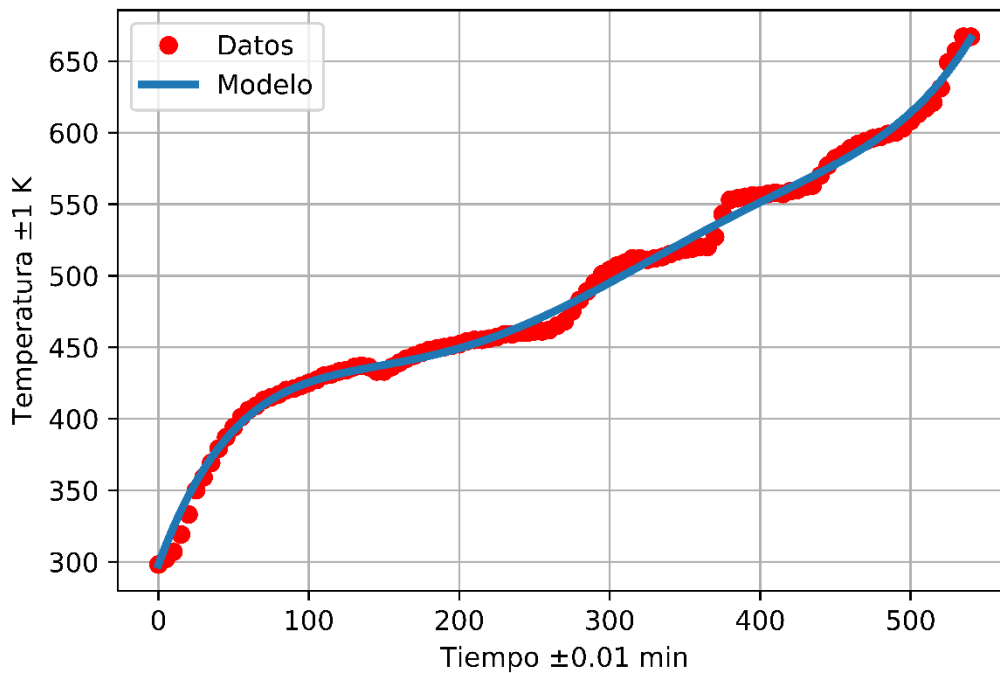
Cuadro 19. Coeficientes del polinomio y su respectivo coeficiente de determinación.

Variable	Magnitud
Coficiente a	1.207326×10^{-10}
Coficiente b	-1.77868×10^{-7}
Coficiente c	9.746112×10^{-5}
Coficiente d	-0.0237766
Coficiente e	2.842594
Constante	298.15
R ²	0.9950

Fuente: Elaboración propia

Notas: El coeficiente “a” corresponde a la constante que acompaña el término a la quinta potencia; el “b” acompaña el término a la cuarta potencia y así sucesivamente.

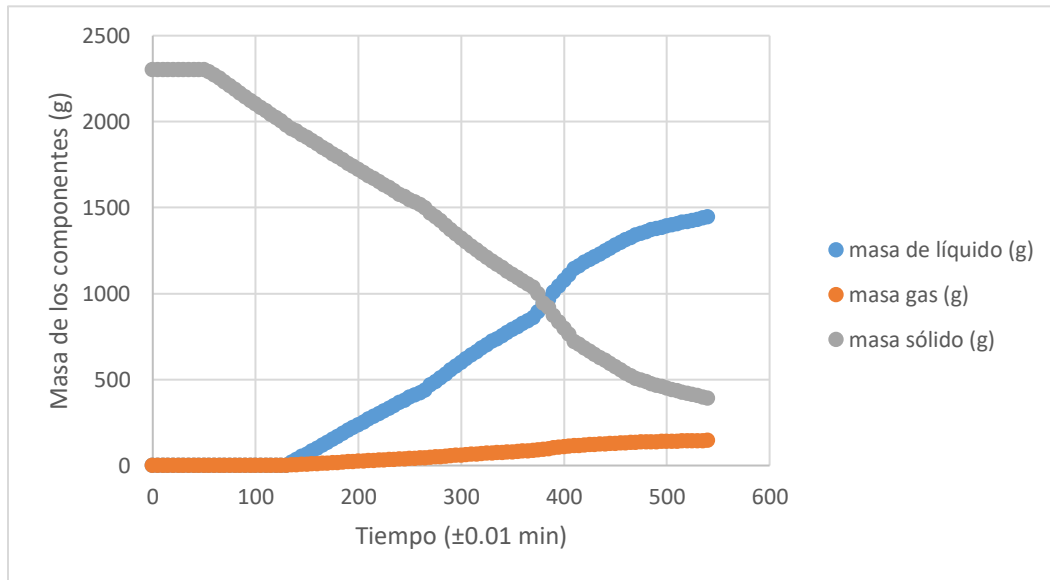
Figura 13. Curva de ajuste para la tasa de calentamiento dentro del reactor durante la operación del mismo por un ciclo de nueve horas.



Fuente: Elaboración propia

Notas: La línea azul representa la curva de mejor ajuste, que corresponde al polinomio quinto grado que se muestra en la Ecuación 11, mientras que los puntos rojos corresponden a los datos experimentales.

Figura 14. Masa de los productos generados (bio-oil y gases) con respecto al tiempo. También se presenta el decremento en masa del sólido durante la operación.



Fuente: Elaboración propia

Notas: El gráfico presenta la masa de cada uno de los productos de pirólisis con el tiempo. La operación se llevó a cabo con biomasa compuesta de cáscara y semilla de aguacate. Los puntos grises representan la masa acumulada de bio-char; los azules, de bio-oil y los anaranjados, del gas.

Ecuación 12. Modelo cinético de la conversión con respecto al tiempo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 6.60e^{\frac{-28.8 \times 10^3}{8.314 T(t)}} (1 - \alpha)$$

Notas: Este modelo se basa en la Ecuación 7 y en una reacción de primer orden según lo mostrado en el Cuadro 6. Este modelo corresponde a la pirólisis de biomasa de cáscara y semilla de aguacate en el sistema semicontinuo.

Cuadro 20. Parámetros del modelo cinético de la conversión con respecto al tiempo para la pirólisis de cáscara y semilla de aguacate.

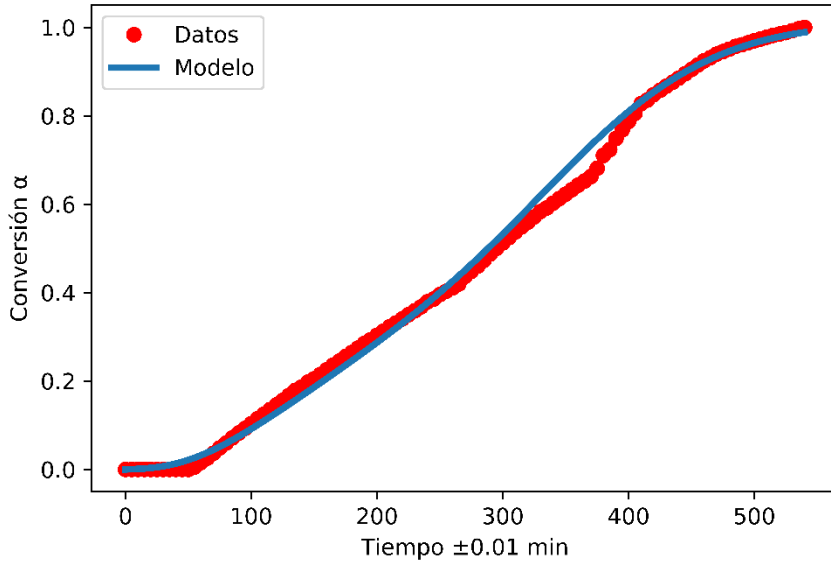
Factor de frecuencia (min ⁻¹)	Energía de activación (MJ/kmol)	Coefficiente de determinación (R ²)
6.60	28.8	0.9954

Fuente: Elaboración propia

Notas: El factor de frecuencia o pre exponencial corresponde al término que acompaña a la función exponencial. La energía de activación es el numerador de la potencia a la cual se encuentra elevado el número de Euler. Estos datos cinéticos corresponden a la pirólisis de una alimentación compuesta

de cáscara y semilla de aguacate en el sistema semicontinuo, y con la tasa de calentamiento que se aprecia en la Figura 13.

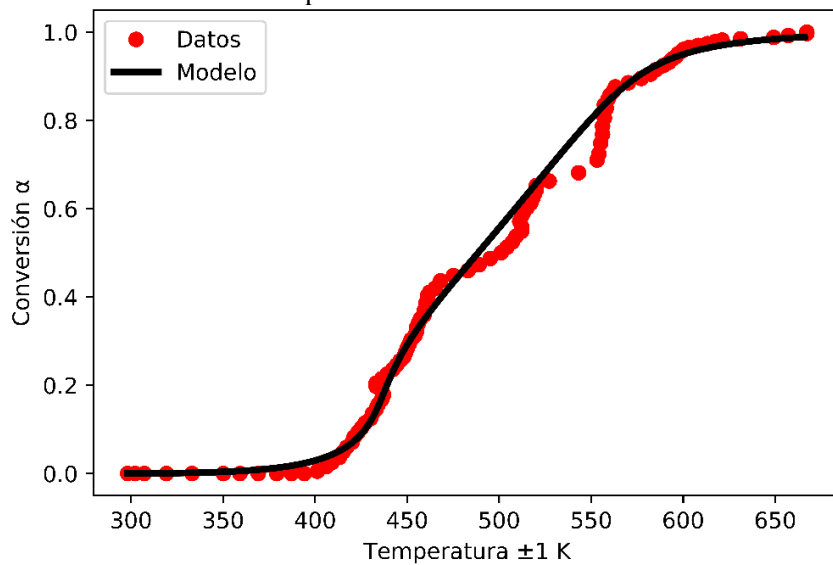
Figura 15. Curva de ajuste para la tasa de conversión de materia sólida dentro del reactor durante la operación del mismo por un ciclo de nueve horas.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Los puntos rojos representan la conversión calculada a partir de los datos experimentales que corresponden a la masa de material sólido. La línea azul corresponde a la curva de mejor ajuste según el modelo cinético obtenido.

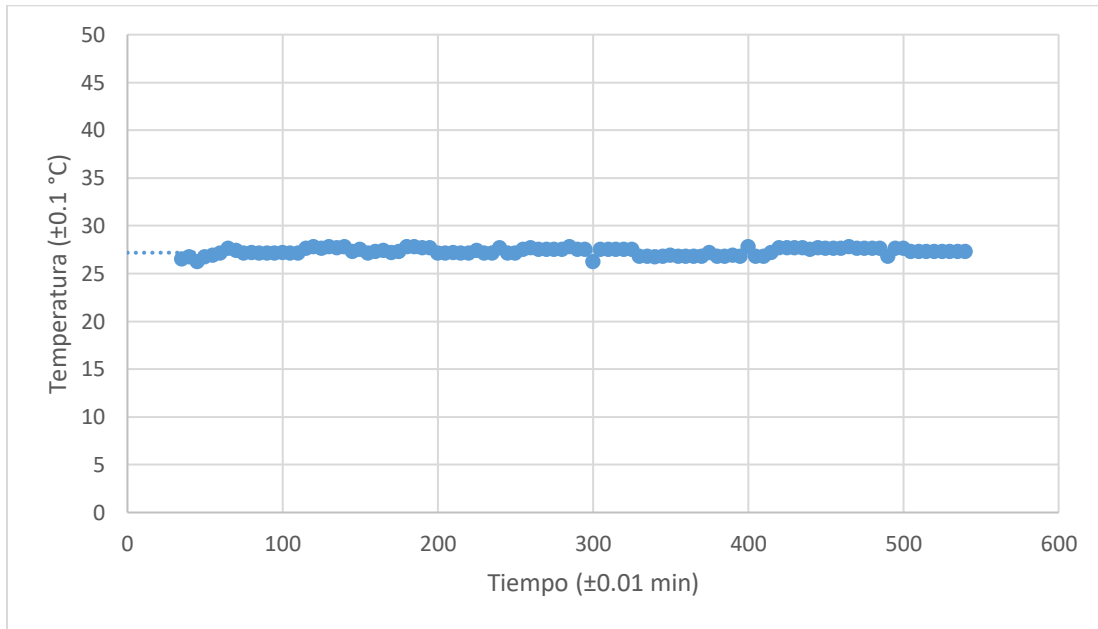
Figura 16. Curva de ajuste para la tasa de conversión de materia sólida con respecto a la temperatura dentro del reactor.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Al igual que en la figura anterior, los puntos rojos muestran los datos experimentales obtenidos a partir de la conversión de la materia sólida. La línea negra representa la curva ajustada según las temperaturas obtenidas con la Ecuación 11 y las conversiones calculadas a partir del modelo cinético que se presenta en la Ecuación 12

Figura 17. Temperatura a la salida del condensador a lo largo de la operación del sistema de pirólisis.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Las temperaturas a la salida del condensador se determinaron por medio de un termómetro láser, durante toda la operación. Se registró la temperatura cada cinco minutos a partir de que se comenzó a recolectar agua condensada proveniente de la biomasa.

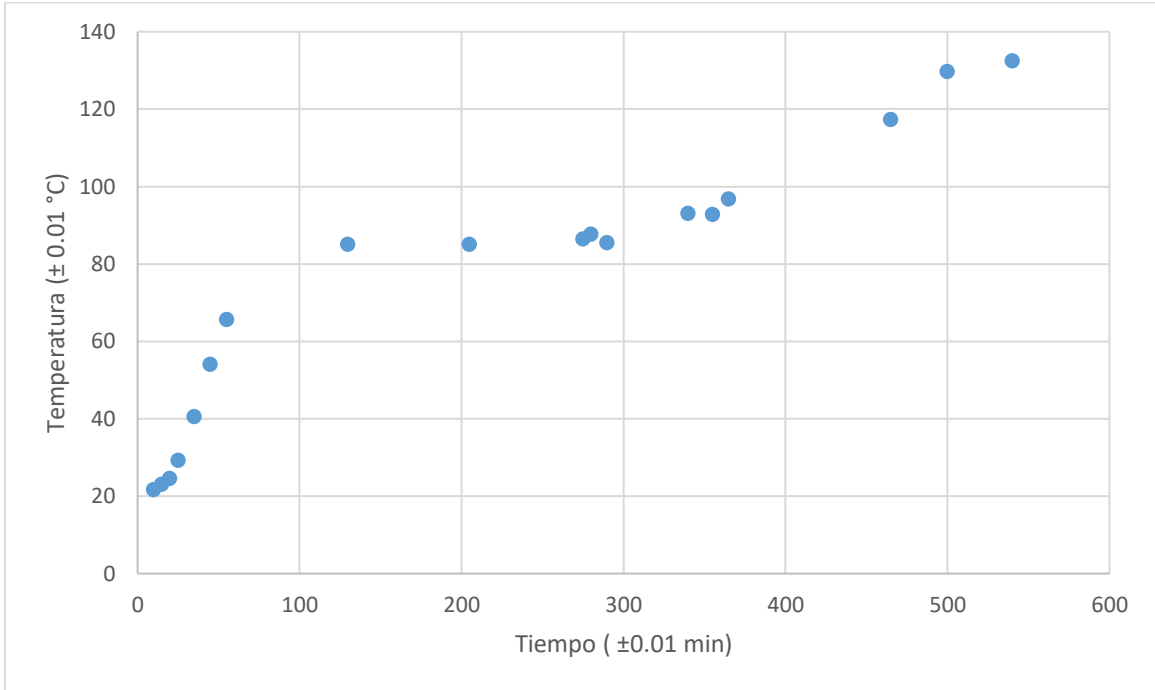
Cuadro 21: Estadística descriptiva de las temperaturas registradas a la salida del condensador durante las nueve horas de operación del sistema.

Temperatura media (°C)	Desviación estándar (°C)	Intervalo de confianza al 95%	
		Límite inferior (°C)	Límite superior (°C)
27.3	0.370	27.2	27.4

Fuente: Elaboración propia

Notas: Los estadísticos presentados corresponden a los datos de temperatura a la salida del condensador obtenidos a partir de mediciones experimentales con el termómetro láser. Estos datos se aprecian en la figura anterior.

Figura 18. Temperatura de los ladrillos del hogar durante la operación del sistema.



Fuente: Elaboración propia

Notas: Se midió la temperatura del hogar por medio de un termómetro láser, en algunos momentos durante la operación. Se presenta la temperatura más alta observada según las mediciones.

Cuadro 22. Parámetros de operación del sistema semicontinuo para la obtención de una pirólisis completa.

Parámetro de operación	Magnitud	
	Límite inferior	Límite superior
Tiempo	495 minutos	540 minutos
Temperatura máxima	363 °C	394 °C
Flujo de agua de refrigeración	0.172 kg/s	0.181 kg/s
Masa promedio de propano utilizada	3.56 kg	3.80 kg

Fuente: Elaboración propia

Notas: Parámetros de operación para la obtención de los resultados que se presentan en esta sección. Estos corresponden a una alimentación promedio de 2.27 kg. Todos los datos que se presentan resultan de mediciones experimentales realizadas durante los ciclos de operación procesados.

Cuadro 23: Estadística descriptiva del rendimiento obtenido, en forma de porcentaje peso-peso, de cada uno de los productos de pirólisis.

Producto de pirólisis	Rendimiento medio (% g/g)	Desviación estándar (% g/g)	Intervalo de confianza al 95 %		Coeficiente de variación (%)
			Límite inferior (% g/g)	Límite superior (% g/g)	
Char	14.3	2.34	8.52	20.1	16.3
Bio-Oil	60.6	2.79	53.7	67.5	4.61
Gas	7.86	2.97	0.485	15.2	37.8
Agua	17.2	5.63	3.22	31.2	32.7

Fuente: Elaboración propia

Notas: Los datos que se presentan fueron calculados a partir de mediciones experimentales tomadas para ciclos completos de operación. Estos se observan en el Cuadro 33. Los rendimientos resultan de pirólisis de cáscara y semilla de aguacate trituradas, a las condiciones de operación especificadas en el Cuadro 21.

Cuadro 24. Grupos funcionales identificados en los espectros de infrarrojo de la materia prima y los productos de pirólisis incompleta.

Grupo funcional	Banda en materia prima (cm ⁻¹)	Banda en material sólido marrón de pirólisis incompleta (cm ⁻¹)	Banda en material sólido negro de pirólisis incompleta (cm ⁻¹)	Número de onda teóricos (cm ⁻¹)
Tensión O-H	3273.49	3312.98	3224.10	3400-3200
Tensión C-H sp ³	2931.11	2923.58	2923.74	2962-2853
Tensión C≡N	2162.82	N/A	N/A	2200-2400
Vibración C=C	1634.79	1610.52	1595.40	1620-1680
Tensión C-O	1006.71	1026.51	N/A	900-1300

Fuente: Elaboración propia

Notas: Bandas de absorción de radiación infrarroja observadas en los espectros que se presentan en las páginas 166 – 155. Las bandas de absorción teóricas se obtuvo de (Wade, 2017). Se colocó N/A que corresponde a “no aplica” para las bandas no observadas en determinados espectros.

Cuadro 25. Resultados del análisis proximal realizado al carbón vegetal obtenido de los tres lotes de pirólisis procesados.

Análisis	Media (% g/g)	Desviación estándar (% g/g)	Intervalo de confianza al 95 %		Coeficiente de variación (%)
			Límite inferior (% g/g)	Límite superior (% g/g)	
Humedad	1.32	0.25	1.13	1.51	18.8
Cenizas	8.97	0.62	8.49	9.44	6.89
Materia volátil	20.7	1.27	19.7	21.7	6.13
Carbono fijo	69.0	1.38	68.0	70.1	2.00

Fuente: Elaboración propia

Notas: Estadísticos calculados a partir de las mediciones experimentales realizadas y que se aprecian en los cuadros 34 y 35.

Cuadro 26. Composición de los aceites combustibles obtenidos después de la operación del sistema por nueve horas.

Compuesto	Abundancia relativa (%)	
	Cromatograma 1	Cromatograma 2
2-pentilfurano	5.5±0.1%	4.9±0.1%
2-n-heptilfurano	0.0%	2.1±0.1%
4-metil-exo-tricicoundecano	2.5±0.1%	0.0%
2-isoamil pirazina	1.9±0.1%	1.8±0.1%
ciclohexano, 1,5-dietinil-2,3-dimetil(1-alfa,2-alfa,3-alfa,5-beta)	4.5±0.1%	0.0%
ciclohexano, 1,5-dietinil-2,3-dimetil(1-alfa, 2-beta, 3-beta, 5-beta)	0.0%	4.6±0.1%
2-n-octilfurano	2.4±0.1%	2.4±0.1%
biciclo[3.2.2]nona-2,6-dien-5-ol-4-ona	5.5±0.1%	5.1±0.1%
3-hexanol-2,3-dimetil	0.0%	8.3±0.1%
13-octodecenal, (Z)	0.0%	2.1±0.1%
Ácido 2-decanoico, metiléster	2.8±0.1%	0.0%
Ácido 9,12,15-octadecatrienoico, etileno, (Z,Z,Z)	0.0%	1.8±0.1%
1,3-dioxolano, 4-metil-2-pentadecilo	9.0±0.1%	0.0%
1,3-dioxolano, ácido 2-pentanoico, 2-metilo, etileno	1.6±0.1%	0.0%
17-octadecen-14-in-1-ol	33.3±0.1%	36.5±0.2%
Biciclo[4.3.0]nonano-7-metileno-2,4,4-trimetil-2-vinilo	14.3±0.1%	13.0±0.1%
3-ciclohexeno-1-metanol, alfa, 4-dimetil-alfa-[4-metil-3-pentenil]-,[R-[R*,R*]]	3.0±0.1%	0.0%
ciclohexeno, 1-metilo-4-(5-metil-1-metileno-4-hexenil)-(S)	0.0%	2.4±0.1%
Nonadecano	4.0±0.1%	3.7±0.1%
Eicosano	4.9±0.1%	5.8±0.1%
Tetracosano	2.7±0.1%	0.0%
Heptacosano	2.2±0.1%	5.6±0.1%
TOTAL	100.1±0.4	99.9±0.4%

Fuente: Elaboración propia

Notas: Compuestos y porcentajes de abundancia obtenidos a partir de los cromatogramas que se muestran en las páginas 164 – 150. La identificación de los distintos compuestos se realizó con la biblioteca de la NIST integrada al equipo de cromatografía.

Ilustración 5. Manual de operación para el sistema de pirólisis.

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ingeniería



Manual Específico de Operación del Sistema por Lotes de Pirólisis
a Escala Planta Piloto en el Laboratorio de Operaciones Unitarias
de la Universidad del Valle de Guatemala



Guatemala, septiembre de 2022

Continuación ilustración 5.

INTRODUCCIÓN

Este manual busca familiarizar al lector con el funcionamiento del equipo de pirólisis. La pirólisis es uno de los procesos que se ha investigado como alternativa para el tratamiento de residuos y de generar energía a base de biomasa. Se presenta la información técnica de los componentes que se tienen, su ensamblaje, sus dimensiones, su operación y su mantenimiento. Los procedimientos que aquí se presentan se han propuesto para la pirólisis de biomasa con los equipos seleccionados e instalados. Al momento de modificar alguno de los componentes del equipo es necesario llevar a cabo una revisión de los procedimientos y actualizarlos si resulta necesario.

Continuación ilustración 5.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	76
ÍNDICE	77
PROPÓSITO DEL EQUIPO	78
PRINCIPIO DE OPERACIÓN	78
CONCEPTOS	79
INFORMACIÓN TÉCNICA	80
Componentes del equipo	80
Condiciones de operación	80
Capacidad máxima del equipo	80
Instrumentación	80
Válvulas	80
DISEÑO DEL EQUIPO Y SUS PARTES	81
DIMENSIONES DEL EQUIPO	84
ARMADO DEL EQUIPO	86
DESARMADO DEL EQUIPO	86
PUESTA EN MARCHA	87
LIMPIEZA	89
MANTENIMIENTO	89
CUIDADOS Y PRECAUCIONES	90

Continuación ilustración 5.

PROPÓSITO DEL EQUIPO

El reactor semicontinuo de pirólisis busca obtener aceites combustibles y carbón vegetal a partir de la degradación térmica de la biomasa. Ambos productos se pueden utilizar como una fuente de energía renovable, específicamente, como biocombustibles. El sistema permite trabajar a escala planta piloto para la evaluación de pirólisis de biomasa a mayor escala que con el reactor de acero inoxidable con capacidad de 90 gramos.

PRINCIPIO DE OPERACIÓN

El sistema de pirólisis funciona a base del calentamiento del mismo por medio de gas licuado de petróleo (GLP). El calentamiento del sistema provoca que se desencadenen una serie de reacciones en la biomasa, propiciadas por degradación térmica. Estas reacciones consisten en la despolimerización de la celulosa, hemicelulosa y lignina que componen la mayoría de los biomateriales que se degradan por pirólisis. Con ello, se obtienen diversidad de compuestos orgánicos, tales como ésteres, ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, furanos, etc.

Los productos volátiles salen del reactor en forma gaseosa y se condensan al pasar por el condensador, que los enfría por medio de un intercambiador de tubos concéntricos que emplea agua como refrigerante. Los volátiles ya en estado líquido, caen en el tanque de recepción, donde se recuperan y se almacenan posteriormente. La materia sólida que queda en el reactor se retira y se almacena de igual forma, puesto que esta funciona como combustible sólido, al ser carbón vegetal.

El reactor de acero al carbono permite la pirólisis de biomasa con temperatura máxima de 390 °C. El flujo máximo de agua de enfriamiento es de 12 L/min y la presión de trabajo del cilindro es de 10 psi.

Continuación ilustración 5.

CONCEPTOS

Bio-Char. Carbón vegetal obtenido luego de la pirólisis de un material.

Biomasa. Toda la materia que proviene de seres vivos o que lo hayan estado anteriormente, tales como los animales y las plantas.

Bio-Oil. Producto líquido, compuesto por diversas sustancias orgánicas y trazas de agua, obtenido luego de la pirólisis de un material.

Chimenea del reactor. Tubo que va conectado directamente al reactor. Conducción por la que salen los compuestos volátiles del reactor.

Conducciones. Tuberías o mangueras que transportan algún fluido, ya sea líquido a gaseoso.

Controlador de temperatura. Dispositivo que registra la señal eléctrica emitida por la termocupla y la traduce en una señal visual.

GLP. Gas licuado de petróleo. Es una mezcla de hidrocarburos combustibles, principalmente propano y butano, que se almacena en cilindros presurizados y que a condiciones ambientales, se encuentra en estado gaseoso. En este trabajo el GLP se modeló como gas propano.

Hogar. Estructura de ladrillo y mortero refractario que aísla la llama del ambiente y disminuye las pérdidas de calor del sistema.

Termocupla. Sensor de temperatura que por medio de la diferencia de potencia entre dos alambres de metal, registran la temperatura de un medio.

Continuación ilustración 5.

INFORMACIÓN TÉCNICA

Componentes del equipo

Componente	Características
Reactor	Acero al carbono
Condensador	Acero al carbono
Tanque de recepción	Aluminio
Hogar	Ladrillo y mortero refractario
Quemador	Hierro colado
Mangueras de agua	Plástico reforzado
Manguera de gas	Plástico reforzado
Termocupla	Tipo K
Manómetro	0-60 psi

Condiciones de operación

Temperatura	Hasta 400 °C
Presión	101.325 kPa
Voltaje	110 V
Caudal de agua de enfriamiento	0.173 L/s

Capacidad máxima del equipo

Capacidad máxima de alimentación	15 Litros
Capacidad máxima de recepción de productos	12 Litros

Instrumentación

Instrumento	Designación
Manómetro Cilindro	PI-1
Manómetro reactor	PI-2
Termocupla	TT-1
Controlador de temperatura	TI-1

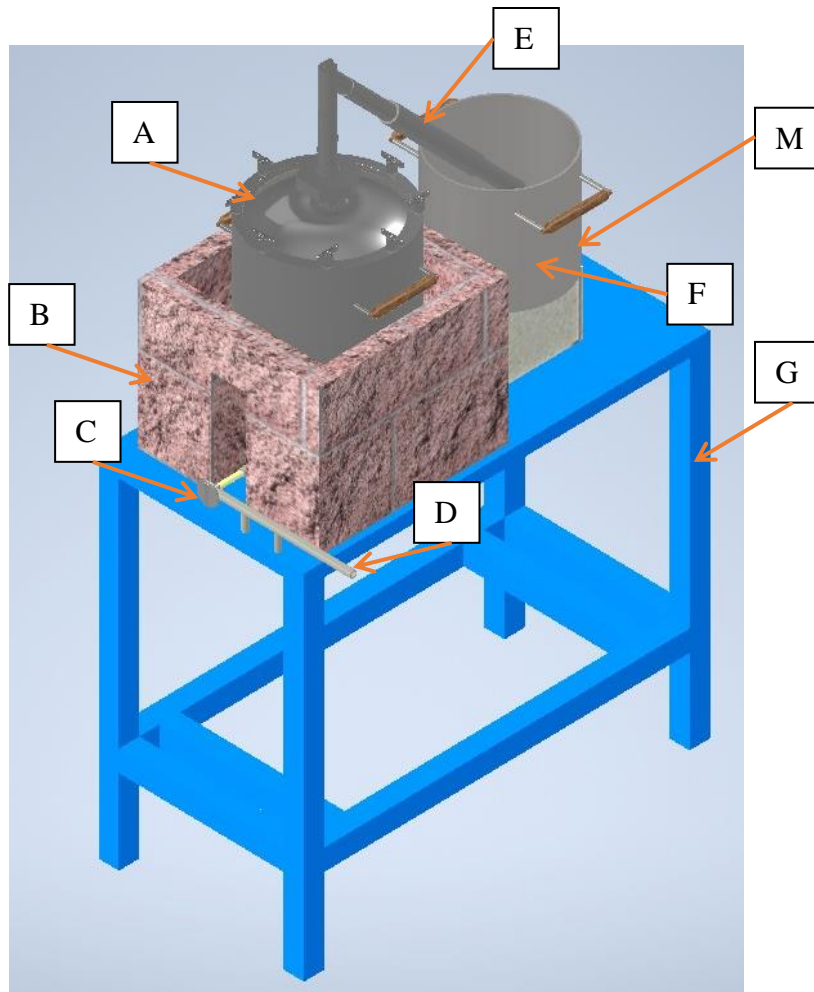
Válvulas

Válvula	Designación
Regulador del quemador	V-01
Suministro del cilindro GLP	V-02
Salida tanque de recepción	V-03
Grifo	V-04

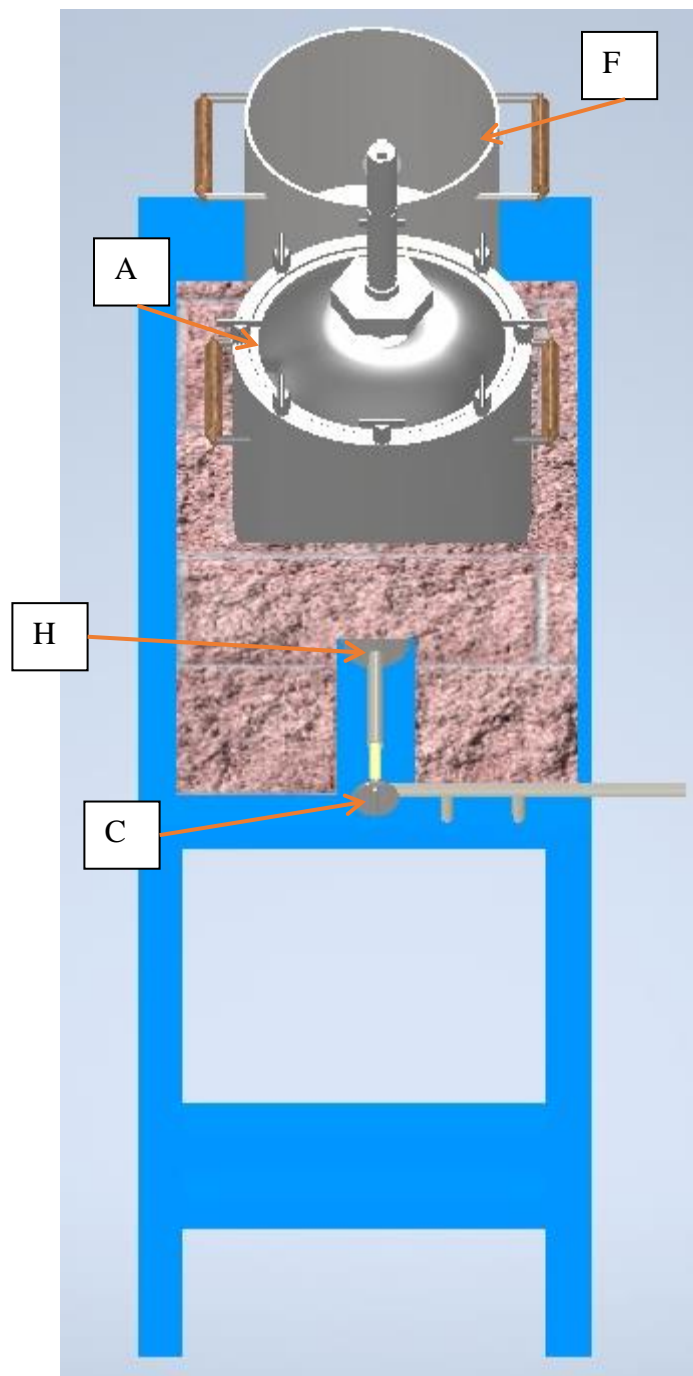
Continuación ilustración 5.

DISEÑO DEL EQUIPO Y SUS PARTES

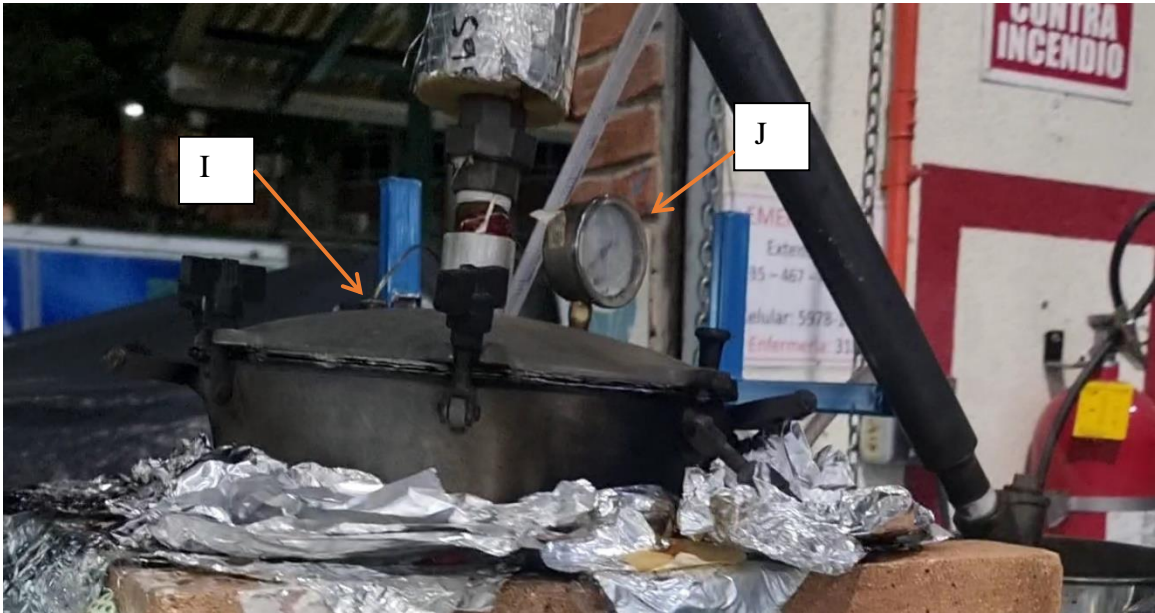
Designación	Parte del equipo
A	Reactor
B	Hogar de ladrillo y mortero refractario
C	Válvula reguladora
D	Conexión a cilindro GLP
E	Condensador
F	Tanque de recepción
G	Mesa de trabajo
H	Quemador
I	Termocupla (TT-1)
J	Manómetro reactor (PI-1)
K	Válvula cilindro GLP (V-02)
L	Manómetro cilindro GLP (PI-2)
M	Salida del tanque de recepción (V-03)



Continuación ilustración 5.



Continuación ilustración 5.



Continuación ilustración 5.

DIMENSIONES DEL EQUIPO

HOGAR	
Dimensión	Magnitud (cm)
Alto	34.60
Ancho	46.50
Largo	46.50
Ancho apertura	8.70
Alto apertura	24.70

MESA	
Dimensión	Magnitud (cm)
Alto	83.60
Ancho	50.50
Largo	99.80

QUEMADOR	
Dimensión	Magnitud (cm)
Diámetro	7.50
Alto	10.00

REACTOR	
Dimensión	Magnitud (cm)
Diámetro externo	33.00
Diámetro interno	29.80
Alto	28.00
Diámetro de la salida	3.34

SALIDA DEL REACTOR (CHIMENEA)	
Dimensión	Magnitud
Diámetro nominal	1"
Largo	25 cm

ACCESORIOS	
Dimensión	Magnitud
Diámetro nominal	1"

Continuación ilustración 5.

CONDENSADOR	
Dimensión	Magnitud
Diámetro nominal sección interior	1"
Diámetro nominal chaqueta	1 ¼"
Largo	60 cm
Largo chaqueta	47 cm

CONDENSADOR	
Dimensión	Magnitud
Diámetro nominal sección interior	1"
Diámetro nominal chaqueta	1 ¼"
Largo	60 cm
Largo chaqueta	47 cm

REACTOR	
Dimensión	Magnitud (cm)
Diámetro externo	28.50
Diámetro interno	27.50
Alto	24.90

Continuación ilustración 5.

ARMADO DEL EQUIPO

- Una vez alimentado el reactor, colocar el sello de grafito y sobre él, la tapa del mismo.
- Asegurar la tapa del reactor, colocando los tornillos en su posición y enroscando las tuercas y las mariposas sobre los tornillos.
- Colocar el reactor en el hogar, sobre el soporte dispuesto para este propósito.
- Posicionar el sistema salida de reactor-condensador sobre la tapa del reactor y enroscar la unión universal del tubo con el niple que sobresale de la tapa del reactor. Asegurarse que el sistema ha quedado fijo y que el condensador descansa sobre el soporte dispuesto para ello.

DESARMADO DEL EQUIPO

- Desenroscar la unión universal y colocar el sistema chimenea-condensador sobre el soporte de los mismos.
- Retirar el reactor del hogar y colocarlo sobre una mesa.
- Desenroscar las mariposas y las tuercas.
- Levantar la tapa del quemador. De ser necesario, ayudarse con un martillo y golpear suavemente la tapa, hasta que se liberé el vacío y se logre retirar la tapa con facilidad.
- Colocar la tapadera boca arriba.
- Proceder a descargar el reactor.

Continuación ilustración 5.

PUESTA EN MARCHA

Materiales:

- Biomasa.
- Sistema de pirólisis.
- Toma de agua.
- Conexión a electricidad 110 V.
- Cilindro de gas propano de 60 libras.
- Termocupla tipo K.
- Balanza de piso.
- Balanza semi-analítica.
- 10 mL de acetona.
- 10 mL de hexano.
- Esponja.

1. Cuantificar biomasa de alimentación con una balanza de piso.
2. Cargar materia prima al reactor. Referirse a capacidad máxima del reactor para la alimentación de la biomasa.
3. Montar el reactor en el hogar, colocar la tapa y montar el sistema de condensación.
4. Introducir TT-1 en el termopozo.
5. Conectar servicios auxiliares.
 - a. Conectar condensador a la alimentación de agua.
 - b. Abrir la V-04.
 - c. Conectar TIC-1 del TT-1 a la conexión de 110 V.
 - d. Conectar manguera del cilindro de gas propano al dosificador del quemador.
6. Abrir V-02.
7. Fijar la presión de alimentación a 10 psi. Verificar esto con el PI-1.
8. Abrir V-01 a 5° contra las manecillas del reloj.
9. Estabilizar la temperatura del reactor entre 120 y 150 °C.
10. Agotar contenido de agua de la biomasa.
11. Aumentar la apertura de la V-01.

Continuación ilustración 5.

12. Estabilizar la temperatura del reactor entre 160 y 180 °C.
13. Comenzar la recolección de aceites combustibles.
14. Abrir más la V-01 de manera que se tenga una tasa de aumento de temperatura mínima de 1 °C/min y máxima de 1 °C/s.
15. Estabilizar la temperatura del reactor a 210 °C.
16. Mantener la temperatura a 210 °C durante 30 minutos.
17. Continuar con la rampa de temperatura definida en el paso 13 hasta alcanzar los 260 °C.
18. Mantener la temperatura del sistema a 260 °C durante 30 minutos.
19. Repetir pasos 16 y 17 con aumentos de 50 °C e intervalos de tiempo de 30 minutos hasta alcanzar los 400 °C. o hasta que se agoten los aceites combustibles.
20. Cerrar V-01.
21. Cerrar V-02 del cilindro de gas propano.
22. Desconectar TIC-1 del TT-1.
23. Cerrar la V-04 de agua de enfriamiento.
24. Recolectar los aceites combustibles que se contienen en el tanque de recepción abriendo la V-03.
25. Cuantificar la masa de los aceites obtenidos.
26. Dejar que el sistema alcance temperatura ambiente.
27. Desconectar condensador.
28. Retirar tapa del reactor.
29. Recolectar char obtenido.
30. Cuantificar la masa del char obtenido.
31. Limpiar tanque de recepción con 10 mL de acetona y con 10 mL de hexano.
32. Limpiar reactor con 10 mL de acetona y con 10 mL de hexano.

Continuación ilustración 5.

LIMPIEZA

- Preparar una solución de 100 mL 50:50 con n-hexano y acetona.
- Enjuagar el reactor con la solución preparada. Utilizar una esponja para limpiar mejor las paredes del reactor.
- Limpiar la tapa del reactor con la solución de hexano y acetona, empleando una esponja.
- Desechar la solución en un frasco de desechos.

MANTENIMIENTO

- Cambiar sello de grafito después de 10 ciclos de operación y verificar que ni la chimenea ni el condensador presenten obstrucciones.
- Verificar después de cada pirólisis si el reactor presenta óxido (visualmente se aprecia como una capa de polvo negro). De ser así, removerlo con papel.
- Comprobar después de cada operación que el reactor mantiene su integridad.
- Evaluar las mangueras y el sistema de suministro de GLP para asegurarse que no existan fugas.
- Realizar una limpieza de la salida del reactor y del condensador con un cepillo, después de 20 ciclos de operación.

Continuación ilustración 5.

CUIDADOS Y PRECAUCIONES

- Fijar el sistema en una posición antes de iniciar la operación, colocando los seguros de las llantas.
- Conectar la manguera de entrada al condensador e introducir la manguera de salida en el drenaje.
- Conectar el controlador de temperatura a la toma de 110 V, cuidando que el cable no entre en contacto con agua.
- Asegurarse que las tuercas y las mariposas están fijas y apretadas.
- Abrir la válvula del cilindro previo a abrir la válvula del quemador.
- Al encender el quemador, abrir lentamente la válvula, para evitar que la llama se propague bruscamente.
- No tocar el hogar, el reactor ni la salida del reactor durante la operación del equipo.
- En caso que el equipo se presurice, apagar inmediatamente el quemador y cerrar la válvula del cilindro. Proceder a remover el tapón de la que conecta la salida reactor del quemador con el condensador y limpiar el tubo.
- Al momento de descargar el reactor, la tapa debe poderse retirar con facilidad. Si está se encuentra atascada, es por el vacío que se generó en el sistema durante la operación. En este caso, golpear suavemente la tapa con un martillo hasta liberar el vacío y que se pueda retirar con mayor facilidad.

VIII. DISCUSIÓN

Como objetivo principal se planteó implementar un sistema de pirólisis semicontinuo, a través de la selección de los materiales y equipos que lo conformarían por medio de balances de masa y de energía, así como técnicas de selección de equipos. Los objetivos secundarios que se plantearon fueron comprobar el funcionamiento de los equipos instalados para definir sus parámetros de operación; evaluar el sistema por medio de corridas experimentales, para establecer su variabilidad y desarrollar un manual de operación.

En el Cuadro 12 se puede observar que entre los contenedores seleccionados se encuentran un tanque de veinte litros que funcionaría como reactor, un tanque de recepción de quince litros y un cilindro de GLP de sesenta libras, equivalente a veintisiete kilogramos. El material del reactor se seleccionó como acero de bajo contenido de carbono ya que este material tiene la capacidad de soportar hasta los 425 °C en condiciones de bajo estrés mecánico. Como lo muestra la Figura 13, la temperatura máxima que alcanzó el sistema fue de 394 °C. El reactor mantuvo su estructura como se puede apreciar en la Ilustración 8, lo que evidencia que el material seleccionado fue capaz de soportar las temperaturas a las que se sometió el equipo. Cabe destacar que el sistema no soporta las temperaturas máximas para la pirólisis de polímeros, las cuales se presentan en el Cuadro 5. Para la realización de este proceso, se recomienda evaluar los parámetros de operación y los rendimientos obtenidos de productos de pirólisis con un reactor de acero inoxidable 309 o 310 para la pirólisis de polímeros sintéticos. Se sugieren las aleaciones anteriores puesto que estas incorporan níquel y manganeso, lo que evita la sensitización del material. Por otra parte, se seleccionó un tanque de recepción de aluminio dado que el producto se recibiría a temperatura ambiente, aproximadamente, y tampoco se sometería el tanque a estrés mecánico. El Cálculo 5 muestra que el tanque de recepción tenía la capacidad de contener los productos líquidos derivados de la pirólisis de biomasa. Según la base de cálculo establecida, 6 kg de alimentación, el volumen que se obtendría de productos líquidos sería de 1.81 L, por lo que un tanque de 15 L se podría utilizar para la recolección del líquido obtenido.

Otro aspecto importante que se tomó en consideración tanto para el reactor como para el tanque de recepción fue su capacidad. Para el caso del reactor, esta se dimensionó de tal manera que se pudiese alimentar máximo 15 litros de biomasa, siendo esta el 75% del volumen total de este contenedor. Con ello, sería posible alimentar por lo menos 1 kg de biomasa, siempre y cuando esta tuviese una densidad de bulto de al menos 63 kg/m³. Para el material sólido compuesto de residuos de cáscara y semilla de aguacate, biomasa que se utilizó para las corridas experimentales, la alimentación máxima que se podría procesar en el reactor sería de 6 kg, magnitud que se empleó como base de cálculo para dimensionar el cilindro de GLP, el condensador y la salida del reactor. En el caso del tanque de recepción, se estableció que el volumen fuese igual a la capacidad máxima del reactor, 15 litros, para garantizar que pudiese recolectar toda el agua y aceite de pirólisis obtenidos durante la operación del equipo.

La capacidad del cilindro se seleccionó de manera que suministrara suficiente combustible para la operación del sistema por varios ciclos. Como se muestra en el Cálculo 3, la masa proyectada de propano para una corrida con una alimentación de 6 kg, era de 1.07 kg, por lo que un cilindro de GLP de 60 lb permitiría operar varios ciclos. La masa de propano proyectada para un ciclo de operación se calculó considerando que el sistema aprovecharía el 50% de la energía suministrada, sin embargo, como se puede observar en el Cuadro 22, la masa de propano que se empleó para procesar 2.27 kg de alimentación fue de, por lo menos 3.56 kg y a lo sumo 3.80 kg, lo cual es mayor a los 1.07 kg proyectados. A pesar de ello, el cilindro seleccionado sí tenía la capacidad de suministrar combustible para varios ciclos. Este incremento en la masa de propano necesaria para llevar a cabo la pirólisis fue causado por las pérdidas de calor del sistema, puesto que el reactor no estaba aislado en su totalidad y que también hubo energía que se perdió en el calentamiento de los ladrillos. Considerando lo anterior, se recomienda realizar un análisis energético del sistema para disminuir el consumo energético del equipo.

El grosor de los contenedores se determinó según la aplicación de cada uno. En el caso del reactor, el grosor del material se seleccionó de 2.5 cm, puesto que el sistema no se iba a presurizar y, nuevamente, no se vería sometido a condiciones de estrés mecánico, pero sí debía mantener su estructura a la temperatura máxima de operación. Para el tanque de recepción, se utilizó un contenedor con un grosor de 1 cm, puesto que el producto se recolectaría a una temperatura similar a la ambiental y el tanque se encontraría abierto al ambiente. Finalmente, el grosor del cilindro de GLP está estandarizado según la norma RTCA 23.01.29:05, por lo que esta medida se corresponde con lo establecido en el documento técnico.

Además de los contenedores, se llevó a cabo la selección de conducciones como se detalla en el Cuadro 13. Se denominó conducción a todas las tuberías y mangueras que transportaban fluidos. Los fluidos podían ser los líquidos y gases obtenidos de la pirólisis, el gas propano y el agua de enfriamiento del condensador.

Se seleccionó un condensador con un diámetro externo de 1 ¼" y un diámetro interno de 1 pulgada considerando el caudal que sería empleado para el diseño del condensador y una transferencia de calor de 398 W. También se tomó en consideración que se tendría un flujo máximo de 0.016 kg/min, por lo que se optó por un tubo que permitiera el flujo libre de los compuestos volátiles y que no se obstruyera por la condensación gradual de los productos de pirólisis. Este flujo másico se calculó a partir de la alimentación máxima de biomasa en el reactor, 6 kg, y un tiempo de operación de 6 horas. El largo de la chaqueta del condensador se obtuvo de manera que esta pudiese condensar el producto más abundante en la fracción ligera y la sustancia más abundante en la fracción pesada a la tasa de flujo máxima proyectada. Esto según los productos generados de acuerdo al mecanismo de reacción de la pirólisis.

Para la fracción de ligeros se utilizó ácido acético y para la fracción pesada 2,4-dimetilfenol. Con un caudal mínimo de 84 mililitros sobre segundo, se determinó que el largo de la chaqueta, para condensar ácido acético, debía ser de 37.86 centímetros. Para lograr condensar el 2,4-dimetilfenol, el largo de la chaqueta debía ser 29.61 centímetros. Al instalar el condensador, se sobredimensionó el largo del intercambiador de calor en un 24%, según la longitud obtenida para condensar la fracción ligera, con el objetivo de garantizar que todos los gases condensables se transformaran en líquido. Por esa razón, se estableció que la sección de 1 ¼ pulgada tuviese 47 centímetros de largo. Adicionalmente, se estableció que la sección de 1 pulgada tuviese un largo de 60 centímetros para poder conectar el condensador a las otras conducciones y también para que hubiese una sección de enfriamiento por convección natural, una vez más, para garantizar que los volátiles se condensaran. Se seleccionó el acero de bajo contenido de carbono como material del condensador para mantener la uniformidad del material y considerando que los gases que entraran al condensador estarían calientes.

En base al largo de chaqueta que se estableció, se calculó que el flujo másico máximo de ligeros que podría circular por el condensador, para un caudal de agua de enfriamiento de 84 mL/s, sería de 2.07 kg/min. En el caso de los pesados, el flujo máximo sería de 2.65 kg/min. Un flujo másico mayor representaría la pérdida de material volátil condensable y una disminución en el rendimiento

de los aceites de pirólisis obtenidos en el proceso. Para el caudal real de operación de agua de enfriamiento, el cual fue de 0.173 L/s, la cantidad máxima de ligeros que puede circular por el condensador aumenta a 2.13 kg/min y de pesados, a 2.72 kg/min.

A medida que la reacción progresa, la velocidad de la misma disminuye lo que, a su vez, implica que el flujo másico de productos baja. Con un flujo másico bajo, se debe tener una salida del reactor que no provoque que el producto condense en esa conducción. Por ello, la salida del reactor se dimensionó con base en el flujo mínimo planteado, el cual fue de 0.003 kg/min, obteniendo un largo máximo de 44.73 centímetros. El flujo mínimo se calculó como el 18% del flujo máximo que se tendría de material volátil, previendo que en la etapa final de la pirólisis esta sería la magnitud del flujo másico de volátiles. Al tener la conducción una longitud menor a los 44.72 centímetros, se evitaría que las sustancias condensables más pesadas se transformaran en sólido a la salida del reactor y que estas pudieran generar obstrucción a la salida, si se llegara a acumular producto condensado. Para evitar que el producto condensara en la salida, se dimensionó en un 44% menos a lo obtenido en el Cálculo 1, por lo que se le asignó un largo de 25 centímetros. La salida del reactor no presentó acumulación que obstruyera el flujo de gases, por lo que la longitud de la misma permitió el flujo del producto hacia el condensador y la recuperación de este último. Esto último también se vio reflejado en que el sistema no se presurizó y que el manómetro se mantuvo en 0 psig. Con el largo propuesto, el flujo másico mínimo que puede circular por la salida del reactor, sin condensar es de 0.0019 kg/min.

En cuanto a la conducción del gas y la entrada del quemador, se seleccionaron de acero galvanizado para evitar la corrosión por exposición al ambiente y a altas temperaturas. El diámetro de estos se seleccionó de 3/8 de pulgada al ser conducciones de gas, en donde no se requería flujos altos del combustible. En cuanto a la manguera que une el cilindro con la conducción del gas, se seleccionó de PVC y con fibras de poliéster para soportar altas presiones para flujos altos. Se emplearon abrazaderas para evitar fugas de gas. Para el agua de refrigeración, se utilizó una manguera del mismo material que la manguera de gas. Esta manguera se cortó para obtener dos trozos de 5 metros. El material de las mangueras se seleccionó a manera que resistieran flujos de gas de hasta 15 psi y flujos de agua de hasta 18 L/min y que estas no se deformaran.

Los otros materiales que se escogieron para la construcción del reactor fueron los ladrillos de arcilla refractaria, que permitió asilar la llama del ambiente. Por otra parte, como se muestra en el Anexo 1, la temperatura máxima de operación del material es de 1500 °C. Los ladrillos lograron

disminuir las pérdidas de calor y aislar el reactor parcialmente del ambiente, lo cual se evidencia en la Figura 18, donde se aprecia que los ladrillos se calentaron más lento de lo que se calentó el sistema. Por otra parte, la temperatura que alcanzó el ladrillo era menor que la que alcanzó el reactor. Para unir los ladrillos y colocar otra resistencia térmica en el interior del hogar se empleó mortero refractario, con una temperatura máxima de operación de 1350 °C, lo cual se presenta en el Anexo 2. Tanto la temperatura máxima de operación de los ladrillos como del mortero es mayor a la temperatura máxima de operación de la pirólisis, la cual osciló entre los 363 °C y 394 °C.

Para unir las conducciones de acero de bajo contenido de carbono, se emplearon accesorios de este mismo material para que fuesen capaces de resistir las temperaturas de trabajo y mantener también la uniformidad de materiales. Esto se puede ver en el Cuadro 14. También se colocó un termopozo de acero de bajo contenido de carbono, que permitiría que la termocupla registrara la temperatura en el interior del reactor. Un termopozo de acero al carbono resistiría las altas temperaturas que se tendrían dentro del reactor, por las propiedades del material. También se colocó también un manómetro de seguridad para monitorear que el sistema no acumulara presión en su interior. Esto se debió a que un aumento en la presión interna del sistema implicaría obstrucción en la salida del reactor y esto, a su vez, sería un indicativo de que se requiere detener la operación del sistema. Además del manómetro, se colocó una termocupla tipo K que permitiese el monitoreo de la temperatura dentro del reactor. Se seleccionó una termocupla con estas características debido a que es capaz de soportar hasta 800 °C sin comprometer el sensor. Para poder registrar la señal de la termocupla y visualizar la temperatura, se instaló un controlador. Esto se muestra en el Cuadro 14, en las ilustraciones 2 y 4.

Previo a la puesta en marcha del sistema, se comprobó que este no presentara fugas con una alimentación de agua, la evaporación de esta y la recolección del condensado en el tanque de recepción. En el cálculo se muestra que la masa recolectada fue de 1.38 kg y que la masa de agua remanente en el reactor fue de 3.22 kg. Al sumar ambos valor se comprueba que el agua en el sistema es igual a la cantidad de agua alimentada, por lo que el equipo no presentó fugas.

La termocupla seleccionada se calibró para analizar su respuesta ante un cambio de temperatura. En la Figura 12 se aprecia que la relación de la respuesta de un termómetro de alcohol y de la termocupla es lineal. En el intervalo entre los 34 y 42 °C, las temperaturas registradas por la termocupla y por el termómetro coincide. Fuera de esos intervalos, la diferencia entre ambos instrumentos es de 1 y 2 °C. Esto último se puede confirmar en el Cuadro 28. Por otra parte, la

pendiente del modelo evidencia que la termocupla registra cambios en la temperatura con mayor rapidez que el termómetro, lo cual se debe a la histéresis que presentan tanto el termómetro como el termopar, a la sensibilidad de ambos instrumentos y al error sistemático asociado a ellos. Como se presenta en el Cuadro 18, al extrapolar el modelo a una temperatura máxima de 400 °C según el termómetro de alcohol, el termopar debería registrar una temperatura de 411 °C, lo que representa un error relativo del 2.84%.

En la Figura 13 se presenta la tasa de calentamiento del reactor así como la curva de mejor ajuste que describe su comportamiento. El coeficiente de determinación obtenido muestra que el modelo matemático se ajusta a los datos de temperatura obtenidos durante la operación del equipo y permite predecir la temperatura del sistema en función del tiempo. Tanto el modelo como la curva muestran que de cero a cien minutos, se logró aumentar la temperatura a 423.15 K (150 °C) y que para aumentar la temperatura a 573.15 K se necesitaron aproximadamente cuatrocientos cincuenta minutos. Esto se debe a que, a partir de los 423.15 K, la tasa de calentamiento cae y el equipo aumenta de temperatura de forma más lenta. La región del modelo entre los 0 K y los 423.15 K corresponde a la pre-pirólisis o eliminación de agua de la materia prima. Luego de esta etapa, comienza la pirólisis, donde la energía suministrada se emplea no solo para vaporizar el material volátil, sino para que se lleve a cabo la ruptura de las cadenas poliméricas y la formación de radicales libres. Hasta los 553.15 K se dio la formación de ligeros, lo cual se puede observar con el cambio de pendiente que se da en este punto. Posteriormente, se dio la formación de pesados. Esto también se observó durante la experimentación, en donde los productos ligeros tenían un color más claro y traslúcido, mientras que los pesados tenían una tonalidad oscura. Estos productos se obtuvieron en los intervalos de temperatura mencionados. Los productos ligeros y pesados se pueden apreciar en las ilustraciones 10 y 11 respectivamente.

La variación de la masa de sólido, producto líquido y producto gaseoso obtenidas con el tiempo, para la pirólisis de cáscara y semilla de aguacate, se muestra en la Figura 14. En ella se muestra que a partir de, aproximadamente, los 500 minutos, la velocidad de reacción comienza a disminuir, lo cual da indicios que a partir de este momento se comienza a completar el proceso de pirólisis. En cuanto al modelo cinético, la curva representada en Figura 15 y obtenida por medio del método Runge-Kutta 4 se ajusta a los datos de la conversión con respecto al tiempo, lo cual se confirma también con el coeficiente de determinación, el cual fue de 0.9954. Se observa, sin embargo, que entre los 320 y 400 minutos se presenta una desviación de los datos reales con respecto al modelo. Esto se debió a que la materia prima poseía defectos en la red cristalina de la celulosa, hemicelulosa

y lignina, lo cual va de la mano con la presentación amorfa de la alimentación y que también experimentó sinterización, lo cual explicaría una disminución en la conversión. A pesar de ello, el modelo sí permite predecir la cinética de reacción con respecto al tiempo. La Figura 16 muestra que las desviaciones mencionadas anteriormente se dieron específicamente en dos intervalos: en primer lugar, entre los 490 y 510 °C, y en segundo lugar, entre los 525 y 560 °C. Cabe destacar que el modelo cinético y sus parámetros son específicos para la biomasa utilizada en la experimentación, para una operación semicontinua.

Un parámetro a destacar del modelo cinético es que la energía de activación obtenida está en el orden de los 10^1 mega Joules, lo cual es 100 veces más alto que los órdenes de magnitud reportados en el Cuadro 7. Las pérdidas de calor ocasionan que la energía de activación sea mayor, pero también lo hace la transferencia de calor dentro del sistema. La conductividad del material varía conforme cambia su composición. Por otra parte, la transferencia de masa que se da desde la difusión de los compuestos generados desde las partículas sólidas de la materia prima, también interviene en la reacción y afecta la cantidad de energía necesaria para la formación de productos. En los análisis termogravimétricos las condiciones son más controladas y homogéneas para el material analizado, mientras que en el reactor, las condiciones son más variables. Por lo tanto, se recomienda proponer un modelo cinético que contemple los efectos de la transferencia de masa y de calor en el sistema para comparar su ajuste con el del modelo cinético propuesto en este trabajo. Asimismo, se recomienda evaluar el incorporar un agitador en el reactor para estudiar su efecto en la transferencia de calor y de masa en el sistema.

Se evaluó el funcionamiento del condensador por medio de la temperatura del mismo a la salida. En la Figura 17 se puede observar la temperatura de salida del condensador durante la operación del sistema, desde que se obtuvo el agua proveniente de la deshidratación de la materia prima. En ella se puede notar que si bien existen algunos puntos atípicos, la temperatura se mantuvo constante a lo largo de la operación. El Cuadro 21 muestra que la temperatura media durante la operación fue de 27.3 °C. Asimismo, el intervalo de confianza para la temperatura, con un 95% de confianza, arroja que la temperatura media para una operación de nueve horas del sistema, se encuentra entre los 27.2 y 27.4 °C. Esto evidencia que la temperatura del condensador se mantuvo constante durante la operación. Los puntos atípicos que debieron a las condiciones climáticas, puesto que por la conductividad que tiene el acero al carbón, este tiende a ser susceptible a cambios ligeros de temperatura. La temperatura media de salida del condensador evidencia que únicamente los gases no condensables se liberaron al ambiente y que todos los volátiles se transformaron en líquido. Con

lo anterior se comprobó también que un flujo de 0.173 L/s de agua de enfriamiento permite recuperar los productos condensables en su forma líquida.

Se estableció que para obtener una pirólisis completa del material se necesita operar el sistema, por lo menos, durante cuatrocientos noventa y cinco minutos y quinientos cuarenta minutos como máximo, dado que la composición del producto sólido obtenido difería a la de la materia prima, luego de operar el equipo dentro del intervalo de tiempo mencionado anteriormente.

En el Cuadro 24 se observa que la materia alimentada posee alcoholes, éteres, aromáticos y cadenas de alcanos. Estas son características de la celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyas espectros de infrarrojo muestran bandas de absorción como las ya mencionadas. Las tensiones carbono-hidrógeno y del grupo alcohol en los números de onda 3273.49 cm^{-1} y 2931.11 cm^{-1} son características de la celulosa. La lignina también presenta las bandas características de la celulosa pero, además, presenta bandas en 1634.79 cm^{-1} y en 1006.71 cm^{-1} que representan la vibración de un grupo aromático y la tensión del enlace carbono-oxígeno de los éteres. Las bandas correspondientes a la hemicelulosa son las mismas que las de la celulosa, siendo la única banda que permite la diferenciación entre ambos polisacáridos, la que es cercana a números de onda de 1040 cm^{-1} . Dado que esta banda se traslapa con la tensión carbono-oxígeno, no es posible considerarla. A pesar de lo anterior, por las bandas obtenidas, no se descarta la presencia de hemicelulosa. Por otra parte, el pico que se presenta 2162.82 cm^{-1} se identificó como la banda del grupo nitrilo que indica la presencia de cianuro. Por el tamaño del pico, se infiere que la concentración es baja comparado con los otros compuestos presentes en la materia prima. Con lo expuesto anteriormente, se estableció que la materia prima estaba compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina.

El producto sólido obtenido luego de la pirólisis no presentó la misma composición que la materia prima, sino que se determinó que estaba compuesto únicamente por carbono puesto que no generó ninguna banda de absorción en la región infrarrojo, sino que mantuvo una transmitancia constante, como lo evidencia su espectro en la Figura 28, donde se encuentran los espectros sobrepuestos. En lo que respecta a los productos obtenidos en operaciones de pirólisis incompleta, se observó que el material sólido de color marrón presentó los mismos grupos funcionales que la materia prima, pero en menor concentración. Nuevamente, en la Figura 28 se aprecia que las bandas del material de pirólisis incompleta son más pequeñas que las de la materia prima. Cabe destacar que entre el material color marrón y el material color negro hay una diferencia en composición: el

material color marrón aún presenta grupos éter mientras que el material color negro únicamente presenta alquenos. Esto implica que la descomposición de los polisacáridos se completó en mayor medida en el material negro, ya que la ausencia de grupos éter indica que hubo ruptura de los enlaces glicosídicos de los polisacáridos que originalmente conformaban la materia prima.

Los rendimientos obtenidos para cada producto de pirólisis se muestran en el Cuadro 23. El producto con rendimiento menos variable fueron los aceites de pirólisis (bio-oil), lo cual se confirma con el coeficiente de variación obtenido para este producto, que fue del 4.61%. Al ser este menor al 5%, cabe destacar que el rendimiento no presentó variabilidad. En el caso del sólido, su rendimiento sí presentó variabilidad, pero esta fue menor a la de los rendimientos de gas y de agua extraída. El primero presentó un coeficiente de variación del 16.3% mientras que para el gas y el agua se obtuvo una desviación estándar relativa de 37.8% y 32.7%. Esta variabilidad se debió a diferencias en la velocidad de calentamiento, que no fue exactamente la misma para todos los lotes, puesto que depende no solo de la apertura de la válvula y la intensidad de la llama, sino que también de la transferencia de calor en el sistema. Calentamientos más rápidos afectaron los mecanismos de reacción. Como se muestra en el Cuadro 4, entre más alta la tasa de calentamiento, más aumenta el rendimiento de los bio-oils. Por otra parte, se puede notar que cambiar la tasa de calentamiento de la materia prima implica un cambio en los rendimientos de los productos gaseosos obtenidos. En cuanto al agua obtenida, las diferencias en el rendimiento se debieron al grado de hidratación de la materia prima.

Para caracterizar el producto sólido se llevó a cabo un análisis proximal para carbón, según la metodología ASTM D3172 que lo norma. Los resultados se presentan en el Cuadro 25. Se obtuvo que para los tres lotes procesados, la humedad media del producto es de 1.32% (g/g). Con un 95% de confianza, el char obtenido tendrá una humedad menor al 2.00% (g/g), puesto que el límite superior del intervalo de confianza es de 1.51% (g/g). Los datos obtenidos en esta parte del análisis proximal presentaron cierta dispersión, lo cual se refleja con el coeficiente de variación de 18.8%. Esto fue ocasionado, una vez más, por el contenido de humedad de la materia alimentada. En el caso de las cenizas, se obtuvo que, con un 95% de confianza, el contenido máximo era de 9.44% (g/g), lo que implica que al menos el 90.56% (g/g) de la materia del carbón vegetal se podía aprovechar para generar energía. Es decir, el material combustible del carbón constituía por lo menos el 90.56% (g/g) de este. En cuanto al material volátil, se puede apreciar que, en promedio, la materia volátil constituye el 20.7% (g/g) del bio-char. Según el intervalo de confianza al 95%, el contenido máximo de materia volátil es de 21.68% (g/g). Al ser menor al 25% (g/g), el carbón

vegetal no arderá de forma espontánea, lo cual significa que será difícil que comience a arder. Esto se comprobó de forma cualitativa y se puede observar en la Ilustración 13. Todos los resultados del análisis proximal dependientes de la composición química del carbón vegetal (cenizas, material volátil y carbono fijo) presentaron datos precisos, lo cual se refleja con los coeficientes de variación obtenidos para estos análisis, lo cuales fueron menores al 10%. Por consiguiente, los porcentajes máxicos esperados para cada aspecto tenderán a asemejarse a las medias experimentales obtenidas. Cabe mencionar que las fuentes de error del análisis proximal fueron las que se detallan a continuación. Para el análisis de humedad, una fuente de error es la humedad ligada de la muestra, ya que esta al encontrarse adsorbida fuertemente en la estructura más interna del carbón vegetal, no es posible eliminarla por completo horno de secado convencional. Por otra parte, a pesar que los crisoles se encontraban cubiertos, cierta cantidad de aire pudo circular al interior de estos dado que no es un equipo que se encuentre sellado. Esto provocaría que la muestra absorbiera humedad del ambiente. En cuanto al análisis de material volátil, debido a que no se contaba con crisoles de nicromo ni un horno mufla acondicionado para el análisis de materia volátil, se llevó a cabo la determinación a una temperatura menor. Con una tasa de calentamiento menor, parte del carbono fijo del char comenzó a arder. Dado que el tiempo de exposición de la muestra a altas temperaturas fue menor a 15 minutos, no se perdió mucho material. Esto se confirma con el contenido medio de carbono fijo que fue de 69.0% (g/g). Por otra parte, según el intervalo de confianza al 95%, el contenido mínimo de carbono fijo esperado es de 68.0% (g/g), el cual es similar al del carbón bituminoso. También se comprueba con el hecho que para que el bio-char obtenido combustionara completamente a 600°C, se necesitaron 6 horas. Lo anteriormente expuesto también es un indicativo que el material volátil es ligeramente menor al que en realidad se reportó.

Se obtuvo los componentes del productos líquido por medio de cromatografía de gases con espectrómetro de masas acoplado. Según lo observado en el Cuadro 26, el compuesto más abundante en los aceites de pirólisis, según ambos cromatogramas, es un alcohol, el 17-octadecen-14-in-1-ol. También se obtuvo furanos, otros compuestos oxigenados, un compuesto nitrogenado y alcanos de alto peso molecular. La obtención de compuestos oxigenados concuerda con lo expuesto en el marco teórico, en la página 23, donde se presentan los compuestos más comunes que se han identificado en los bio-oils. Por otra parte, dado que se llevó la descomposición de polisacáridos, se esperaba obtener compuestos oxigenados. Los compuestos oxigenados obtenidas se puede tratar por técnicas de mejoramiento para disminuir el contenido de oxígeno y obtener alcanos de menor peso molecular con composiciones más parecidas a las gasolinas provenientes del petróleo, por lo que se recomienda evaluar los distintos métodos de mejoramiento de aceites de

pirólisis para obtener combustibles que sean equivalentes a los obtenidos a partir del petróleo. Además de los compuestos oxigenados se obtuvo que los aceites de pirólisis también contienen alcanos de 19 hasta 27 carbonos. Estos hidrocarburos no suelen presentarse en bio-oils resultantes de la pirólisis de biomasa, por lo que su presencia según lo analizado en cromatografía de gases puede deberse a que el espectrómetro de masas lo identificase como alcano cuando se tratase en realidad de un compuesto oxigenado de peso molecular similar. Lo anterior se cataloga como error instrumental. Por otra parte, (Khuenkaeo, Phromphithak, Onsree, Naqvi, & Tippayawong, 2021) exponen en su trabajo que existe la posibilidad de que se formen hidrocarburos alifáticos durante la pirólisis de biomasa. Al romperse la hemicelulosa en monómeros de xilano y en unidades de o acetil xilano, estas se reordenan y se descomponen más hasta formar radicales alquílicos, alquenos, aldehídos, ácidos carboxílicos e intermediarios que se presentan en la Figura 2 de la página 26. Tanto los radicales alquílicos como los intermediarios pudieron propiciar reacciones de polimerización o condensación durante el enfriamiento de las sustancias volátiles, para su cambio de fase en el condensador del equipo.

Para la correcta operación del sistema de pirólisis, se desarrolló un manual de operación, el cual se muestra en la Ilustración 5. Dentro de las secciones que se incluyeron están la información técnica, el diseño del equipo y la designación de sus partes, las dimensiones del sistema, cuidados y precauciones previo y durante la operación, el propósito del equipo, su principio de operación, su montaje y desmontaje, así como la puesta en marcha, la limpieza y el mantenimiento que requiere. Adicionalmente, el documento se encuentra identificado y se incluye una introducción que establece el alcance y propósito del manual. Estos apartados se corresponden con los presentados en el marco teórico, en las páginas 50 y 51. En el propósito del equipo se establece el objetivo que tiene este, con principio de operación se establece el área de aplicación. Al especificar la información técnica, el montaje, desmontaje, la puesta en marcha, la limpieza, el mantenimiento, los cuidados y precauciones se establecen los procedimientos estándar de operación. Con ello se especifica el uso correcto del equipo, a fin de prolongar su tiempo de vida así como obtener resultados reproducibles. También se le comunica al lector los servicios auxiliares que requiere el equipo, sus condiciones de operación y la forma en la que se lleva a cabo la pirólisis en el sistema.

IX. CONCLUSIONES

1. Con la implementación del sistema de pirólisis se obtuvo tres lotes de bio-oils, carbón vegetal y gases combustibles con rendimientos medios, al 95% de confianza entre el 8.52% y 20.1% (g/g) para el carbón; 53.7% y 67.5% (g/g) para los aceites; 0.485% y 15.2% (g/g) para los gases, y 3.22 y 31.2% (g/g) para el agua. El componente principal del aceite de pirólisis fue el 17-octadecen-14-in-1-ol. El char presentó, en promedio 1.32% (g/g) de humedad, 8.97% (g/g) de ceniza, 20.7 % (g/g) de material volátil y 69.0% (g/g) de carbono fijo.
2. Se seleccionaron como contenedores un reactor de acero al carbono de 20 L, un tanque de recepción de aluminio de 15 L y un cilindro de GLP de 60 lb_m para el sistema de pirólisis.
3. Se escogieron conducciones de acero al carbono para la salida del reactor y el condensador. Asimismo, se eligieron conducciones de acero galvanizado para la tubería de gas desde el cilindro y para la entrada al quemador.
4. Se utilizó ladrillo de arcilla refractaria y mortero refractario para la construcción del hogar del quemador, para que aislar térmicamente el equipo y disminuir las pérdidas de calor. También se instalaron un manómetro de seguridad y termocupla tipo K para monitorear que el sistema de no presurizara así como la temperatura de operación.
5. Se estableció que para la obtención de una pirólisis completa de cáscara y semilla de aguacate, el equipo se debía operar por lo menos durante 495 minutos y máximo, 540 minutos, con un flujo de agua de refrigeración entre 0.172 kg/s y 0.181 kg/s. Esto permitió alcanzar como temperatura máxima entre los 365 °C y 394 °C. Se consumió entre 3.56 kg y 3.80 kg de propano.
6. Se desarrolló un manual de operación en donde se expone el propósito del equipo, su alcance y su procedimientos estándar de operación a fin de prolongar su tiempo de vida y obtener resultados reproducibles.

X. RECOMENDACIONES

1. Evaluar los parámetros de operación y los rendimientos obtenidos de productos de pirólisis con un reactor de acero inoxidable 309 o 310 para la pirólisis de polímeros sintéticos.
2. Realizar un análisis energético del sistema para disminuir el consumo energético del equipo.
3. Proponer un modelo cinético que contemple los efectos de la transferencia de masa y de calor en el sistema para comparar su ajuste con el del modelo cinético propuesto en este trabajo.
4. Evaluar el incorporar un agitador en el reactor para estudiar su efecto en la transferencia de calor en el sistema.
5. Evaluar los distintos métodos de mejoramiento de aceites de pirólisis para obtener combustibles que sean equivalentes a los obtenidos a partir del petróleo.

XI. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia de Cooperación Internacional del Japón. (1991). *El Estudio sobre el Manejo de los Desechos Sólidos en el Área Metropolitana de la Ciudad de Guatemala*. Guatemala: JICA.
- American Iron and Steel Institute. (2020). *High-Temperature Characteristics of Stainless Steels*. Estados Unidos: Nickel Institute.
- American Society for Metals. (1997). Elevated-Temperature Characteristics of Engineering Materials. *ASM Specialty Handbook*, 3-12.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2002). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. *D3175-02*, 1-4.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2004). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. *D3174-04*, 1-5.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2011). Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Steel Plate, Sheet and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. *A240/A240M-11*, 1-13.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2011). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. *D3173-11*, 1-4.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2015). Standard Terminology for Coal and Coke. *D121-15*, 1-14.
- Anderson, D., Sweeney, D., Williams, T., Camm, J., & Cochran, J. (2016). *Estadística para Negocios y Economía*. Ciudad de México: Cengage Learning.
- Anleu, S., Fuentes, L., Melgar, M., Muadi, P., Orozco, L., Orozco, J., & Pérez, C. (2019). *Evaluación de un sistema de pirólisis para material de empaque plástico de una empresa alimenticia*. Ciudad de Guatemala: Universidad del Valle de Guatemala.
- Anuar, S., Abnisa, F., Wan, W., & Aroua, M. (2016). A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes. *Energy Conversion and Management*, 308-326.
- Askeland, D., & Wright, W. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Ciudad de México: Cengage Learning.
- Bamboriya, O., Thakur, L., Parmar, H., Varma, A., & Hinge, V. (2019). A review on mechanism and factors affecting pyrolysis of biomass. *International Journal of Research in Advent Technology*, 1014-1024.
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Elsevier.

- Bridgwater, A., & Bridge, S. (1991). A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. En A. Bridgwater, & G. Grassi, *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation* (págs. 11-92). Londres: Elsevier.
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2014). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Estados Unidos: Wiley.
- Capunitan, J., & Capareda, S. (2012). Assessing the potential for biofuel production of corn stover pyrolysis using a pressurized batch reactor. *Fuel*, 563-572.
- Çengel, Y., & Ghajar, A. (2011). *Transferencia de Calor y Masa*. Ciudad de México: McGraw Hill.
- Chapra, S., & Canale, R. (2007). *Métodos Numéricos para Ingenieros*. Ciudad de México: McGraw Hill.
- Chen, D., Yin, L., Wang, H., & He, P. (2014). Pyrolysis Technologies for Municipal Solid Waste: A review. *Waste Management*, 2466-2486.
- Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management. *Thermal Science and Engineering Progress*, 171-197.
- Ding, Y., Zhao, J., Liu, J., Zhou, J., Cheng, L., Zhao, J., . . . Hu, Z. (2021). A Review of China's Municipal Solid Waste (MSW) and Comparison with International Regions: Management and Technologies in Treatment and Resource Utilization. *Journal of Cleaner Production*, 1-17.
- Edwards, D. (2012). Scaling up step by step. *Biofuels International*, 44-46.
- Engineering Toolbox. (2003). *Combustion Efficiency and Excess Air*. Obtenido de https://www.engineeringtoolbox.com/boiler-combustion-efficiency-d_271.html
- Evans, J., & Lindsay, W. (2015). *Administración y Control de la Calidad*. Ciudad de México: Cengage Learning.
- Felder, R. (2018). *Principios Elementales de los Procesos Químicos*. Ciudad de México: LIMUSA.
- Franklin, E. (2009). *Organización de Empresas*. Ciudad de México: McGraw Hill.
- García, J., Pelaez, M., García, M. E., Fonts, I., Abrego, J., Westorf, R., & García, M. (2017). Historical Development of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy & Fuels*, 5751-5775.
- Gómez, A., Klose, W., & Rincón, S. (2008). Pirólisis de Biomasa. *Kassel University Press*, 1-133.
- Gouws, S., Carrier, M., Bunt, J., & Neomagus, H. (2021). Co-pyrolysis of Coal and Raw/Torrefied Biomass: A Review on Chemistry, Kinetics and Implementation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1-24.
- Goyal, H., Seal, D., & Saxena, R. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 504-517.

- Instituto Nacional de Estadística. (2020). *Hoja de Balance de Alimentos*. Guatemala: Instituto Nacional de Estadística.
- Jahirul, M., Rasul, M., Chowdhury, A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. *Energies*, 4952-5001.
- Kaur, P., Kaur, G., Routray, W., Rahimi, J., Nair, G., & Singh, A. (2021). Recent Advances in Utilization of Municipal Solid Waste for Production of Bioproducts: A Bibliometric Analysis. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 1-9.
- Khuenkaeo, N., Phromphithak, S., Onsree, T., Naqvi, S., & Tippayawong, N. (2021). Production and Characterization of Bio-oils from Fast Pyrolysis of Tobacco Processing Wastes in an Ablative Reactor under Vacuum. *PLoS One*, 1-13.
- Levenspiel, O. (2016). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ciudad de México: LIMUSA.
- Lluch, J. (2008). *Tecnología y Margen de Refino del Petróleo*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Malkow, T. (2004). Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, 53-79.
- Mallick, A. (2014). *Practical Boiler Operation Engineering and Power Plant*. Delhi: PHI Learning.
- Newell, J. (2010). *Ciencia de Materiales: Aplicaciones en Ingeniería*. Ciudad de México: Alfaomega.
- OilTanking. (2015). *El Proceso de Refinación de Petróleo*. Obtenido de <https://www.oiltanking.com/es/publicaciones/glosario/el-proceso-de-refinacion-de-petroleo.html>
- Peters, M., Timmerhaus, K., & West, R. (2003). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. Nueva York: McGraw Hill.
- Reglamento Técnico Centroamericano [RTCA]. (2005). *Recipientes a presión. Cilindros portátiles para contener GLP. Especificaciones de fabricación*. Tegucigalpa: RTCA.
- Reno, J. (2015). *Waste and Waste Management*. Binghamton: Binghamton University.
- Shen, C., Bashir, M., Tan, K., Jocelyn, L., & Albert, F. (2018). Design and Implementation of a Laboratory-Scale Pyrolysis Combustor for Biomass Conversion. *Science International*, 81-84.
- Sinnott, R., & Towler, G. (2008). *Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Oxford: Elsevier.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Ciudad de México: Cengage Learning.
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. Ciudad de México: Cengage Learning.
- Soltes, E., & Elder, T. (2018). Pyrolysis. En I. Goldstein, *Organic Chemicals from Biomass* (págs. 63-99). Boca Ratón: CRC Press.

- Sørum, L., Grønli, M., & Hustad, J. (2001). Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, 1217-1227.
- Sunphorka, S., Chalermsoonsuwan, B., & Piumsomboon, P. (2017). Artificial Neural Network Model for the Prediction of Kinetic Parameters of Biomass Pyrolysis from its Constituents. *Fuel*, 142-158.
- Turcios, H. (2021). Sector agrícola en Guatemala. *España, Exportación e Inversiones*, 1-8.
- Usher, B. (2019). *Renewable Energy: A Primer for the Twenty-First Century*. New York: Columbia University Press.
- Vega, J., & Ramírez, S. (2014). *Fuentes de Energía Renovables y No Renovables*. Ciudad de México: Alfaomega.
- Wade, L. (2017). *Química Orgánica*. Ciudad de México: Pearson.
- White, J., Catallo, W., & Legendre, B. (2011). Biomass Pyrolysis Kinetics: A Comparative Critical Review with Relevant Agricultural Residue Case Studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1-33.

XII. ANEXOS

A. DATOS ORIGINALES

Cuadro 27: Volumen y tiempos obtenidos durante la medición de caudal de la toma del Laboratorio de Operaciones Unitarias y del grifo de suministro de agua para el condensador.

Prueba	Volumen (± 1 mL)	Tiempo (± 0.01 s)
Caudal de operación	5000	28.94
Caudal mínimo del laboratorio	100	1.19

Fuente: Elaboración propia

Notas: Los datos se obtuvieron empleando una probeta graduada de 2 L, una probeta graduada de 100 mL y con un cronómetro.

Cuadro 28. Temperaturas registradas en el termómetro de alcohol y en la termocupla tipo K durante la calibración de esta última.

Temperatura Termómetro (± 0.5 °C)	Temperatura termocupla (± 1 °C)
22.0	23
23.0	24
28.0	29
31.0	33
34.0	34
36.0	36
37.0	38
40.0	40
41.0	41
42.0	42
50.0	51
54.0	56
56.0	58
59.0	61
69.0	71

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se obtuvieron los datos experimentales con un termómetro de alcohol de 200 °C y con la termocupla tipo K empleada en la pirólisis.

Cuadro 29: Temperatura media registrada de los ladrillos del hogar durante la operación completa del sistema.

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura de los ladrillos (± 0.1 °C)
10.00	21.7
15.00	23.0
20.00	24.5
25.00	29.2
35.00	40.6
45.00	54.0
55.00	65.6
130.00	85.0
205.00	85.0
275.00	86.4
280.00	87.7
290.00	85.5
340.00	93.1
355.00	92.8
365.00	96.7
465.00	117.3
500.00	129.7
540.00	132.5

Fuente: Elaboración propia

Notas: Los tiempo se determinaron con un cronómetro y la temperatura de los ladrillos se midió con un termómetro láser.

Cuadro 30. Temperatura registrada a la salida del condensador durante la operación completa del sistema.

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura a la salida del condensador (± 0.1 °C)
35.00	26.5
40.00	26.7
45.00	26.2
50.00	26.7
55.00	26.9
60.00	27.1
65.00	27.6
70.00	27.4
75.00	27.1
80.00	27.2
85.00	27.1
90.00	27.1
95.00	27.1
100.00	27.2
105.00	27.1

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura a la salida del condensador (± 0.1 °C)
110.00	27.1
115.00	27.6
120.00	27.8
125.00	27.6
130.00	27.8
135.00	27.7
140.00	27.8
145.00	27.3
150.00	27.5
155.00	27.1
160.00	27.3
165.00	27.4
170.00	27.2
175.00	27.3
180.00	27.8
185.00	27.8
190.00	27.7
195.00	27.7
200.00	27.1
205.00	27.1
210.00	27.2
215.00	27.1
220.00	27.1
225.00	27.4
230.00	27.1
235.00	27.1
240.00	27.7
245.00	27.1
250.00	27.1
255.00	27.5
260.00	27.7
265.00	27.5
270.00	27.5
275.00	27.5
280.00	27.5
285.00	27.8
290.00	27.5
295.00	27.5
300.00	26.2
305.00	27.5
310.00	27.5
315.00	27.5
320.00	27.5
325.00	27.5
330.00	26.8
335.00	26.8
340.00	26.7
345.00	26.8

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura a la salida del condensador (± 0.1 °C)
350.00	26.9
355.00	26.8
360.00	26.8
365.00	26.8
370.00	26.8
375.00	27.2
380.00	26.8
385.00	26.8
390.00	26.9
395.00	26.8
400.00	27.8
405.00	26.8
410.00	26.8
415.00	27.2
420.00	27.7
425.00	27.7
430.00	27.7
435.00	27.7
440.00	27.5
445.00	27.7
450.00	27.6
455.00	27.6
460.00	27.6
465.00	27.8
470.00	27.6
475.00	27.6
480.00	27.6
485.00	27.6
490.00	26.8
495.00	27.6
500.00	27.6
505.00	27.3
510.00	27.3
515.00	27.3
520.00	27.3
525.00	27.3
530.00	27.3
535.00	27.3
540.00	27.3

Fuente: Elaboración propia

Notas: Los tiempo se determinaron con un cronómetro y la temperatura de los ladrillos se midió con un termómetro láser.

Cuadro 31. Masa de agua y de bio-oils obtenida durante una pirólisis completa de nueve horas.
Ambas masas se registraron cada cinco minutos.

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura (± 1 °C)	Masa de agua (± 0.1 g)	Masa de aceite (± 0.1 g)
0.00	25	0.0	0.0
5.00	29	0.0	0.0
10.00	34	0.0	0.0
15.00	46	0.0	0.0
20.00	60	0.0	0.0
25.00	77	0.0	0.0
30.00	86	0.0	0.0
35.00	96	0.0	0.0
40.00	106	0.0	0.0
45.00	114	0.0	0.0
50.00	121	0.0	0.0
55.00	128	10.4	0.0
60.00	133	19.7	0.0
65.00	136	18.5	0.0
70.00	140	21.5	0.0
75.00	142	22.7	0.0
80.00	144	21.0	0.0
85.00	147	22.5	0.0
90.00	148	20.8	0.0
95.00	150	20.0	0.0
100.00	152	20.3	0.0
105.00	154	21.1	0.0
110.00	157	19.7	0.0
115.00	158	20.1	0.0
120.00	160	20.7	0.0
125.00	161	18.7	0.0
130.00	163	21.9	0.0
135.00	164	0.0	20.0
140.00	163	0.0	13.1
145.00	160	0.0	19.5
150.00	160	0.0	12.6
155.00	163	0.0	17.1
160.00	166	0.0	18.2
165.00	169	0.0	18.1
170.00	171	0.0	16.2
175.00	173	0.0	18.3
180.00	175	0.0	15.8
185.00	176	0.0	17.1

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura (± 1 °C)	Masa de agua (± 0.1 g)	Masa de aceite (± 0.1 g)
190.00	177	0.0	17.7
195.00	178	0.0	15.4
200.00	179	0.0	16.8
205.00	181	0.0	16.0
210.00	182	0.0	17.2
215.00	182	0.0	15.4
220.00	183	0.0	15.8
225.00	184	0.0	16.8
230.00	186	0.0	15.4
235.00	186	0.0	15.1
240.00	187	0.0	19.9
245.00	187	0.0	10.9
250.00	188	0.0	17.8
255.00	188	0.0	12.6
260.00	189	0.0	13.2
265.00	192	0.0	15.3
270.00	195	0.0	29.9
275.00	202	0.0	20.0
280.00	210	0.0	20.2
285.00	216	0.0	22.8
290.00	222	0.0	24.8
295.00	228	0.0	22.5
300.00	231	0.0	21.3
305.00	234	0.0	21.1
310.00	236	0.0	21.8
315.00	239	0.0	20.4
320.00	239	0.0	18.7
325.00	238	0.0	19.7
330.00	239	0.0	21.1
335.00	240	0.0	14.5
340.00	242	0.0	18.7
345.00	244	0.0	17.9
350.00	245	0.0	17.3
355.00	246	0.0	17.7
360.00	247	0.0	17.8
365.00	247	0.0	16.1
370.00	254	0.0	17.7
375.00	270	0.0	32.5
380.00	280	0.0	50.2
385.00	281	0.0	23.2
390.00	282	0.0	43.3

Tiempo (± 0.01 min)	Temperatura (± 1 °C)	Masa de agua (± 0.1 g)	Masa de aceite (± 0.1 g)
395.00	283	0.0	34.3
400.00	283	0.0	32.3
405.00	284	0.0	31.5
410.00	285	0.0	38.7
415.00	284	0.0	14.0
420.00	286	0.0	21.7
425.00	287	0.0	16.7
430.00	289	0.0	16.5
435.00	290	0.0	15.5
440.00	297	0.0	16.1
445.00	304	0.0	17.1
450.00	309	0.0	16.7
455.00	312	0.0	17.4
460.00	316	0.0	16.2
465.00	319	0.0	12.4
470.00	321	0.0	14.1
475.00	323	0.0	10.0
480.00	324	0.0	9.3
485.00	326	0.0	10.9
490.00	327	0.0	6.5
495.00	330	0.0	7.6
500.00	335	0.0	8.3
505.00	340	0.0	6.9
510.00	344	0.0	7.4
515.00	348	0.0	6.8
520.00	358	0.0	5.1
525.00	376	0.0	5.8
530.00	384	0.0	7.1
535.00	394	0.0	7.8
540.00	394	0.0	5.4

Fuente: Elaboración propia

Notas: Los tiempo se determinaron con un cronómetro, la temperatura del sistema se midió con la termocupla y las masas de agua y aceites de pirólisis se cuantificaron con una balanza semianalítica OHAUS.

Cuadro 32: Masa de agua alimentada, masa remanente en el reactor y masa en el tanque de recepción.

Alimentación (± 0.02 kg)	Masa de agua en reactor (± 0.02 kg)	Masa de agua en tanque de recepción (± 0.2 kg)
4.60	3.22	1.38

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se llevó a cabo una corrida con agua en el sistema para verificar que no existiesen fugas.

Las masas que se presentan en el cuadro se determinaron utilizando una balanza de piso OHAUS.

Cuadro 33. Masa de cada producto de pirólisis, así como la masa de materia prima alimentada, para cada uno de los lotes procesados en el sistema.

Lote	Alimentación (± 0.02 kg)	Masa de agua (± 0.1 g)	Masa de aceite (± 0.1 g)	Masa sólido (± 0.1 g)
1	2.28	540.5	1310.2	292.0
2	2.30	319.6	1444.6	391.4
3	2.24	314.0	1378.5	294.6

Fuente: Elaboración propia

Notas: La masa de alimentación se midió empleando una balanza de piso OHAUS, mientras que la masa de agua, aceite y de sólido se cuantificó con una balanza analítica OHAUS-Pioneer.

Cuadro 34. Masas de los crisoles, de los crisoles con muestra, con muestra seca y con cenizas obtenidas durante el análisis proximal del bio-char.

Lote	Muestra	Masa del crisol completo (± 0.0001 g)	Masa del crisol con muestra (± 0.0001 g)	Masa del crisol con muestra seca (± 0.0001 g)	Masa del crisol con ceniza (± 0.0001 g)
1	1	41.9945	42.9981	42.9833	42.0869
	2	46.9567	48.0179	48.0021	47.0510
	3	40.6483	41.6230	41.6074	40.7346
2	1	38.2327	39.2052	39.1955	38.3117
	2	41.8491	42.7777	42.7684	41.9279
	3	49.3934	50.3776	50.3678	49.4771
3	1	41.9945	42.9778	42.9630	42.0912
	2	46.9567	48.0024	47.9875	47.0611
	3	40.6483	41.6353	41.6214	40.7354

Fuente: Elaboración propia

Notas: La masas se obtuvo con una balanza analítica OHAUS-Pioneer.

Cuadro 35. Masa de los crisoles con muestra completa y con muestra sin materia volátil obtenidas durante el análisis proximal del bio-char.

Lote	Muestra	Masa del crisol con muestra para materia volátil (± 0.0001 g)	Masa del crisol con materia no volátil (± 0.0001 g)
1	1	42.9473	42.7494
	2	47.9367	47.7172
	3	41.6322	41.3964
2	1	39.1885	38.9937
	2	42.8435	42.6221
	3	50.3901	50.1707
3	1	42.9588	42.7460
	2	47.9811	47.7710
	3	41.6112	41.3816

Fuente: Elaboración propia

Notas: La masas se obtuvo con una balanza analítica OHAUS-Pioneer.

Cuadro 36. Tiempo de retención, porcentaje de abundancia y compuestos identificados en el cromatograma de la muestra 1 de aceites de pirólisis.

Pico	Tiempo	% Abundancia	Compuesto
1	38.641	0.64	2-pentilfurano
2	39.763	0.29	4-metil-exo-tricicoundecano
3	41.108	0.22	2-isoamil pirazina
4	45.355	0.52	ciclohexano, 1,5-dietinil-2,3-dimetil(1-alfa,2-alfa,3-alfa,5-beta)
5	45.505	0.28	2-n-octilfurano
6	47.798	0.64	biciclo[3.2.2]nona-2,6-dien-5-ol-4-ona
7	48.392	0.33	Ácido 2-decanoico, metiléster
8	48.765	1.04	1,3-dioxolano, 4-metil-2-pentadecilo
9	49.853	0.19	1,3-dioxolano, ácido 2-pentanoico, 2-metilo, etileno
10	50.642	3.87	17-octadecen-14-in-1-ol.
12	52.710	1.66	Biciclo[4.3.0]nonano-7-metileno-2,4,4-trimetil-2-vinilo
13	52.882	0.35	3-ciclohexeno-1-metanol, alfa, 4-dimetil-alfa-[4-metil-3-pentenil]-,[R-[R*,R*]]
14	59.373	0.46	Nonadecano
15	64.321	0.57	Eicosano
16	69.687	0.25	Heptacosano
17	69.728	0.31	Tetracosano

Fuente: Elaboración propia

Notas: La información que se presenta se obtuvo por medio de un cromatógrafo de gases marca Agilent, modelo 6850, con un espectrómetro de masas acoplado de rango de 10-400 umas.

Cuadro 37. Tiempo de retención, porcentaje de abundancia y compuestos identificados en el cromatograma de la muestra 2 de aceites de pirólisis.

Pico	Tiempo	% Abundancia	Compuesto
1	38.634	0.56	2-pentilfuran
2	39.766	0.24	2-n-heptilfuran
3	45.346	0.53	ciclohexano, 1,5-dietinil-2,3-dimetil(1-alfa,2-beta,3-beta)
4	45.507	0.28	2-n-octilfuran
5	47.645	0.21	2-isoamil pirazina
6	47.794	0.59	biciclo[3.2.2]nona-2,6-dien-5-ol-4-ona
7	48.769	0.95	3-hexanol-2,3-dimetil
8	50.149	0.24	13-octodecenal, (Z)
9	50.642	0.21	17-octadecen-14-in-1-ol
10	50.773	4.20	diciclohexildio-4,4'-diol
11	52.712	1.49	Biciclo[4.3.0]nonano-7-metileno-2,4,4-trimetil-2-vinilo
12	52.879	0.28	ciclohexeno, 1-metilo-4-(5-metil-1-metileno-4-hexenil-(S))
13	59.382	0.42	Nonadecano
14	64.322	0.67	Eicosano
15	69.702	0.64	Heptacosano

Fuente: Elaboración propia

Notas: La información que se presenta se obtuvo por medio de un cromatógrafo de gases marca Agilent, modelo 6850, con un espectrómetro de masas acoplado de rango de 10-400 umas.

B. CÁLCULOS

Cálculo 1. Dimensionamiento de la salida del reactor según el flujo mínimo del producto más abundante seleccionado (2,4-dimetilfenol).

Para el dimensionamiento de la salida del reactor, se consideró que la temperatura máxima que alcanzaría la salida del reactor sería de 200 °C. También se planteó que la temperatura del aire circundante sería de 23 °C. En base a la temperatura inicial del aire de enfriamiento y la temperatura a la que se encontraría la pared de la chimenea, se calculó la T_f y el β .

Ecuación 13. Temperatura de la película de condensación.

$$T_f = \frac{T_w + \bar{T}}{2}$$

(Çengel & Ghajar, 2011)

$$T_f = \frac{(23 + 273.15) + (200 + 273.15) K}{2} = 384.65 K$$

Ecuación 14. Beta, inverso de la temperatura de la película de condensación.

$$\beta = \frac{1}{T_f}$$

$$\beta = 0.0025998 K^{-1}$$

Se procedió a calcular la densidad del aire, utilizando la ley de los gases ideales.

Ecuación 15. Ley de los gases ideales.

$$PV = nRT$$

Ecuación 16.

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

Ecuación 17.

$$PM = \frac{m}{V}RT$$

Ecuación 18.

$$PM = \rho RT$$

Ecuación 19. Densidad de un gas a partir de la ley de los gases ideales.

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\rho = \frac{(101.325 \text{ kPa}) \left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right)}{\left(8.314 \frac{\text{kPa m}^3}{\text{kmol K}}\right) (23 + 273.15) \text{ K}} = 1.19 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Con este parámetro, se procedió al cálculo del número de Grashof. Para ello también se tomó un largo tentativo. Se inició el cálculo con 20 cm.

Ecuación 20. Número adimensional de Grashof.

$$N_{Gr} = \frac{L^3 \rho_f^2 \beta_f g \Delta T}{\mu_f^2} \quad (10)$$

$$N_{Gr} = \frac{(0.20 \text{ m})^3 \left(1.19 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)^2 (0.0025998 \text{ K}^{-1}) \left(9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) (473.15 - 296.15) \text{ K}}{\left(0.000018 \frac{\text{kg}}{\text{ms}}\right)^2}$$

$$N_{Gr} = 1.59 \times 10^8$$

Luego se calculó el número de Prandtl, dado que el número de Nusselt varía en función tanto del número de Grashof como del número de Prandtl.

Ecuación 21. Número adimensional de Prandtl.

$$N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k}$$

$$N_{Pr} = \frac{\left(1006 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right) \left(0.000018 \frac{\text{kg}}{\text{ms}}\right)}{\left(0.02624 \frac{\text{W}}{\text{m K}}\right)} = 0.690$$

Con el valor de ambos números adimensionales, se obtuvo el valor del número de Nusselt.

Ecuación 22. Ecuación empírica para la obtención del número de Nusselt en transferencia de calor por convección natural.

$$N_{Nu} = b(N_{Gr} N_{Pr})^n$$

Se utilizaron los parámetros $b = 0.59$ y $n = 0.25$ definidos para placas y cilindros verticales.

$$N_{Nu} = 0.59 (1.59 \times 10^8 * 0.690)^{0.25} = 60.34$$

Se sabe que el número de Nusselt es proporcional al coeficiente convectivo de transferencia de calor, por lo que este se obtiene a partir del número adimensional.

Ecuación 23. Número adimensional de Nusselt.

$$N_{Nu} = \frac{h L}{k}$$

Por lo tanto,

Ecuación 24. Coeficiente convectivo externo, obtenido a partir del número de Nusselt.

$$h_o = \frac{N_{Nu} k}{L}$$

$$h_o = \frac{60.34 \left(0.02624 \frac{W}{m K}\right)}{0.20 m} = 7.92 \frac{W}{m^2 K}$$

Una vez se calculó el coeficiente convectivo basado en el área externa, se obtuvo el coeficiente convectivo basado en el área interna. Para eso se empleó la ecuación de condensación en un tubo vertical.

Ecuación 25. Coeficiente convectivo interno. Se muestra la ecuación para condensación en tubos verticales.

$$h_i = 0.943 \left[\frac{g \rho_l (\rho_l - \rho_v) h_{fg}^* k_l^3}{\mu_l (T_{sat} - T_s) L} \right]^{\frac{1}{4}}$$

Donde h_{fg}^* es el calor latente de vaporización modificado, en dónde se contempla el efecto de enfriamiento del gas hasta la temperatura de saturación y el enfriamiento del líquido desde la temperatura de saturación hasta la temperatura final del mismo. Se tomó como temperatura de salida del vapor como 400 °C, dado que esta era la temperatura máxima esperada y se planteó que el condensado se enfriaría a 25 °C.

Ecuación 26. Calor latente corregido para un tubo vertical, considerando el calor sensible del enfriamiento del gas y del líquido.

$$h_{fg}^* = h_{fg} + 0.68C_{pl}(T_{sat} - T_s) + C_{pv}(T_v - T_{sat})$$

$$h_{fg}^* = 539.44 \frac{kJ}{kg} + 0.68 \left(2.45 \frac{kJ}{kg K} \right) (484 - 298.15)K + \left(2.32 \frac{kJ}{kg K} \right) (673.15 - 484)K$$

$$h_{fg}^* = 1287.52 \frac{kJ}{kg}$$

$$h_i = 0.943 \left[\frac{\left(9.8 \frac{m}{s^2} \right) \left(1011 \frac{kg}{m^3} \right) \left(1011 \frac{kg}{m^3} - 2.21 \frac{kg}{m^3} \right) \left(1287.52 \frac{kJ}{kg} \right) \left(\frac{1000 J}{1 kJ} \right) \left(0.1344 \frac{W}{m K} \right)^{3/4}}{\left(0.000294 \frac{kg}{ms} \right) (484 - 273.15) K (0.2 m)} \right]^{1/4}$$

$$h_i = 1225.94 \frac{W}{m^2 K}$$

Con los coeficientes convectivos, se calculó el coeficiente global de transferencia de calor.

Ecuación 27. Coeficiente de transferencia de calor global, basado en el área interna.

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{x_w}{k_w} \left(\frac{D_o}{D_L} \right) + \frac{1}{h_o} \left(\frac{D_i}{D_o} \right)}$$

Donde \overline{D}_L es la media logarítmica entre el diámetro externo e interno del tubo.

Ecuación 28. Media logarítmica del diámetro externo e interno de un tubo.

$$\overline{D}_L = \frac{D_o - D_i}{\ln \frac{D_o}{D_i}}$$

$$\overline{D}_L = \frac{(0.0334 - 0.0266)m}{\ln \frac{0.0334 m}{0.0266 m}} = 0.0299 m$$

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{1225.94 \frac{W}{m^2 K}} + \frac{0.00338 m}{45.3 \frac{W}{m K}} \left(\frac{0.0334 m}{0.0299 m} \right) + \frac{1}{7.92 \frac{W}{m^2 K}} \left(\frac{0.0266 m}{0.0334 m} \right)} = 9.84 \frac{W}{m^2 K}$$

Posteriormente, se calculó el área de condensación con este coeficiente y con la LMTD del proceso. Para el cálculo de la LMTD, se consideró que la temperatura de entrada del fluido caliente era de 400 °C, que su temperatura de salida sería 25 °C y que las temperaturas de entrada y salida del fluido frío serían 23 y 24 °C respectivamente.

Ecuación 29. Media logarítmica de las temperaturas de los fluidos que intervienen en la transferencia de calor.

$$LMTD = \frac{(T_{a1} - T_{b2}) - (T_{a2} - T_{b1})}{\ln \frac{(T_{a1} - T_{b2})}{(T_{a2} - T_{b1})}}$$

$$LMTD = \frac{(673.15 - 297.15) K - (298.15 - 296.15) K}{\ln \frac{(673.15 - 297.15) K}{(298.15 - 296.15) K}} = 71.42 K$$

Ecuación 30. Flujo de calor durante la transferencia.

$$\dot{q} = A_i U_i LMTD$$

Se calculó el calor que debe ser removido para condensar el producto con el calor latente de vaporización del 2,4-dimetilfenol.

Ecuación 31. Calor removido para la condensación del fluido.

$$\dot{q} = \dot{m} h_{fg}$$

$$\dot{q} = 539.44 \frac{kJ}{kg} \left(5 \times 10^{-5} \frac{kg}{s} \right) \left(\frac{1000 J}{1 kJ} \right) = 26.97 \frac{J}{s}$$

Despejando el área de la Ecuación 30 se planteó la Ecuación 32.

Ecuación 32. Área necesaria para llevar a cabo la transferencia de calor.

$$A_i = \frac{\dot{q}}{U_i LMTD}$$

$$A_i = \frac{26.97 \frac{J}{s}}{\left(9.84 \frac{W}{m^2 K} \right) (71.42 K)} = 0.0384 m^2$$

Una vez se calculó el área, se obtuvo el largo del condensador, según el área obtenida.

Ecuación 33. Área de un cilindro.

$$A_i = \pi D_i L$$

Ecuación 34. Largo de un cilindro.

$$L = \frac{A_i}{\pi D_i}$$

$$L = \frac{0.0384 \text{ m}^2}{\pi (0.0266 \text{ m})} = 0.366 \text{ m}$$

Dado que el largo propuesto no coincide con el largo obtenido, se procedió a repetir todos los cálculos anteriores con un nuevo largo propuesto, hasta que tanto este último como la longitud calculada según el área obtenida coincidieran. En este caso, se ambas variables convergieron con una longitud igual 44.73 cm. Se presentan los números adimensionales y todas las magnitudes obtenidas en este cálculo:

$$N_{Gr} = 1.77 \times 10^9$$

$$N_{Nu} = 110.35$$

$$h_o = 6.47 \frac{W}{m^2 K}$$

$$h_i = 1002.50 \frac{W}{m^2 K}$$

$$U_i = 8.04 \frac{W}{m^2 K}$$

$$A_i = \frac{26.97 \frac{J}{s}}{\left(8.04 \frac{W}{m^2 K}\right) (71.42 K)} = 0.0469 \text{ m}^2$$

$$L = \frac{0.0469 \text{ m}^2}{\pi (0.0266 \text{ m})} = 0.4473 \text{ m}$$

Ecuación 35. Condición a cumplir en los cálculos iterativos.

$$L_{propuesto} = L_{calculado}$$

Ecuación 36. Largo real de la salida del reactor.

$$L_{real} = 0.56 L_{calculado}$$

$$L_{real} = 0.56 * 0.4473 \text{ m} = 0.2504 \text{ m}$$

Cálculo 2. Dimensionamiento del condensador según el flujo máximo de los productos más abundantes seleccionados (ácido acético y 2,4-dimetilfenol).

Se tomó el caudal de las tomas de agua del laboratorio, el cual era de 84 mililitros sobre segundo. Con ello, se calculó la velocidad lineal del agua de enfriamiento para calcular el número de Reynolds. Por otra parte, se consideró que la temperatura de entrada y de salida del agua sería de 22 y 23 °C respectivamente. Por otra parte, se plantearon los cálculos con una temperatura inicial de 400 °C para el 2,4-dimetilfenol y que la temperatura final sería de 25°C.

Ecuación 37. Caudal de un fluido.

$$Q = A * \bar{V}$$

Ecuación 38. Área efectiva por la que fluyó el agua de enfriamiento del condensador.

$$A_{efectiva} = A_{o\ tubo\ 1\ 1/4"} - A_{i\ tubo\ 1\ 1/4"}$$

Ecuación 39. Área efectiva de flujo expresada en términos del diámetro externo del tubo más grande y del diámetro externo del tubo más pequeño.

$$A = \frac{\pi}{4} (D_{o\ tubo\ 1\ 1/4"}^2 - D_{o\ tubo\ 1"}^2)$$

$$A = \frac{\pi}{4} [(0.0351\ m)^2 - (0.0334\ m)^2] = 8.88 \times 10^{-5} m^2$$

Ecuación 40. Velocidad de flujo.

$$\bar{V} = \frac{Q}{A}$$

$$\bar{V} = \frac{\left(84 \frac{mL}{s}\right) \left(\frac{1\ cm^3}{1\ mL}\right) \left(\frac{1\ m}{100\ cm}\right)^3}{8.88 \times 10^{-5} m^2} = 0.947 \frac{m}{s}$$

Ecuación 41. Número adimensional de Reynolds.

$$N_{Re} = \frac{D_{eq} \bar{V} \rho}{\mu}$$

Donde el diámetro equivalente se calculó para una conducción no circular. Para ello se obtuvo el radio hidráulico a partir del perímetro mojado.

Ecuación 42. Diámetro equivalente.

$$D_{eq} = 4r_H$$

Ecuación 43. Radio hidráulico.

$$r_H = \frac{S}{L_p}$$

$$r_H = \frac{8.88 \times 10^{-5} m^2}{\pi(0.0351 m + 0.0334 m)} = 4.13 \times 10^{-4} m$$

$$D_{eq} = 4(4.13 \times 10^{-4} m) = 1.65 \times 10^{-3} m$$

Con el diámetro equivalente, se calculó el valor del número de Reynolds.

$$N_{Re} = \frac{(1.65 \times 10^{-3} m) \left(0.947 \frac{m}{s}\right) \left(997.76 \frac{kg}{m^3}\right)}{0.0015 \frac{kg}{m s}} = 1039.69$$

Se procedió a obtener el valor del número de Prandtl para el agua de enfriamiento con la Ecuación 21.

$$N_{Pr} = \frac{\left(4184 \frac{J}{kg K}\right) \left(0.0015 \frac{kg}{m s}\right)}{\left(0.59803 \frac{W}{m K}\right)} = 10.49$$

Ecuación 44. Ecuación de Colburn.

$$\left(\frac{h_o}{C_p G}\right) (N_{Pr})^{\frac{2}{3}} = 0.023 (N_{Re})^{-0.2}$$

Ecuación 45. Coeficiente convectivo externo obtenido a partir de la ecuación de Colburn.

$$h_o = 0.023 \frac{C_p G}{(N_{Re})^{0.2} (N_{Pr})^{\frac{2}{3}}}$$

El flux másico se puede calcular por medio de la velocidad lineal y la densidad del fluido.

Ecuación 46. Flux másico determinado por medio de la velocidad lineal y densidad del fluido.

$$G = \rho \bar{V}$$

Se sustituyó la Ecuación 46 en la Ecuación 45 para la obtención del coeficiente convectivo externo.

$$h_o = 0.023 \frac{\left(4184 \frac{J}{kg K}\right) \left(0.947 \frac{m}{s}\right) \left(997.76 \frac{kg}{m^3}\right)}{(1039.69)^{0.2} (10.46)^{\frac{2}{3}}} = 4736.07 \frac{W}{m^2 K}$$

El coeficiente convectivo interno se calculó utilizando la ecuación para condensación dentro de tubos horizontales.

Ecuación 47. Coeficiente convectivo interno calculado para condensación dentro de tubos horizontales.

$$h_i = 0.555 \left[\frac{g \rho_l (\rho_l - \rho_v) h_{fg}^* k_l^3}{\mu_l (T_{sat} - T_s) D_i} \right]^{\frac{1}{4}}$$

Para tubos horizontales, h_{fg}^* se obtuvo de forma diferente a un tubo vertical.

Ecuación 48. Calor latente corregido para un tubo horizontal, considerando el calor sensible del enfriamiento del gas y del líquido.

$$h_{fg}^* = h_{fg} + \frac{3}{8} C_{pl} (T_{sat} - T_s) + C_{pv} (T_v - T_{sat})$$

$$h_{fg}^* = 539.44 \frac{kJ}{kg} + \frac{3}{8} \left(2.45 \frac{kJ}{kg K}\right) (484 - 273.15) K + \left(2.32 \frac{kJ}{kg K}\right) (673.15 - 484) K = 1148.87 \frac{kJ}{kg}$$

Se utilizó la Ecuación 47 para el coeficiente convectivo interno.

$$h_i = 0.555 \left[\frac{\left(9.8 \frac{m}{s^2}\right) \left(1011 \frac{kg}{m^3}\right) \left(1011 \frac{kg}{m^3} - 2.21 \frac{kg}{m^3}\right) \left(1148.87 \frac{kJ}{kg}\right) \left(\frac{1000 J}{1 kJ}\right) \left(0.1344 \frac{W}{m K}\right)^3}{\left(0.000294 \frac{kg}{ms}\right) (484 - 273.15) K (0.0266 m)} \right]^{\frac{1}{4}}$$

$$h_i = 392.50 \frac{W}{m^2 K}$$

Con ambos coeficientes, se calculó el coeficiente global basado en el área interna utilizando la Ecuación 27.

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{392.50 \frac{W}{m^2 K}} + \frac{0.00338 m}{45.3 \frac{W}{m K}} \left(\frac{0.0334 m}{0.0299 m} \right) + \frac{1}{4736.07 \frac{W}{m^2 K}} \left(\frac{0.0266 m}{0.0334 m} \right)} = 359.37 \frac{W}{m^2 K}$$

Finalmente, se procedió a obtener el área de transferencia de calor y con ella, la longitud de la chaqueta del condensador.

Con la Ecuación 29, se obtuvo la LMTD.

$$LMTD = \frac{(T_{a_1} - T_{b_2}) - (T_{a_2} - T_{b_1})}{\ln \frac{(T_{a_1} - T_{b_2})}{(T_{a_2} - T_{b_1})}} = \frac{(484 - 296.15) K - (298.15 - 295.15) K}{\ln \frac{(484 - 296.15) K}{(298.15 - 295.15) K}} = 44.68 K$$

Se calculó el flujo de calor considerando el calor sensible del enfriamiento del gas, el calor liberado por condensación y el calor sensible del enfriamiento del líquido.

Ecuación 49. Calor removido de los productos de pirólisis.

$$\dot{q} = h_{fg} + C_{pl}(T_{sat} - T_s) + C_{pv}(T_v - T_{sat})$$

$$\dot{q} = \left[539.44 \frac{kJ}{kg} + \left(2.45 \frac{kJ}{kg K} \right) (484 - 273.15) K + \left(2.32 \frac{kJ}{kg K} \right) (673.15 - 484) K \right] \left(5 \times 10^{-5} \frac{kg}{s} \right)$$

$$\dot{q} = 0.39805 \frac{kJ}{s} \left(\frac{1000 J}{1 kJ} \right) = 398.05 \frac{J}{s}$$

Con la Ecuación 32, se calculó el área interna de transferencia de calor.

$$A_i = \frac{398.05 \frac{J}{s}}{\left(359.37 \frac{W}{m^2 K} \right) (44.68 K)} = 0.0248 m^2$$

El largo del intercambiador de calor se obtuvo por medio de la Ecuación 34.

$$L = \frac{0.0248 m^2}{\pi (0.0266 m)} = 0.355 m$$

Sobredimensionando en un 24%, se calculó el largo real de la chaqueta.

Ecuación 50. Sobrediseño del largo de la chaqueta del condensador.

$$L_{chaqueta} = 1.24 * L \quad (39)$$

$$L_{chaqueta} = 1.24 * 0.296 \text{ m} = 36.72 \text{ cm}$$

Se llevó a cabo el mismo procedimiento mostrado en este cálculo para dimensionar el condensador según la fracción ligera esperada, ácido acético. En ese caso, se obtuvo que el largo de la chaqueta, sobredimensionada en un 24%, debía ser de 46.95 cm.

Cálculo 3. Determinación del tamaño del cilindro de GLP a utilizar, en base a la entalpía de los principales líquidos obtenidos.

Estos cálculos se realizaron considerando que el GLP consistía en propano. Por otra parte, las temperatura que se seleccionaron se tomaron como una aproximación de lo que se menciona en el marco teórico, páginas 24- 25. Como producto ligero se seleccionó el ácido acético y como producto pesado se eligió el 2,4-dimetilfenol. Se determinó la energía necesaria para volatilizar agua, en el rango de temperaturas esperado para cada fase de la operación. Para la energía necesaria durante la etapa pre-pirólisis se modeló que el 40% de la biomasa correspondía a agua.

Ecuación 51. Cambio en entalpía en el agua contenida en la materia prima.

$$\Delta H_{H_2O} = C_p \text{ biomasa} m_{biomasa} \Delta T_{biomasa} + m_{H_2O} \lambda_{H_2O}$$

$$\Delta H_{H_2O} = \left(1.98 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \text{ } ^\circ\text{C}}\right) (6 \text{ kg})(150 - 25) \text{ } ^\circ\text{C} + 0.4(6 \text{ kg}) \left(2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = 6909 \text{ kJ}$$

De forma similar se calculó la entalpía para el 2,4-dimetilfenol y el ácido acético. Con dichos valores y la entalpía de reacción, se calculó el cambio de entalpía total del sistema.

Ecuación 52. Cambio de entalpía del sistema reactivo.

$$\Delta H_{sistema} = \Delta H_{\text{ácido acético}} + \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{2,4\text{-dimetilfenol}} + \Delta H_{rxn}$$

$$\Delta H_{sistema} = 6909 \text{ kJ} + 3091.06 \text{ kJ} + 2396.59 \text{ kJ} + (6 \text{ kg}) \left(2000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = 24396.65 \text{ kJ}$$

Se proyectó que la eficiencia térmica del sistema sería del 50%, con lo que se calculó la energía total que se tendría que suministrar al sistema. Asimismo, utilizando el poder calorífico del gas propano, se determinó la masa necesaria de propano para un ciclo de operación.

Ecuación 53. Eficiencia térmica del sistema reactivo.

$$E_{total} = \frac{\Delta H_{sistema}}{\eta}$$

$$E_{total} = \frac{24396.65 \text{ kJ}}{0.5} = 48793.29 \text{ kJ}$$

Ecuación 54. Masa necesaria de gas propano para suministrar la energía que el proceso necesita.

$$m_{propano} = \frac{E_{total}}{PCC}$$

$$m_{propano} = \frac{48793.29 \text{ kJ}}{45500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 1.07 \text{ kg}$$

Se calculó el número de ciclos de operación que se podrían llevar a cabo, según los cilindros disponibles.

Ecuación 55. Ciclos de operación posibles según el tamaño del cilindro de GLP seleccionado.

$$\text{ciclos de operación} = \frac{m_{cilindro}}{m_{propano}}$$

$$\text{ciclos de operación} = \frac{27.28 \text{ kg propano}}{1.07 \frac{\text{kg propano}}{\text{ciclo}}} = 25.43 \text{ ciclos}$$

Cálculo 4. Balance de masa para el ciclo de operación realizado con agua.

Se utilizó agua a 22 °C para determinar que no existieran fugas en el sistema. Para ello, se alimentaron 4.6 kg en el reactor. Se cuantificó la masa remanente en el reactor y la obtenida en el tanque de recepción .

$$\Delta m = (4.6 - 3.22 - 1.38) \text{ kg} = 0 \text{ kg}$$

Al determinarse que no existió diferencia entre la masa alimentada y en la obtenida se estableció que no hubo fugas en el sistema.

Cálculo 5. Capacidad del tanque de recepción según el rendimiento de producto líquido esperado para una alimentación de 6 kg.

Ecuación 56. Volumen del líquido obtenido de pirólisis, suponiendo que está compuesto por agua y 2,4-dimetilfenol.

$$Volumen_{líquido} = m_{líquido} \rho_{líquido}$$

Ecuación 57. Masa de producto líquido considerando un 30% (g/g) de rendimiento, con respecto a la alimentación.

$$m_{líquido} = 0.3m_{alimentación}$$

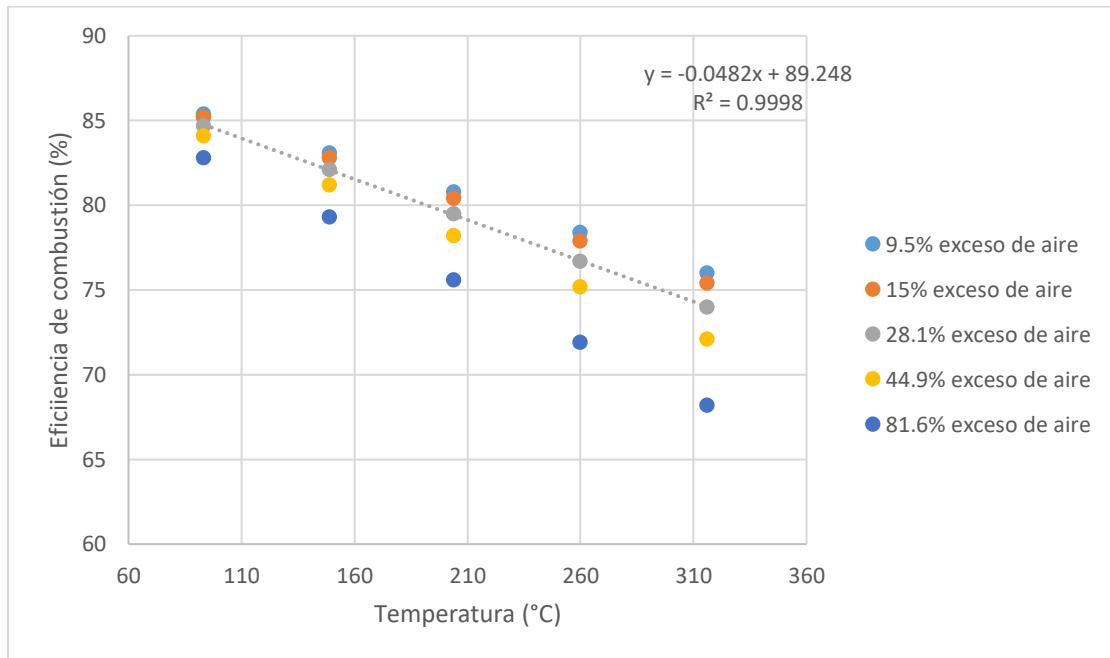
Sustituyendo la Ecuación 57 en la Ecuación 56 y empleando tanto la densidad del agua como la del 2,4-dimetilfenol a 25°C, considerando que el producto líquido estaría compuesto por agua en un 30% (g/g), se obtuvo el volumen del producto.

$$Volumen_{líquido} = 0.3 * 6 \text{ kg} * \left[\left(0.3 * 0.998 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) + \left(0.7 * 1.011 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) \right] = 1.81 \text{ L}$$

Cálculo 6. Balance de masa del proceso de combustión.

Se obtuvo la relación entre temperatura y eficiencia, para distintos porcentajes de exceso de aire (Engineering Toolbox, 2003). La curva seleccionada fue la que correspondía a 28.1% de exceso.

Figura 19. Relación entre eficiencia de la combustión y la temperatura de la llama, a distintos porcentajes de exceso de aire.



Fuente: Elaboración propia

Extrapolando el modelo de regresión lineal obtenido para un 28.1% de exceso de aire y una temperatura de flama de 600 °C, se calculó la eficiencia de la combustión.

Ecuación 58. Modelo de regresión lineal para 28.1% de exceso.

$$y = -0.0482x + 89.248$$

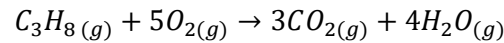
$$y = -0.0482 \frac{\%}{^{\circ}\text{C}} (600 ^{\circ}\text{C}) + 89.248 \% = 60.35\%$$

Con la ecuación de % de aire en exceso, se determinaron los moles de aire alimentados.

Ecuación 59. Porcentaje de exceso de aire.

$$\% \text{ de aire en exceso} = \frac{\text{mol}_{\text{aire alimentado}} - \text{mol}_{\text{aire teórico}}}{\text{mol}_{\text{aire teórico}}} \times 100\%$$

El aire teórico se obtiene a partir de una combustión completa y del oxígeno teórico que se necesita para esta. Químicamente, la combustión completa del propano se representa de la siguiente forma.



Por estequiometría, se determina el oxígeno teórico.

$$3.8 \text{ kg } C_3H_8 \times \frac{1000 \text{ mol } C_3H_8}{44.0962 \text{ kg } C_3H_8} \times \frac{5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 430.88 \text{ mol } O_2$$

Sabiendo que la fracción molar del oxígeno en el aire es 0.21, se cuantifica el aire teórico.

$$\frac{430.88 \text{ mol } O_2}{0.21 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol aire}}} = 2052 \text{ mol aire}$$

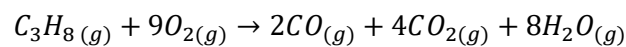
Con el aire teórico y la Ecuación 59, se calculan los moles de aire alimentados. Esto, a su vez, permite obtener los moles de oxígeno y de nitrógeno que se alimentaron, así como las masa de los mismos.

$$0.281 = \frac{\text{mol}_{\text{aire alimentado}} - 2052 \text{ mol aire}}{2052 \text{ mol aire}}$$

$$\text{mol}_{\text{aire alimentado}} = 0.281(2052 \text{ mol aire}) + 2052 \text{ mol aire} = 2628 \text{ mol aire}$$

$$2628 \text{ mol aire} \times \frac{0.21 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol aire}} \times \frac{31.998 \text{ kg } O_2}{1000 \text{ mol } O_2} = 17.7 \text{ kg } O_2$$

Con la reacción química de la combustión incompleta del propano, así como con la eficiencia de la combustión, se obtienen los gases que salen luego del proceso químico en cuestión.



$$3.8 \text{ kg } C_3H_8 \times \frac{39.65 \text{ kg } C_3H_8 \text{ que no reaccionan}}{100 \text{ kg } C_3H_8} = 1.5 \text{ kg } C_3H_8$$

$$3.8 \text{ kg } C_3H_8 \times \frac{60.35 \text{ kg } C_3H_8 \text{ que reacciona}}{100 \text{ kg } C_3H_8} \times \frac{1 \text{ kmol } C_3H_8}{44.0962 \text{ kg } C_3H_8} \times \frac{9 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol } C_3H_8} \times \frac{31.998 \text{ kg } O_2}{1 \text{ kmol } O_2}$$

$$= 7.5 \text{ kg } O_2$$

$$m_{O_2 \text{ que no reacciona}} = (17.7 - 7.5) \text{ kg } O_2 = 10.2 \text{ kg } O_2$$

En el caso tanto del monóxido y dióxido de carbono así como del agua, la masa se obtuvo en base a los moles generados de cada especie. A continuación se ejemplifica lo anterior con el dióxido de carbono.

$$3.8 \text{ kg } C_3H_8 \times \frac{60.35 \text{ kg } C_3H_8 \text{ que reacciona}}{100 \text{ kg } C_3H_8} \times \frac{1 \text{ kmol } C_3H_8}{44.0962 \text{ kg } C_3H_8} \times \frac{4 \text{ kmol } CO_2}{1 \text{ kmol } C_3H_8} \times \frac{44.009 \text{ kg } CO_2}{1 \text{ kmol } CO_2}$$

$$m_{CO_2} = 4.6 \text{ kg } CO_2$$

Cálculo 7. Balance de masa y energía global.

Ecuación 60. Balance de masa de la especie que intervienen en el proceso.

$$\Delta m_{sólido} = \Delta m_{líquido} + \Delta m_{gas} + \Delta m_{agua}$$

$$2300 \text{ g} - 391.4 \text{ g} = 1444.6 \text{ g} + 319.6 \text{ g} + \Delta m_{gas}$$

$$\Delta m_{gas} = 2300 \text{ g} - 391.4 \text{ g} - 1444.6 \text{ g} - 319.6 \text{ g} = 144.4 \text{ g}$$

Ecuación 61. Agua total empleada en el condensador.

$$m_{H_2O} = Q * \rho * tiempo = 0.173 \frac{L}{s} \left(0.99776 \frac{kg}{L} \right) \left(540 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 5585 \text{ kg } H_2O$$

Ecuación 62. Balance de energía global.

$$E_{combustible} = E_{condensador} + E_{pérdidas} + E_{rxn}$$

Ecuación 63. Energía aportada por el combustible.

$$E_{combustible} = m_{C_3H_8 \text{ que reacciona}} PCC$$

$$E_{combustible} = (3.8 - 1.5) \text{ kg } C_3H_8 \left(49.7 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) = 114.00 \text{ MJ}$$

Se obtuvo la energía del combustible para una combustión con el 60.35% de eficiencia y modelando el combustible como propano.

Ecuación 64. Energía extraída por el condensador.

$$E_{condensador} = m_{H_2O} C_{p \text{ H}_2O} \Delta T$$

$$E_{condensador} = 5585 \text{ kg } H_2O \left(4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (26 - 22)^\circ\text{C} \times \frac{1 \text{ MJ}}{1000 \text{ kJ}} = 93.5 \text{ MJ}$$

La entalpía de reacción se determinó para una alimentación de 2.3 kg como se muestra en el Cálculo 3. A partir de ese valor, se cuantificaron las pérdidas de calor del sistema.

$$E_{pérdidas} = E_{combustible} - E_{condensador} - E_{rxn} = (114.00 - 93.5 - 4.6) \text{ MJ} = 15.9 \text{ MJ}$$

Cálculo 8 Obtención del modelo de mejor ajuste para las rampas de temperatura durante la operación del sistema por 9 horas.

El ajuste se realizó por medio de PYTHON para las temperatura del sistema durante la pirólisis de cáscara y semilla de aguacate triturada. A continuación se presenta el código que fue utilizado.

1 Curva de Mejor Ajuste para la Temperatura del Sistema

```
[1]: import numpy as np
import pandas as pd
from pylab import *
import scipy.interpolate as si

[2]: Kelvin=pd.read_csv("C:/MIVO/2022/Tesis/RampasTK.csv", sep=",") #Importar el
↪ CSV.

[3]: Kelvin #Set de datos.

[3]:      X      Y
0      0  298.15
1      5  302.15
2     10  307.15
3     15  319.15
4     20  333.15
..    ..    ..
104   520  631.15
105   525  649.15
106   530  657.15
107   535  667.15
108   540  667.15

[109 rows x 2 columns]

[4]: #Vectores de temperatura
xk=Kelvin.X
yk=Kelvin.Y

[5]: #Datos normalizados
x_datak=xk
y_datak=yk

[6]: #Definición del modelo polinomial de grado 5 en Kelvin
def fifth_gk(x, A, B, C, D, E):
```



```

y = (A*(x**5))+(B*(x**4))+(C*(x**3))+(D*(x**2))+(E*x)+298.15
return y

```

```

[7]: #Se importa la función Curve fit para mejorar el ajuste.

from scipy.optimize import curve_fit
popt, pcov = curve_fit(fifth_gk, x_datak, y_datak)

#Imprimir los parámetros finales
print("a = %f, b = %f, c = %f, d = %f, e = %f" % (popt[0], po[1], po[2], po[3], po[4]))

```

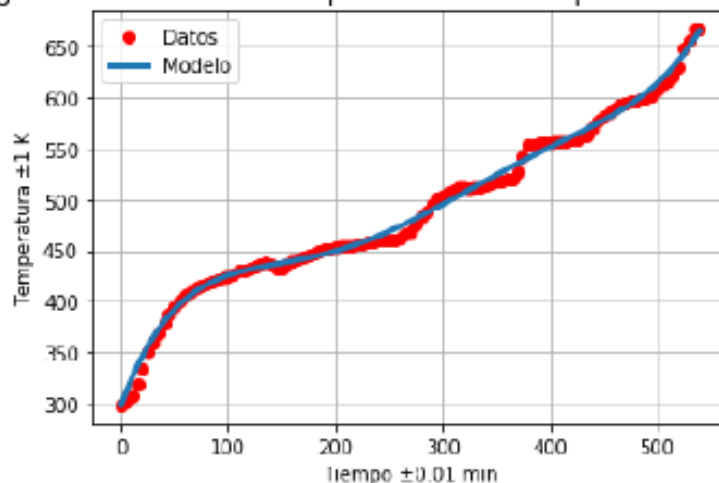
a = 0.000000, b = -0.000000, c = 0.000097, d = -0.023777, e = 2.842594

```

[8]: x_numk=np.linspace(0,540,109) #Set de datos en x que serán ingresados en la
    ↪función.
y_numk=fifth_gk(x_numk, *popt) #Set de datos en y obtenidos de la función.
plt.plot(xk, yk, 'ro', label='Datos') #Graficar datos experimentales.
plt.plot(x_numk, y_numk, linewidth=3.0, label='Modelo') #Graficar datos
    ↪calculados.
plt.xlabel('Tiempo ±0.01 min') #Título eje x.
plt.ylabel('Temperatura ±1 K') #Título eje y.
title("Ajuste general de la función de temperatura durante la operación del
    ↪sistema por 9 h") #Título del gráfico.
grid() #Cuadrícula
plt.legend() #Etiquetas
plt.savefig("Rampas de temperatura durante la operación del sistema por 9 h
    ↪Kelvin.png", dpi=2000) #Guardar imagen del gráfico.
plt.show() #Mostrar gráfico.

```

Ajuste general de la función de temperatura durante la operación del sistema por 9 h



```
[9]: from sklearn.metrics import r2_score  
print("R2-score: %.5f" % r2_score(yk, y_numk) )
```

R2-score: 0.99495

```
[10]: #Coeficiente  $x^5$   
popt[0]
```

[10]: 1.2073263545756313e-10

```
[11]: #Coeficiente  $x^4$   
popt[1]
```

[11]: -1.778678487962019e-07

```
[12]: #Coeficiente  $x^3$   
popt[2]
```

[12]: 9.746112433745726e-05

```
[13]: #Coeficiente  $x^2$   
popt[3]
```

[13]: -0.023776562653449657

```
[14]: #Coeficiente  $x$   
popt[4]
```

[14]: 2.8425939199958328

Cálculo 9. Obtención de la masa de sólido restante y la masa del gas producido con respecto al tiempo.

Estos cálculos corresponden a la operación de pirólisis de cáscara y semilla de aguacate. Durante la fase de pre-pirólisis, donde se da la deshidratación de la materia prima, la masa del sólido se obtiene de la siguiente manera.

Ecuación 65. Balance de masa diferencial en la etapa de pre-pirólisis.

$$m_{inicial\ sólido} - m_{final\ sólido} = \Delta m_{agua}$$

Ecuación 66.

$$m_{final\ sólido} = m_{inicial\ sólido} - \Delta m_{agua}$$

$$m_{final\ sólido} = [(2.30 \pm 0.02) \times 10^3 - 10.4 \pm 0.1] g = (2.29 \pm 0.02) \times 10^3 g$$

En la fase de pirólisis, la masa del sólido se calcula de la forma que se muestra a continuación.

Ecuación 67. Balance de masa diferencial en la etapa de pirólisis.

$$m_{inicial\ sólido} - m_{final\ sólido} = \Delta m_{líquido} + \Delta m_{gas}$$

Ecuación 68.

$$m_{final\ sólido} = m_{inicial\ sólido} - \Delta m_{líquido} - \Delta m_{gas} \quad (47)$$

Se define la constante k_G .

Ecuación 69. Constante k_G , equivalente a la razón entre la masa total de gas y de líquido producidos.

$$k_G = \frac{\Delta m_{gas\ total}}{\Delta m_{líquido\ total}}$$

$$k_G = \frac{144.4 \pm 0.2 g}{1444.6 \pm 0.1 g} = 0.0100 \pm 0.0001$$

Ecuación 70. Masa de gas instantánea obtenida a partir de la masa de líquido producido en el mismo intervalo de tiempo multiplicada por la constante k_G .

$$\Delta m_{gas} = \Delta m_{líquido} k_G$$

$$\Delta m_{gas} = (20.0 \pm 0.1)g (0.0100 \pm 0.0007) = 2.00 \pm 0.02 g$$

$$m_{final\ sólido} = [(1.98 \pm 0.02) \times 10^3]g - (20.0 \pm 0.1)g - (2.00 \pm 0.01) g = (1.96 \pm 0.02) \times 10^3 g$$

En el caso del gas, la masa generada con respecto al tiempo de este se obtuvo sumando la masa de gas inicial con Δm_{gas} .

Ecuación 71. Masa acumulada de gas con respecto al tiempo de operación.

$$m_{final\ gas} = m_{inicial\ gas} + \Delta m_{gas}$$

Con la ecuación anterior y substituyendo Δm_{gas} por la Ecuación 70, se obtiene la masa acumulada de gas generada.

$$m_{final\ gas} = (2.00 \pm 0.01) g + (13.1 \pm 0.1)g (0.0100 \pm 0.0007) = 3.31 \pm 0.01 g$$

Cálculo 10. Determinación del factor pre-exponencial y la energía de activación correspondientes para el modelo cinético.

Se linealizó el modelo cinético para una reacción en estado sólido de primer orden según lo que se observa en la Ecuación 4 y en el Cuadro 6.

Ecuación 72.

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)}\right) = \ln\left[Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}\right]$$

Ecuación 73. Modelo cinético de primero orden linealizado.

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Se obtuvo la conversión a partir de la Ecuación 1 y luego se calculó la derivada aproximando los diferenciales a deltas tanto en el caso de la conversión como del tiempo.

$$\alpha = \frac{2300 - 2289.6}{2300 - 391.4} = 0.00545$$

Ecuación 74. Derivada de la conversión con respecto al tiempo, a partir de los deltas.

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx \frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx \frac{0.0158 - 0.00545}{60 - 55} = 0.00206$$

Luego, se calculan las ordenadas, teniendo la conversión promedio en el intervalo de tiempo transcurrido y la derivada con respecto al tiempo.

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)}\right) = \ln\left(\frac{0.00206}{1 - \left(\frac{0.0158 + 0.00545}{2}\right)}\right) = -6.17$$

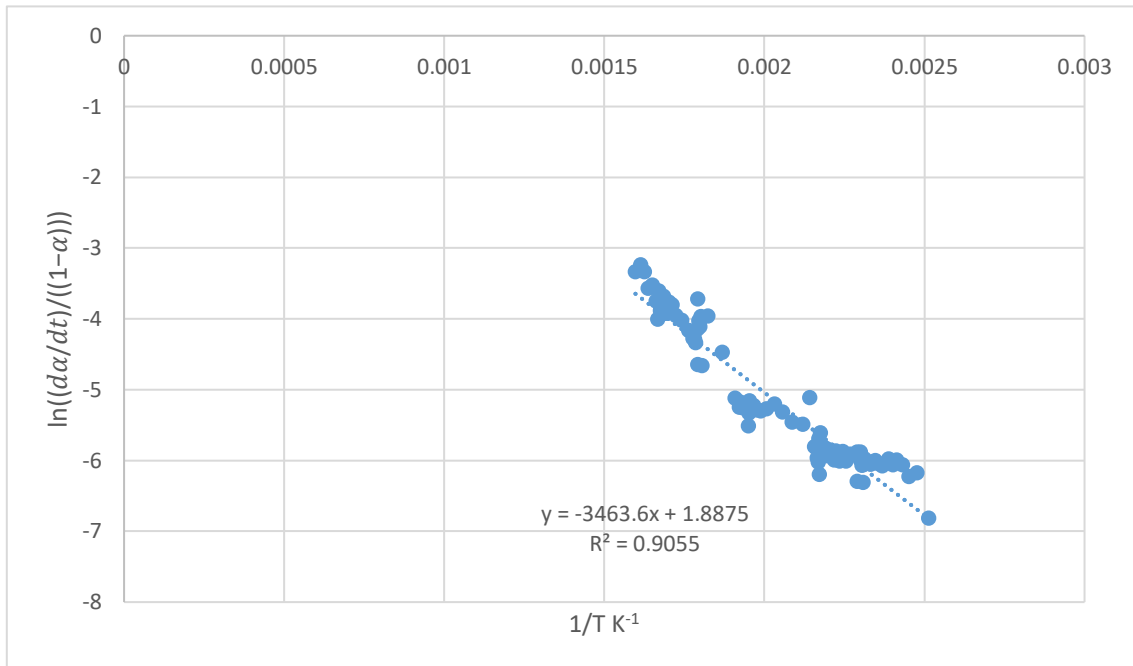
Las abscisas se obtienen con el inverso del promedio de las temperaturas en el intervalo de tiempo.

Ecuación 75.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\left(\frac{401.15 + 406.15}{2}\right)K} = 0.00248 K^{-1}$$

A continuación, se grafican las ordenadas y las abscisas y se obtiene el modelo de regresión lineal.

Figura 20. Gráfico de la linealización del modelo cinético para la reacción en estado sólido de primero orden con la que se modeló el proceso de pirolisis.



Fuente: Elaboración propia

Con el valor de la pendiente del modelo, así como del intercepto, se obtiene la energía de activación y el factor pre-exponencial respectivamente.

$$\ln A = 1.8875$$

$$e^{\ln A} = e^{1.8875}$$

$$A = 6.603$$

$$-\frac{E}{R} = -3463.6$$

$$E = -3463.6 * -8.314 = 28797.98 \frac{kJ}{kmol}$$

Cálculo 11. Determinación del modelo cinético para la pirólisis de biomasa realizada en el sistema utilizando PYTHON.

Una vez obtenidos el factor pre-exponencial y la energía de activación, se procedió a obtener la curva de mejor ajuste para el modelo cinético, por medio de PYTHON (Chapra & Canale, 2007).

1 Modelo cinético para la pirólisis en el sistema semi-continuo

1.1 Ajuste modelo cinético de conversión

El modelo utilizado es el siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha) \quad (1)$$

```
[1]: import numpy as np
import pandas as pd
from pylab import *
import scipy.interpolate as si
from sklearn.metrics import r2_score

[2]: conversion=pd.read_csv("C:/MIVO/2022/Tesis/conversion_p.csv", sep=",")
↳#Importar el csv.

[3]: conversion #Datos importados.

[3]:      X      Y
0      0  0.000000
1      5  0.000000
2     10  0.000000
3     15  0.000000
4     20  0.000000
..    ..    ..
104   520  0.984958
105   525  0.988301
106   530  0.992393
107   535  0.996888
108   540  1.000000

[109 rows x 2 columns]

[4]: #Vectores de las variables tiempo "x" y conversión "y".
xc=conversion.X
```

```
yc=conversion.Y
```

```
[5]: #Definir función temperatura según el modelo obtenido anteriormente.
```

```
def Temp(x):  
    return ((1.2073263545756313*(10**(-10))*((x)**5))+((-1.  
→778678487962019*(10**(-7))*((x)**4))+((9.  
→746112433745726*(10**(-5))*((x)**3))+((-0.023776562653449657)*((x)**2))+2.  
→8425939199958328*(x))+298.15
```

```
[6]: #Definir ecuación diferencial del modelo cinético.
```

```
def f(x,y):  
    return 6.6025507446401*(exp(-28797.9820026182/(8.314*Temp(x))))*(1-y)
```

```
[7]: #Definición del método RK4 para cálculo de mejor ajuste de la ecuación  
→diferencial.
```

```
def ED_Rk4 (f,x0,y0,xf, h): #Método de RK4 (más Exacto)  
    x=[x0] # lista que almacena los valores x  
    y=[y0] # lista que almacena la solución  
    i=0  
    bandera= True  
    while bandera:  
        x.append(x[i]+h)  
        k1 = f(x[i],y[i])  
        k2= (f(x[i]+(h/2), y[i]+(h/2)*k1))  
        k3=(f(x[i]+(h/2), y[i]+(h/2)*k2))  
        k4=(f(x[i]+h, y[i]+h*k3))  
        y.append(y[i]+h*(k1+2*k2+2*k3+k4)/6)  
        i+=1  
        if (x[i]>=xf):  
            bandera= False  
    return x, y
```

```
[8]: #Ejecución del método RK4 para ajuste de los datos.
```

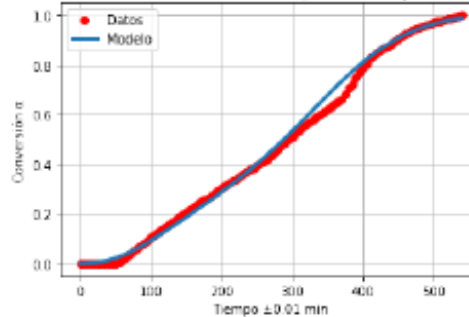
```
x1,y1=ED_Rk4(f, 0, 0, 540, (540/108))
```

```
[9]: plt.plot(xc,yc,'ro', label='Datos') #Graficar los datos importados.  
plt.plot(x1,y1, linewidth=3.0, label='Modelo') #Graficar el modelo ajustado.  
plt.xlabel('Tiempo ±0.01 min') #Título eje x.  
plt.ylabel('Conversión ') #Título eje y.  
title("Ajuste general del cambio en la conversión del material sólido respecto,  
→al tiempo, durante la operación del sistema por 9 h") #Título del gráfico.  
plt.legend() #Etiquetas  
plt.savefig("Cinetica_conversion.png", dpi=2000) #Guardar imagen del gráfico.
```



```
grid() #Cuadrícula.  
plt.show() #Mostrar gráfico.
```

Ajuste general del cambio en la conversión del material sólido respecto al tiempo, durante la operación del sistema por 9 h



```
[10]: print("R2-score: %.5f" % r2_score(yc, yl) )
```

R2-score: 0.99535

1.2 Conversión con respecto a temperatura

```
[11]: conv_temp=pd.read_csv("C:/MIVO/2022/Tesis/Conv_Temp.csv", sep=",") #Importar el csv.
```

```
[12]: conv_temp #Datos importados.
```

```
[12]:
```

	X	Y
0	298.15	0.000000
1	302.15	0.000000
2	307.15	0.000000
3	319.15	0.000000
4	333.15	0.000000
..
104	631.15	0.984958
105	649.15	0.988301
106	657.15	0.992393
107	667.15	0.996888
108	667.15	1.000000

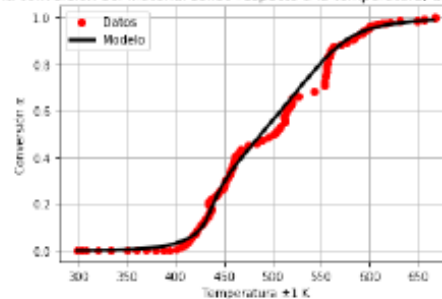
[109 rows x 2 columns]

```
[13]: #Definición de los vectores temperatura "x" y conversión "y".  
xct=conv_temp.X  
yct=conv_temp.Y
```

```
t1=Temp(xc) #Temperatura obtenida según el modelo ajustado y el tiempo de
↳ ejecución.
```

```
[14]: plt.plot(xct,yct,'ro', label='Datos') #Graficar datos importados para la
↳ temperatura y la conversión.
plt.plot(t1,y1, 'k-', linewidth=3.0, label='Modelo') #Graficar conversión y
↳ temperatura según los modelos obtenidos.
plt.xlabel('Temperatura ±1 K') #Título del eje x.
plt.ylabel('Conversión ') #Título del eje y.
title("Ajuste general del cambio en la conversión del material sólido respecto
↳ a la temperatura, durante la operación del sistema por 9 h") #Título del
↳ gráfico.
plt.legend()
plt.savefig("Cinetica_conversion_T.png", dpi=2000) #Guardar figura.
grid() #Cuadrícula.
plt.show() #Mostrar gráfico.
```

Ajuste general del cambio en la conversión del material sólido respecto a la temperatura, durante la operación del sistema por 9 h



```
[15]: #Diccionario datos calculados
```

```
dic_calc={'Tiempo':x1, 'Temperatura':t1, 'Conversión':y1}
```

```
[16]: import pandas as pd
```

```
df=pd.DataFrame(dic_calc)
```

```
[17]: df.head()
```

```
[17]:
```

	Tiempo	Temperatura	Conversión
0	0.0	298.150000	0.000000
1	5.0	311.780627	0.000390
2	10.0	324.293977	0.001010
3	15.0	335.759201	0.001929
4	20.0	346.242870	0.003213

Cálculo 12. Cuantificación de los rendimientos de cada uno de los productos (bio-char, bio-oil y gases) de pirólisis obtenidos de la operación del sistema.

Rendimiento, expresado como porcentaje en masa, del aceite de pirólisis obtenido en el segundo ciclo de operación del sistema, para procesar cáscara y semilla de aguacate.

Ecuación 76. Porcentaje en masa del bio-oil producido, con respecto a la masa de alimentación.

$$\% \left(\frac{p}{p} \right) = \frac{m_{bio-oil}}{m_{alimentación}} \times 100\%$$

$$\% = \frac{(1444.6 \pm 0.1) g}{(2.30 \pm 0.02) \times 10^3 g} \times 100\% = (62.8 \pm 0.6) \% (p/p)$$

De la misma manera se obtuvo los rendimientos del bio-char, del agua extraída y de los gases no condensables.

Cálculo 13. Obtención del porcentaje de humedad del carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.

Ecuación 77. Porcentaje de humedad en el carbón vegetal.

$$\% \text{ humedad} \left(\frac{p}{p} \right) = \frac{m_{crisol+muestra char} - m_{crisol+muestra seca}}{m_{muestra char}} \times 100\%$$

$$\% \text{ de humedad} = \frac{(42.9981 \pm 0.0001)g - (42.9833 \pm 0.0001)g}{1.0036 \pm 0.0001 g} = (1.47 \pm 0.01)\% (p/p)$$

Los datos que se procesan en este cálculo fueron obtenidos por medio de una balanza analítica. Se procedió a determinar el porcentaje de humedad para cada una de las muestras de la forma en que se detalla en este cálculo.

Cálculo 14. Obtención del porcentaje de ceniza del carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.

Ecuación 78. Porcentaje de cenizas del carbón vegetal.

$$\% \text{ cenizas} \left(\frac{p}{p} \right) = \frac{m_{crisol+cenizas} - m_{crisol}}{m_{muestra char}} \times 100\%$$

$$\% \text{ de cenizas} = \frac{(42.0869 \pm 0.0001)g - (41.9945 \pm 0.0001)g}{1.0036 \pm 0.0001 g} = (9.21 \pm 0.01)\% (p/p)$$

Los datos que se procesan en este cálculo fueron obtenidos por medio de una balanza analítica. Se procedió a determinar el porcentaje de cenizas para cada una de las muestras de la forma en que se detalla en este cálculo.

Cálculo 15. Obtención del porcentaje de material volátil del carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.

Ecuación 79. Porcentaje de material volátil en char.

$$\% \text{ materia volátil } \left(\frac{p}{p} \right) = \left[\frac{m_{\text{crisol+muestra char}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{muestra char}}} \times 100\% \right] - \% \text{ de humedad promedi}$$

$$\% \text{ materia volátil} = \left[\frac{(42.9552 \pm 0.0001) - (42.7573 \pm 0.0001g)}{0.9528 \pm 0.0001 g} \times 100\% \right] - (1.52 \pm 0.07) \%$$

$$\% \text{ materia volátil} = 19.25 \pm 0.07 \% (p/p)$$

Los datos que se procesan en este cálculo fueron obtenidos por medio de una balanza analítica. Se procedió a determinar el porcentaje de material volátil para cada una de las muestras de la manera en que se detalla en este cálculo.

Cálculo 16. Obtención del porcentaje de carbono fijo en el carbón vegetal obtenido de la operación del sistema.

Ecuación 80. Porcentaje de carbono fijo en el carbón vegetal.

$$\% \text{ carbono fijo } \left(\frac{p}{p} \right) = 100\% - \% \text{ humedad } \left(\frac{p}{p} \right) - \% \text{ cenizas } \left(\frac{p}{p} \right) - \% \text{ materia volátil } \left(\frac{p}{p} \right)$$

Con la humedad, cenizas y material volátil obtenidos según los cálculos anteriores, se procedió a determinar el porcentaje de carbono fijo.

$$\% \text{ carbono fijo } \left(\frac{p}{p} \right) = 100\% - (1.47 \pm 0.01)\% - (9.21 \pm 0.01)\% - 19.25 \pm 0.07 \%$$

$$\% \text{ carbono fijo} = 70.07 \pm 0.07 \% (p/p)$$

Se realizó el mismo procedimiento para todas las muestras, tanto las que pertenecían al mismo lote, como las que pertenecían a los demás lotes.

Cálculo 17. Determinación del porcentaje de abundancia relativa de los compuestos presentes en los aceites de pirólisis, según los cromatogramas obtenidos

Ecuación 81. Abundancia relativa de un compuesto a partir del porcentaje de área de este en el cromatograma 2.

$$\% \text{ relativo de abundancia} = \frac{\% \text{ de área del compuesto}}{\sum \% \text{ de área cada compuesto}}$$

A partir del área del compuesto, según el reporte de cromatografía, y de todos los compuestos orgánicos que conformaban la muestra analizada (excluyendo solventes), se obtuvo la abundancia relativa.

$$\% \text{ relativo de abundancia diciclohexil} - 4,4' - \text{diol} = \frac{(4.20 \pm 0.01)\%}{(11.51 \pm 0.04)\%} = (36.5 \pm 0.2)\%$$

C. ANÁLISIS DE ERROR

Cálculo 18. Incertidumbre de la masa de gas obtenida a partir del balance general.

Ecuación 82. Incertidumbre de cálculos que involucran sumas o restas.

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$$
$$S_y = \sqrt{(0.1 \text{ g})^2 + (0.1 \text{ g})^2 + (0.1 \text{ g})^2} = \pm 0.2 \text{ g}$$

Se procedió de la misma manera para todos los cálculos que involucraron sumas y restas, tales como los balances diferenciales, los cálculos de análisis proximal y la determinación del porcentaje relativo de abundancia.

Cálculo 19. Incertidumbre del porcentaje de abundancia relativa del dicitohexil-4,4'-diol.

Ecuación 83. Incertidumbre de cálculos que involucran multiplicaciones o divisiones.

$$S_y = y \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2}$$
$$S_y = 36.5\% \sqrt{\left(\frac{0.01\%}{4.20\%}\right)^2 + \left(\frac{0.04\%}{11.51\%}\right)^2} = 0.2\%$$

Todas las incertidumbres de las magnitudes obtenidas a partir de multiplicaciones o divisiones, tales como los porcentajes de rendimiento, la constante k_G y los porcentajes obtenidos en el análisis proximal se determinaron siguiendo este procedimiento.

Cálculo 20. Rendimiento medio de los aceites de pirólisis obtenidos en los tres lotes procesados.

Ecuación 84. Media de una muestra.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

(Anderson, Sweeney, Williams, Camm, & Cochran, 2016)

$$\bar{x} = \frac{57.5\% + 62.8\% + 61.5\%}{3} = 60.6\%$$

De igual manera se calcularon los rendimientos medios de los otros productos de pirólisis, los porcentajes medios de humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo, así como también la temperatura media del condensador.

Cálculo 21. Desviación estándar del rendimiento de los bio-oils obtenidos en los tres lotes procesados.

Ecuación 85. Desviación estándar de una muestra.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{[(57.5 - 60.6)\%]^2 + [(62.8 - 60.6)\%]^2 + [(61.5 - 60.6)\%]^2}{3 - 1}} = 2.79\%$$

De la misma forma se calculó la desviación estándar de los rendimientos medio de los otros productos de pirólisis, así como de los resultados del análisis proximal y de la temperatura de salida del condensador.

Cálculo 22. Coeficiente de variación del rendimiento de los bio-oils obtenidos durante la operación del equipo por tres ciclos.

Ecuación 86. Coeficiente de variación de desviación relativa para la media y la desviación estándar de una muestra.

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$CV = \frac{2.79\%}{60.6\%} \times 100\% = 4.61\%$$

Se procedió de igual manera para la obtención del coeficiente de variación de los rendimientos del sólido y de los gases obtenidos a partir de la pirólisis, así como de los resultados del análisis proximal y la temperatura de salida del condensador.

Cálculo 23. Intervalo de confianza de la media poblacional para el rendimiento de los bio-oils obtenidos en los tres ciclos de procesamiento.

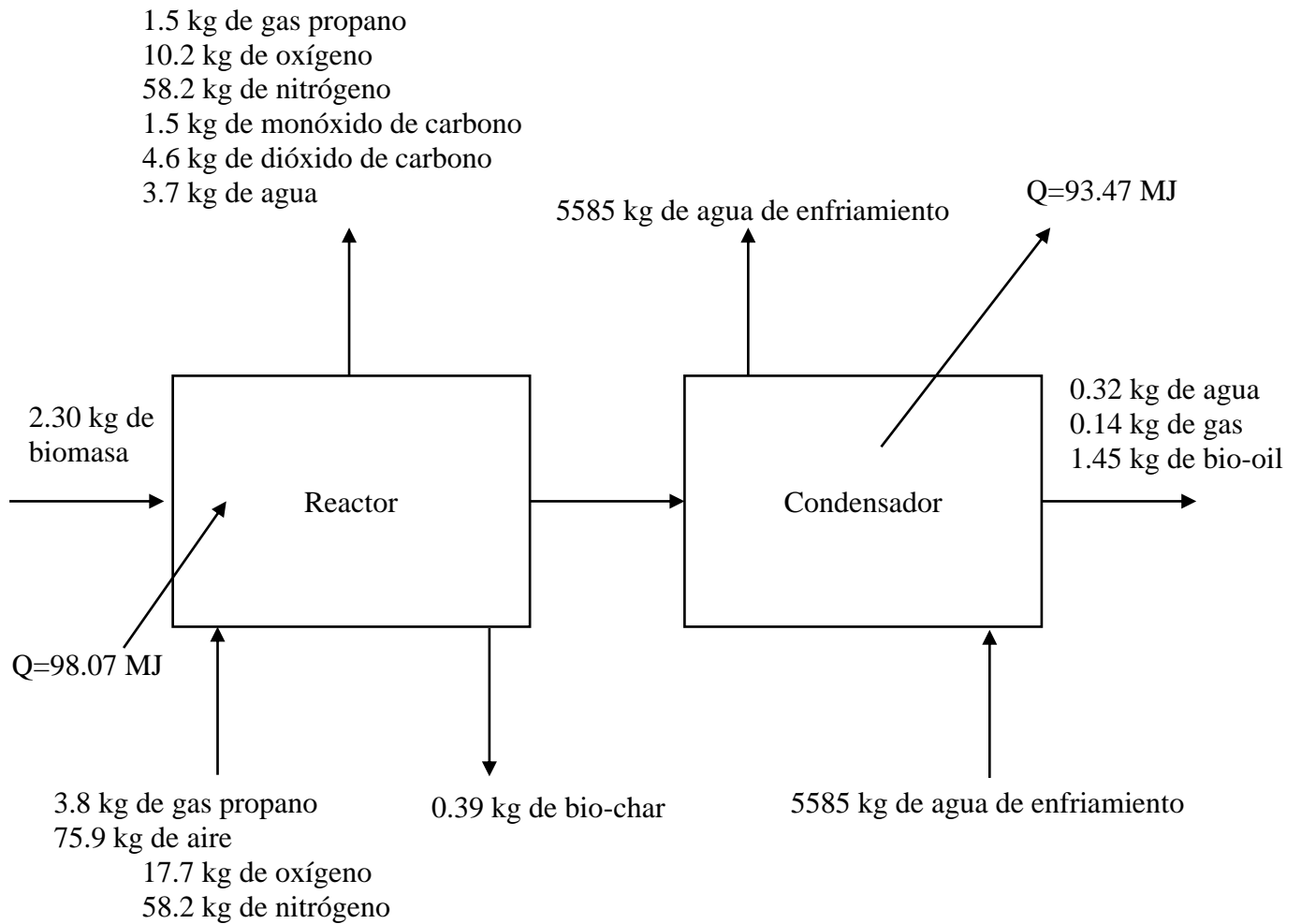
Ecuación 87. Intervalo de confianza de la media de una población, a partir de la media y desviación estándar de una muestra.

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{S}{\sqrt{n}}$$
$$\mu = 60.6\% \pm 4.30 \frac{2.79\%}{\sqrt{3}}$$
$$\mu = 60.6\% \pm 0.7\%$$

De la misma forma se calculó el intervalo de confianza para la media poblacional de los rendimientos del sólido y de los gases obtenidos a partir de la pirólisis, así como de los resultados del análisis proximal y la temperatura de salida del condensador.

D. BALANCE DE MASA Y ENERGÍA

Figura 21: Balance de masa del sistema de pirólisis en una operación de nueve horas.



Fuente: Elaboración propia

E. DATOS CALCULADOS

Cuadro 38: Factores de diseño de la salida del reactor a distintos largos propuestos.

Factor de diseño	Largo propuesto: 0.2 m	Largo propuesto: 0.4 m	Largo propuesto: 0.4473 m	Largo propuesto: 0.5 m
T_f (K)	384.7	384.7	384.7	384.7
β (K^{-1})	0.002600	0.002600	0.002600	0.002600
Número de Grashof	$1.586 \cdot 10^8$	$1.269 \cdot 10^9$	$1.773 \cdot 10^9$	$2.478 \cdot 10^9$
Número de Prandtl	0.6901	0.6901	0.6901	0.6901
Número de Nusselt	60.34	101.5	110.4	120.0
h_o ($W/m^2 K$)	7.917	6.658	6.474	6.296
h_{ig}^* (kJ/kg)	1288	1288	1288	1288
h_i ($W/m^2 K$)	1226	1031	1003	975.0
U_i ($W/m^2 K$)	9.839	8.274	8.046	7.825
LMTD (K)	71.42	71.42	71.42	71.42
Área (m^2)	0.03838	0.04564	0.04693	0.04826
Largo (m)	0.3658	0.4350	0.4473	0.4599

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se observan el T_f , β , Número de Grashof, Número de Prandtl, Número de Nusselt, coeficiente convectivo externo, coeficiente convectivo interno, coeficiente global de transferencia de calor, área de la salida y largo de la conducción. Estos son parámetros de diseño considerando temperatura ambiente teórica de 25 °C. Por consiguiente, los datos presentados son teóricos y no poseen incertidumbre.

Cuadro 39: Factores de diseño de la chaqueta del condensador del sistema según los principales compuestos.

Factor de diseño	Según 2,4-dimetilfenol	Según ácido acético
Área transversal chaqueta (m ²)	8.8763*10 ⁻⁵	8.8763*10 ⁻⁵
Velocidad lineal (m/s)	0.9467	0.9467
Radio hidráulico (m)	0.0004128	0.0004128
Diámetro equivalente (m)	0.001651	0.001651
Número de Reynolds	1040	1040
Número de Prandtl	10.46	10.46
h _o (W/m ² K)	4736	4736
h _{fg} (kJ/kg)	1149	937.8
h _i condensación (W/m ² K)	392.5	398.7
U _i condensación (W/m ² K)	359.4	364.6
LMTD (K)	44.688	26.64
q (J/s)	398.1	312.8
Área condensación (m ²)	0.02479	0.03169
Largo condensación (m)	0.2961	0.3786
24% de sobrediseño	0.3672	0.4695

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se incluyen todos los factores de diseño que se ejemplificaron en el cálculo. Los datos presentados en el cuadro anterior son teóricos, por lo que no poseen incertidumbre.

Cuadro 40: Factores de diseño del cilindro de GLP necesario para suministrar energía al sistema.

Variable	Magnitud (kJ)
Cambio de entalpía del agua	6909
Cambio de entalpía del ácido acético	3091
Cambio de entalpía del 2,4-dimetilfenol	2397
Entalpía de reacción	12000
Cambio de entalpía del sistema	24397
Cambio de entalpía con 50% de eficiencia	48793

Fuente: Elaboración propia

Notas: Estos datos se determinaron de forma teórica, cómo se muestra en el cálculo respectivo, por lo que no poseen incertidumbre.

Cuadro 41: Rendimientos de cada producto obtenido de la operación del sistema. Se muestran los rendimientos de los tres lotes procesados.

Lote	Porcentaje de char (% g/g)	Porcentaje de bio-oil (% g/g)	Porcentaje de gases (% g/g)	Porcentaje de agua (% g/g)
1	12.8±0.1	57.5±0.5	6.02±0.05	23.7±0.2
2	17.0±0.1	62.8±0.5	6.28±0.05	13.9±0.1
3	13.2±0.1	61.5±0.5	11.3±0.1	14.0±0.1
Media	14.3	60.6	7.86	17.2
Desviación	2.34	2.79	2.97	5.63
CV	16.3	4.61	37.8	32.7

Fuente: Elaboración propia

Notas: Rendimiento obtenidos para la pirólisis de cáscara y semilla de aguacate, a partir de los datos experimentales que se midieron con la balanza semi-analítica y la balanza de piso.

Cuadro 42. Masas de agua, ceniza y de la muestra calculadas durante el análisis proximal del bio-char.

Lote	Muestra	Masa de agua eliminada de la muestra (±0.0001g)	Masa de cenizas (±0.0001g)	Masa de muestra (±0.0001g)
1	1	0.0148	0.0924	1.0036
	2	0.0158	0.0943	1.0612
	3	0.0156	0.0863	0.9747
2	1	0.0097	0.0788	0.9725
	2	0.0093	0.0790	0.9286
	3	0.0098	0.0837	0.9842
3	1	0.0148	0.0967	0.9833
	2	0.0149	0.1044	1.0457
	3	0.0139	0.0871	0.9870

Fuente: Elaboración propia

Notas: Masas calculadas durante el análisis proximal, a partir de los datos experimentales obtenidos de la balanza analítica.

Cuadro 43. Masas de materia volátil y de la muestra calculadas durante el análisis proximal del bio-char.

Lote	Muestra	Masa de humedad y material volátil ($\pm 0.0001\text{g}$)	Masa de muestra ($\pm 0.0001\text{g}$)
1	1	0.1979	0.9528
	2	0.2195	0.9800
	3	0.2358	0.9839
2	1	0.1948	0.9558
	2	0.2214	0.9944
	3	0.2194	0.9967
3	1	0.2128	0.9643
	2	0.2101	1.0244
	3	0.2296	0.9629

Fuente: Elaboración propia

Notas: Magnitudes calculadas a partir de los datos obtenidos experimentalmente empleando una balanza analítica.

Cuadro 44: Porcentajes de humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo de cada una de las muestras procesadas para cada uno de los lotes obtenidos de la pirólisis.

Lote	Muestra	Humedad (% g/g)	Cenizas (% g/g)	Materia volátil (% g/g)	Carbono fijo (% g/g)
1	1	1.47 \pm 0.01	9.21 \pm 0.01	19.25 \pm 0.07	70.07 \pm 0.07
	2	1.49 \pm 0.01	8.89 \pm 0.01	20.88 \pm 0.07	68.75 \pm 0.07
	3	1.60 \pm 0.01	8.85 \pm 0.01	22.44 \pm 0.07	67.10 \pm 0.07
2	1	1.00 \pm 0.01	8.10 \pm 0.01	19.38 \pm 0.02	71.52 \pm 0.02
	2	1.00 \pm 0.02	8.51 \pm 0.02	21.27 \pm 0.01	69.22 \pm 0.02
	3	1.00 \pm 0.01	8.50 \pm 0.01	21.01 \pm 0.01	69.49 \pm 0.02
3	1	1.51 \pm 0.01	9.83 \pm 0.01	20.62 \pm 0.05	68.04 \pm 0.05
	2	1.42 \pm 0.01	9.98 \pm 0.01	19.06 \pm 0.05	69.53 \pm 0.05
	3	1.41 \pm 0.01	8.82 \pm 0.01	22.40 \pm 0.05	67.37 \pm 0.06

Fuente: Elaboración propia

Notas: Se presentan los resultados del análisis proximal para cada una de las muestras de cada uno de los lotes obtenidos de la operación del equipo de pirólisis. Todos los resultados obtenidos parten de mediciones experimentales realizadas con una balanza analítica.

Cuadro 45. Resultados del análisis proximal realizado por lote de char producido.

Análisis realizado	Lote	Media (% g/g)	Desviación estándar (% g/g)	Intervalo de confianza al 95%		Coeficiente de variación (%)
				Límite inferior (% g/g)	Límite superior (% g/g)	
Humedad	1	1.52	0.0689	1.35	1.69	4.53
	2	1.00	0.00297	0.991	1.01	0.297
	3	1.45	0.0518	1.32	1.58	3.58
Ceniza	1	8.98	0.195	8.50	9.47	2.17
	2	8.37	0.233	7.79	8.95	2.78
	3	9.55	0.630	7.98	11.1	6.60
Material volátil	1	20.86	1.60	16.89	24.83	7.66
	2	20.55	1.02	18.01	23.10	4.98
	3	20.69	1.67	16.55	24.84	8.06
Carbono fijo	1	68.64	1.49	64.95	72.33	2.17
	2	70.08	1.26	66.96	73.19	1.79
	3	68.31	1.11	65.57	71.06	1.62

Fuente: Elaboración propia

Notas: Estadística descriptiva correspondiente para cada uno de los análisis realizados, de cada uno de los lotes obtenidos de la pirólisis de cáscara y semilla de aguacate. Todos los resultados obtenidos parten de mediciones experimentales realizadas con una balanza analítica.

Cuadro 46: Masa de líquido, gas y sólido con respecto al tiempo durante la ejecución de una pirólisis de nueve horas.

Tiempo (± 0.01 min)	Masa acumulada de agua (g)	Masa acumulada de líquido (g)	Δ Masa gas (g)	Δ Masa sólido (± 0.1 g)	Masa acumulada de gas (g)	Masa acumulada de sólido (± 20 g)
0.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
5.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
10.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
15.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
20.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
25.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
30.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
35.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
40.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
45.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
50.00	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	2300
55.00	10.4 \pm 0.1	0.0	0.00	-10.40	0.0	2290
60.00	30.1 \pm 0.1	0.0	0.00	-19.70	0.0	2270
65.00	48.6 \pm 0.2	0.0	0.00	-18.50	0.0	2251

Tiempo (±0.01 min)	Masa acumulada de agua (g)	Masa acumulada de líquido (g)	Δ Masa gas (g)	Δ Masa sólido (±0.1 g)	Masa acumulada de gas (g)	Masa acumulada de sólido (±20 g)
70.00	70.1±0.2	0.0	0.00	-21.50	0.0	2230
75.00	92.8±0.2	0.0	0.00	-22.70	0.0	2207
80.00	113.8±0.3	0.0	0.00	-21.00	0.0	2186
85.00	136.3±0.3	0.0	0.00	-22.50	0.0	2164
90.00	157.1±0.3	0.0	0.00	-20.80	0.0	2143
95.00	177.1±0.3	0.0	0.00	-20.00	0.0	2123
100.00	197.4±0.3	0.0	0.00	-20.30	0.0	2103
105.00	218.5±0.3	0.0	0.00	-21.10	0.0	2082
110.00	238.2±0.4	0.0	0.00	-19.70	0.0	2062
115.00	258.3±0.4	0.0	0.00	-20.10	0.0	2042
120.00	279.0±0.4	0.0	0.00	-20.70	0.0	2021
125.00	297.7±0.4	0.0	0.00	-18.70	0.0	2002
130.00	319.6±0.4	0.0	0.00	-21.90	0.0	1980
135.00	319.6±0.4	20.0±0.1	2.00±0.02	-22.00	2.00±0.02	1958
140.00	319.6±0.4	33.1±0.1	1.31±0.01	-14.41	3.31±0.02	1944
145.00	319.6±0.4	52.6±0.2	1.95±0.02	-21.45	5.26±0.03	1923
150.00	319.6±0.4	65.2±0.2	1.26±0.01	-13.86	6.52±0.03	1909
155.00	319.6±0.4	82.3±0.2	1.71±0.02	-18.81	8.23±0.03	1890
160.00	319.6±0.4	100.5±0.3	1.82±0.02	-20.02	10.0±0.1	1870
165.00	319.6±0.4	118.6±0.3	1.81±0.02	-19.91	11.9±0.1	1850
170.00	319.6±0.4	134.8±0.3	1.62±0.01	-17.82	13.5±0.1	1832
175.00	319.6±0.4	153.1±0.3	1.83±0.02	-20.13	15.3±0.1	1812
180.00	319.6±0.4	168.9±0.3	1.58±0.01	-17.38	16.9±0.1	1795
185.00	319.6±0.4	186.0±0.3	1.71±0.02	-18.81	18.6±0.1	1776
190.00	319.6±0.4	203.7±0.4	1.77±0.02	-19.47	20.4±0.1	1756
195.00	319.6±0.4	219.1±0.4	1.54±0.01	-16.94	21.9±0.1	1739
200.00	319.6±0.4	235.9±0.4	1.68±0.02	-18.48	23.6±0.1	1721
205.00	319.6±0.4	251.9±0.4	1.60±0.01	-17.60	25.2±0.1	1703
210.00	319.6±0.4	269.1±0.4	1.72±0.02	-18.92	26.9±0.1	1684
215.00	319.6±0.4	284.5±0.4	1.54±0.01	-16.94	28.4±0.1	1667
220.00	319.6±0.4	300.3±0.4	1.58±0.01	-17.38	30.0±0.1	1650
225.00	319.6±0.4	317.1±0.4	1.68±0.02	-18.48	31.7±0.1	1632
230.00	319.6±0.4	332.5±0.5	1.54±0.01	-16.94	33.2±0.1	1615
235.00	319.6±0.4	347.6±0.5	1.51±0.01	-16.61	34.7±0.1	1598
240.00	319.6±0.4	367.5±0.5	1.99±0.02	-21.89	36.7±0.1	1576
245.00	319.6±0.4	378.4±0.5	1.09±0.01	-11.99	37.8±0.1	1564
250.00	319.6±0.4	396.2±0.5	1.78±0.02	-19.58	39.6±0.1	1545
255.00	319.6±0.4	408.8±0.5	1.26±0.01	-13.86	40.9±0.1	1531
260.00	319.6±0.4	422.0±0.5	1.32±0.01	-14.52	42.2±0.1	1516

Tiempo (±0.01 min)	Masa acumulada de agua (g)	Masa acumulada de líquido (g)	Δ Masa gas (g)	Δ Masa sólido (±0.1 g)	Masa acumulada de gas (g)	Masa acumulada de sólido (±20 g)
265.00	319.6±0.4	437.3±0.5	1.53±0.01	-16.83	43.7±0.1	1499
270.00	319.6±0.4	467.2±0.5	2.99±0.02	-32.89	46.7±0.1	1466
275.00	319.6±0.4	487.2±0.5	2.00±0.02	-22.00	48.7±0.1	1445
280.00	319.6±0.4	507.4±0.6	2.02±0.02	-22.22	50.7±0.1	1422
285.00	319.6±0.4	530.2±0.6	2.28±0.02	-25.08	53.0±0.1	1397
290.00	319.6±0.4	555.0±0.6	2.48±0.02	-27.28	55.5±0.1	1370
295.00	319.6±0.4	577.5±0.6	2.25±0.02	-24.75	57.7±0.1	1345
300.00	319.6±0.4	598.8±0.6	2.13±0.02	-23.43	59.9±0.1	1322
305.00	319.6±0.4	619.9±0.6	2.11±0.02	-23.21	62.0±0.1	1299
310.00	319.6±0.4	641.7±0.6	2.18±0.02	-23.98	64.1±0.1	1275
315.00	319.6±0.4	662.1±0.6	2.04±0.02	-22.44	66.2±0.1	1252
320.00	319.6±0.4	680.8±0.6	1.87±0.02	-20.57	68.1±0.1	1232
325.00	319.6±0.4	700.5±0.6	1.97±0.02	-21.67	70.0±0.1	1210
330.00	319.6±0.4	721.6±0.6	2.11±0.02	-23.21	72.1±0.1	1187
335.00	319.6±0.4	736.1±0.6	1.45±0.01	-15.95	73.6±0.1	1171
340.00	319.6±0.4	754.8±0.7	1.87±0.02	-20.57	75.4±0.1	1150
345.00	319.6±0.4	772.7±0.7	1.79±0.02	-19.69	77.2±0.1	1130
350.00	319.6±0.4	790.0±0.7	1.73±0.02	-19.03	79.0±0.1	1111
355.00	319.6±0.4	807.7±0.7	1.77±0.02	-19.47	80.7±0.1	1092
360.00	319.6±0.4	825.5±0.7	1.78±0.02	-19.58	82.5±0.1	1072
365.00	319.6±0.4	841.6±0.7	1.61±0.01	-17.71	84.1±0.1	1055
370.00	319.6±0.4	859.3±0.7	1.77±0.02	-19.47	85.9±0.1	1035
375.00	319.6±0.4	891.8±0.7	3.25±0.02	-35.75	89.1±0.1	999.5
380.00	319.6±0.4	942.0±0.7	5.02±0.03	-55.22	94.2±0.1	944.2
385.00	319.6±0.4	965.2±0.7	2.32±0.02	-25.52	96.5±0.1	918.7
390.00	319.6±0.4	1008.5±0.7	4.33±0.03	-47.63	100.8±0.1	871.1
395.00	319.6±0.4	1042.8±0.7	3.43±0.02	-37.73	104.2±0.1	833.4
400.00	319.6±0.4	1075.1±0.7	3.23±0.02	-35.53	107.5±0.1	797.8
405.00	319.6±0.4	1106.6±0.7	3.15±0.02	-34.65	110.6±0.1	763.2
410.00	319.6±0.4	1145.3±0.8	3.87±0.03	-42.57	114.5±0.1	720.6
415.00	319.6±0.4	1159.3±0.8	1.40±0.01	-15.40	115.9±0.1	705.2
420.00	319.6±0.4	1181.0±0.8	2.17±0.02	-23.87	118.1±0.1	681.3
425.00	319.6±0.4	1197.7±0.8	1.67±0.02	-18.37	119.7±0.1	663.0
430.00	319.6±0.4	1214.2±0.8	1.65±0.02	-18.15	121.4±0.1	644.8
435.00	319.6±0.4	1229.7±0.8	1.55±0.01	-17.05	122.9±0.1	627.8
440.00	319.6±0.4	1245.8±0.8	1.61±0.01	-17.71	124.5±0.1	610.1
445.00	319.6±0.4	1262.9±0.8	1.71±0.02	-18.81	126.2±0.1	591.3
450.00	319.6±0.4	1279.6±0.8	1.67±0.02	-18.37	127.9±0.1	572.9
455.00	319.6±0.4	1297.0±0.8	1.74±0.02	-19.14	129.6±0.1	553.8

Tiempo (±0.01 min)	Masa acumulada de agua (g)	Masa acumulada de líquido (g)	Δ Masa gas (g)	Δ Masa sólido (±0.1 g)	Masa acumulada de gas (g)	Masa acumulada de sólido (±20 g)
460.00	319.6±0.4	1313.2±0.8	1.62±0.02	-17.82	131.3±0.1	535.9
465.00	319.6±0.4	1325.6±0.8	1.24±0.01	-13.64	132.5±0.1	522.3
470.00	319.6±0.4	1339.7±0.8	1.41±0.01	-15.51	133.9±0.1	506.8
475.00	319.6±0.4	1349.7±0.8	1.00±0.01	-11.00	134.9±0.1	495.8
480.00	319.6±0.4	1359.0±0.8	0.93±0.01	-10.23	135.8±0.1	485.6
485.00	319.6±0.4	1369.9±0.8	1.09±0.01	-11.99	136.9±0.1	473.6
490.00	319.6±0.4	1376.4±0.9	0.65±0.01	-7.15	137.6±0.1	466.4
495.00	319.6±0.4	1384.0±0.9	0.76±0.01	-8.36	138.3±0.1	458.1
500.00	319.6±0.4	1392.3±0.9	0.83±0.01	-9.13	139.2±0.1	448.9
505.00	319.6±0.4	1399.2±0.9	0.69±0.01	-7.59	139.9±0.1	441.3
510.00	319.6±0.4	1406.6±0.9	0.74±0.01	-8.14	140.6±0.1	433.2
515.00	319.6±0.4	1413.4±0.9	0.68±0.01	-7.48	141.3±0.1	425.7
520.00	319.6±0.4	1418.5±0.9	0.51±0.01	-5.61	141.8±0.1	420.1
525.00	319.6±0.4	1424.3±0.9	0.58±0.01	-6.38	142.4±0.1	413.7
530.00	319.6±0.4	1431.4±0.9	0.71±0.01	-7.81	143.1±0.1	405.9
535.00	319.6±0.4	1439.2±0.9	0.78±0.01	-8.58	143.9±0.1	397.3
540.00	319.6±0.4	1444.6±0.9	0.54±0.01	-5.94	144.4±0.9	391.4

Fuente: Elaboración propia

Notas: Masa de cada uno de los productos de pirólisis calculada a partir del balance de masa diferencial que se muestra en cálculos.

Cuadro 47. Datos calculados con PYTHON para la obtención de las curvas de mejor ajuste de la tasa de calentamiento del sistema, el modelo cinético de la conversión con respecto al tiempo y la curva de conversión con respecto a temperatura.

Tiempo (min)	Temperatura (K)	Conversión (α)
0.00	298.15	0.0000
5.00	311.78	0.0004
10.00	324.29	0.0010
15.00	335.76	0.0019
20.00	346.24	0.0032
25.00	355.81	0.0049
30.00	364.52	0.0071
35.00	372.43	0.0098
40.00	379.61	0.0131
45.00	386.09	0.0169
50.00	391.95	0.0213
55.00	397.22	0.0263
60.00	401.95	0.0318

Tiempo (min)	Temperatura (K)	Conversión (α)
65.00	406.19	0.0379
70.00	409.99	0.0444
75.00	413.38	0.0514
80.00	416.40	0.0588
85.00	419.09	0.0665
90.00	421.49	0.0746
95.00	423.62	0.0830
100.00	425.53	0.0916
105.00	427.23	0.1005
110.00	428.76	0.1095
115.00	430.15	0.1187
120.00	431.41	0.1280
125.00	432.58	0.1374
130.00	433.67	0.1470
135.00	434.70	0.1566
140.00	435.69	0.1663
145.00	436.66	0.1760
150.00	437.62	0.1858
155.00	438.59	0.1956
160.00	439.58	0.2055
165.00	440.60	0.2155
170.00	441.66	0.2255
175.00	442.77	0.2355
180.00	443.94	0.2457
185.00	445.18	0.2559
190.00	446.49	0.2662
195.00	447.88	0.2766
200.00	449.34	0.2871
205.00	450.89	0.2978
210.00	452.53	0.3085
215.00	454.25	0.3194
220.00	456.06	0.3304
225.00	457.95	0.3416
230.00	459.94	0.3530
235.00	462.01	0.3645
240.00	464.16	0.3763
245.00	466.39	0.3882
250.00	468.70	0.4003
255.00	471.08	0.4126
260.00	473.54	0.4252

Tiempo (min)	Temperatura (K)	Conversión (α)
265.00	476.06	0.4379
270.00	478.64	0.4508
275.00	481.28	0.4640
280.00	483.97	0.4773
285.00	486.71	0.4909
290.00	489.48	0.5046
295.00	492.30	0.5185
300.00	495.14	0.5326
305.00	498.01	0.5468
310.00	500.89	0.5611
315.00	503.79	0.5755
320.00	506.70	0.5900
325.00	509.61	0.6046
330.00	512.52	0.6192
335.00	515.42	0.6338
340.00	518.32	0.6483
345.00	521.19	0.6628
350.00	524.06	0.6773
355.00	526.90	0.6915
360.00	529.71	0.7057
365.00	532.51	0.7196
370.00	535.27	0.7334
375.00	538.01	0.7469
380.00	540.73	0.7601
385.00	543.41	0.7730
390.00	546.08	0.7856
395.00	548.71	0.7979
400.00	551.33	0.8098
405.00	553.94	0.8214
410.00	556.53	0.8325
415.00	559.12	0.8433
420.00	561.72	0.8536
425.00	564.32	0.8636
430.00	566.94	0.8731
435.00	569.60	0.8822
440.00	572.30	0.8909
445.00	575.05	0.8991
450.00	577.87	0.9070
455.00	580.78	0.9144
460.00	583.79	0.9215

Tiempo (min)	Temperatura (K)	Conversión (α)
465.00	586.92	0.9282
470.00	590.19	0.9345
475.00	593.63	0.9404
480.00	597.25	0.9460
485.00	601.08	0.9512
490.00	605.14	0.9561
495.00	609.47	0.9607
500.00	614.10	0.9649
505.00	619.05	0.9689
510.00	624.37	0.9726
515.00	630.08	0.9760
520.00	636.22	0.9791
525.00	642.83	0.9819
530.00	649.96	0.9845
535.00	657.65	0.9869
540.00	665.94	0.9890

Fuente: Elaboración propia

Notas: Temperaturas y conversiones calculadas por los algoritmos compilados en PYTHON. Estos datos se graficaron posteriormente para la obtención de las curvas de mejor ajuste para la tasa de calentamiento del reactor, la conversión de la alimentación con respecto al tiempo y a la temperatura.

Cuadro 48. Datos estadísticos de la temperatura de salida del condensador durante la operación del sistema por nueve horas.

Media (°C)	Desviación estándar (°C)	Coeficiente de variación (%)	Intervalo de confianza al 95%	
			Límite inferior (°C)	Límite superior (°C)
27.3	0.370	1.36%	27.2	27.4

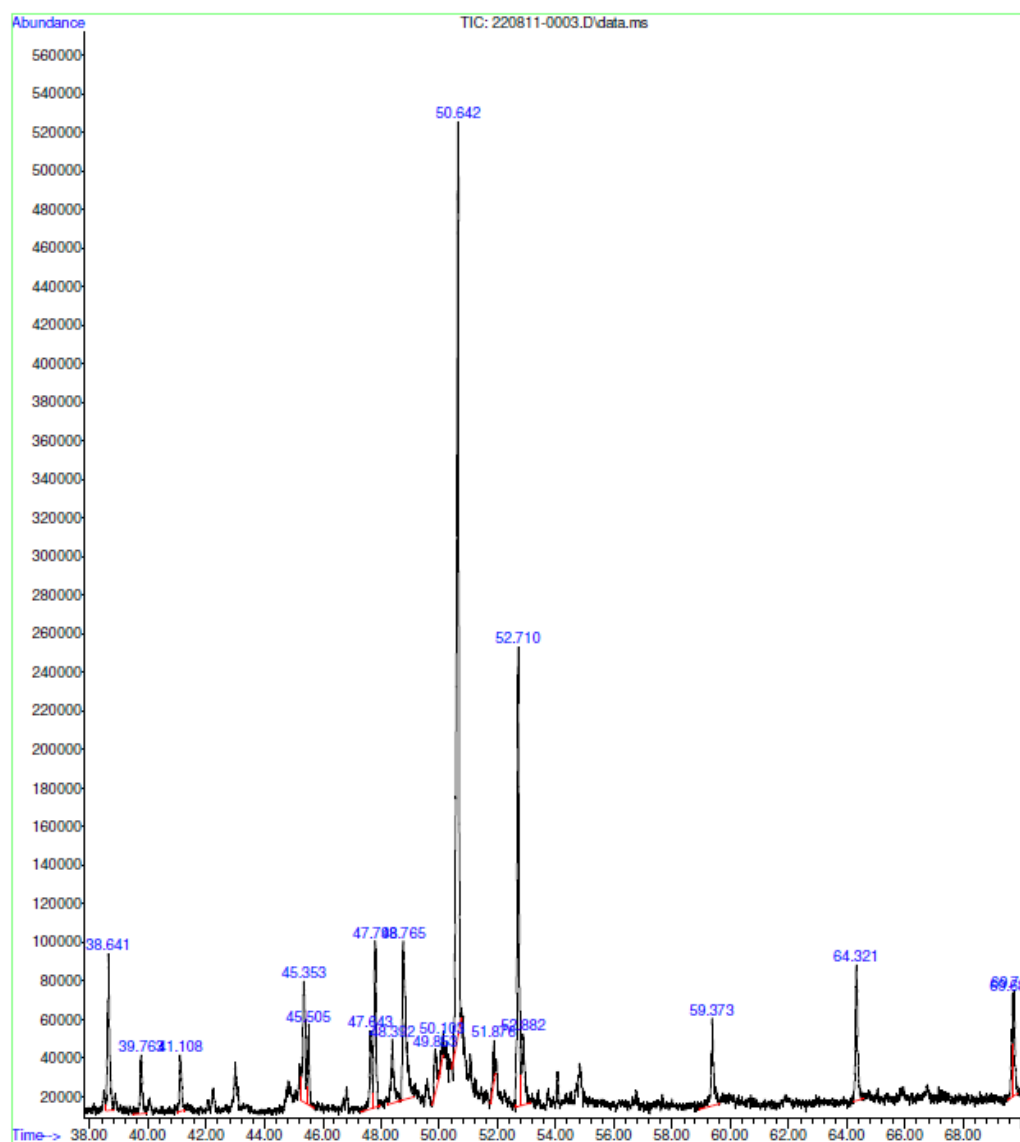
Fuente: Elaboración propia

Notas: Estadística descriptiva para las temperaturas registradas a la salida del condensador instalado en el equipo. Los estadísticos se calcularon a partir de los datos experimentales obtenidos por medio de un termómetro láser.

F. CROMATOGRAMAS

Figura 22. Cromatograma obtenido de un equipo GC-MS para la muestra 1 de aceites de pirólisis analizada.

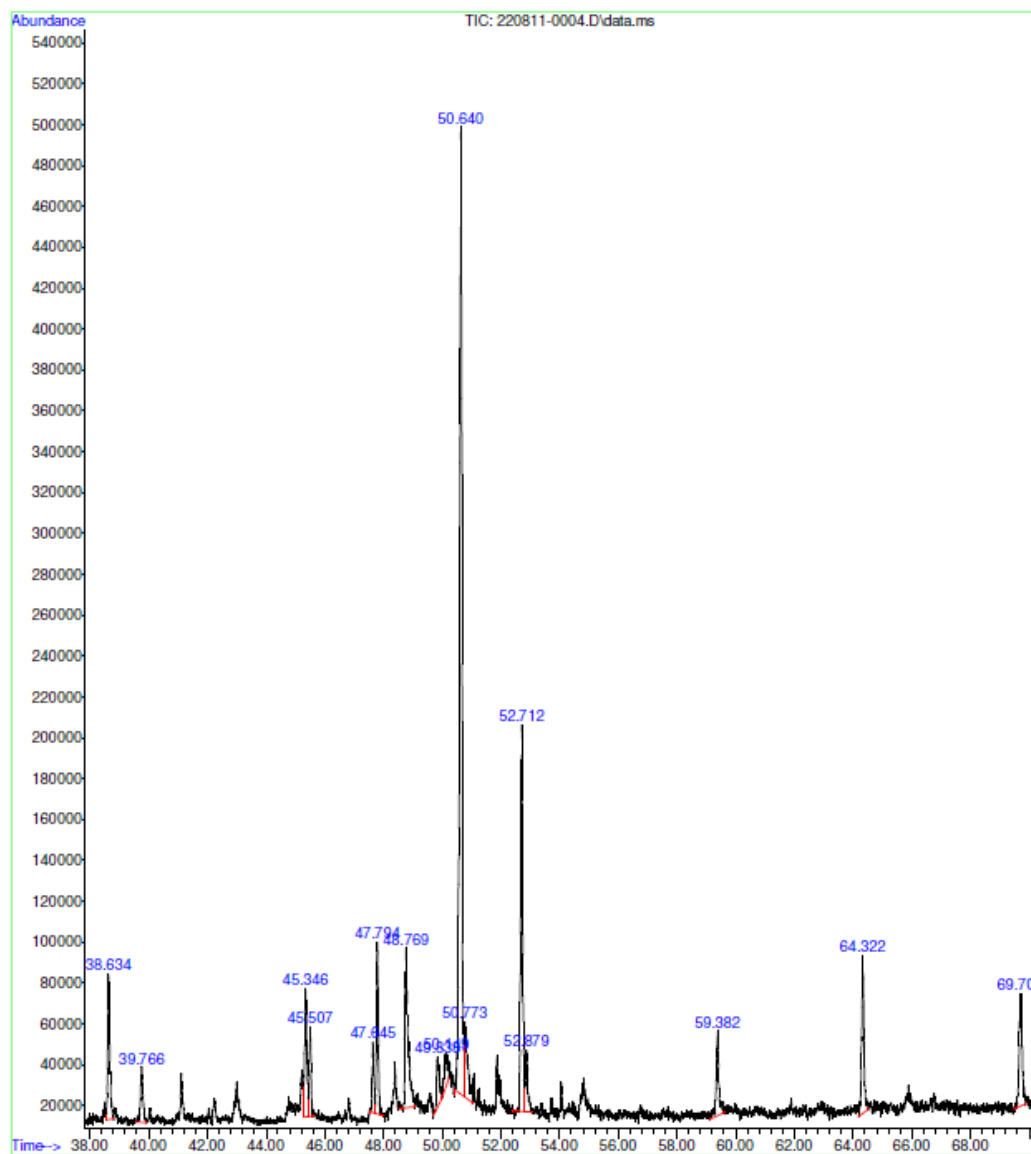
File :C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220811-0003.D
Operator : AdeM
Acquired : 11 Aug 2022 14:15 using AcqMethod PIROLISIS MATERIA LIQUIDA HP5 SCAN.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name: TDG0087-6
Misc Info : Liquido en cloroformo
Vial Number: 3



Fuente: Elaboración propia

Figura 23. Cromatograma obtenido de un equipo GC-MS para la muestra 2 de aceites de pirólisis analizada.

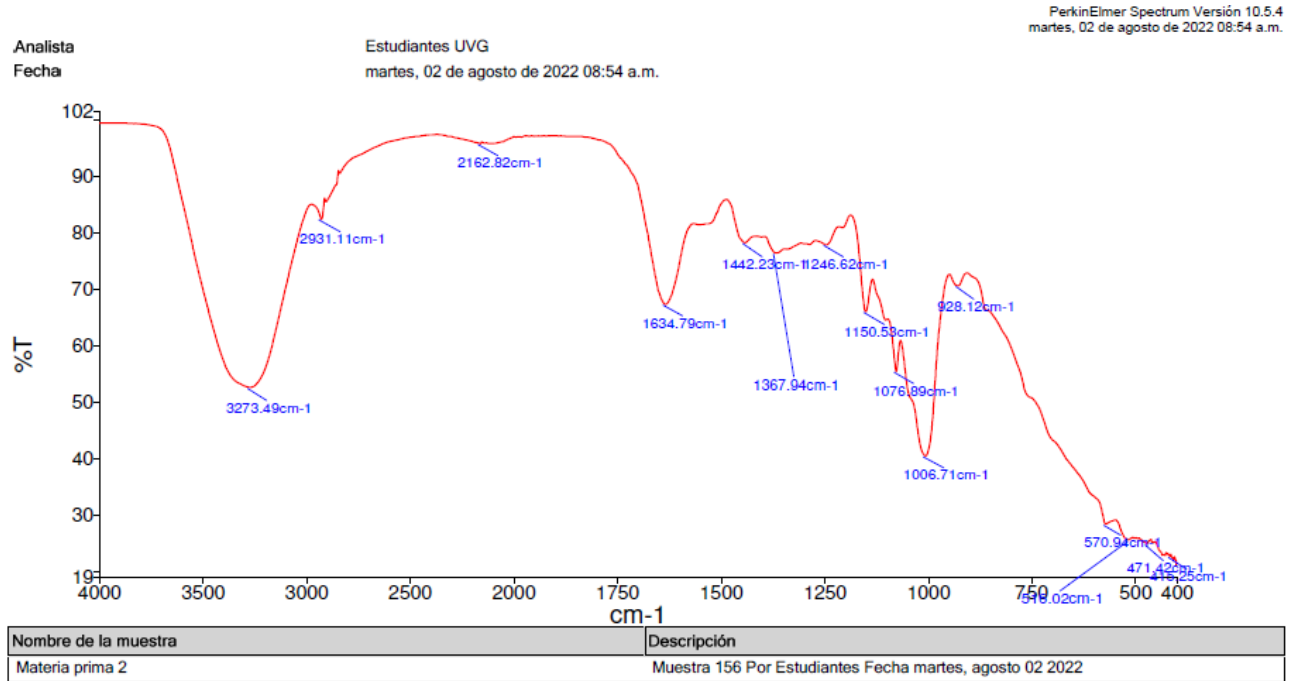
File :C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220811-0004.D
Operator : AdeM
Acquired : 11 Aug 2022 15:32 using AcqMethod PIROLISIS MATERIA LIQUIDA HP5 SCAN.M
Instrument : GC-MSD
Sample Name: TDG0087-7
Misc Info : Liquido en cloroformo
Vial Number: 4



Fuente: Elaboración propia

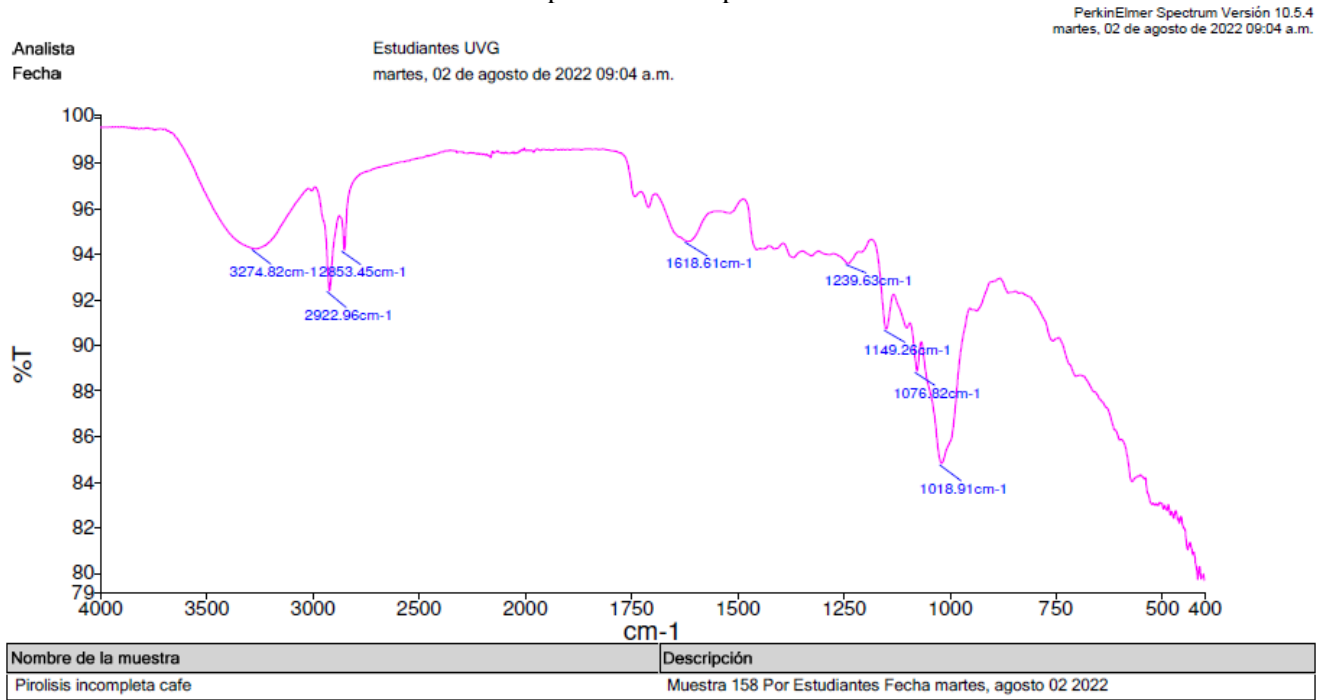
G. ESPECTROS DE INFRARROJO

Figura 24. Espectro de infrarrojo para la materia prima empleada en la pirólisis.



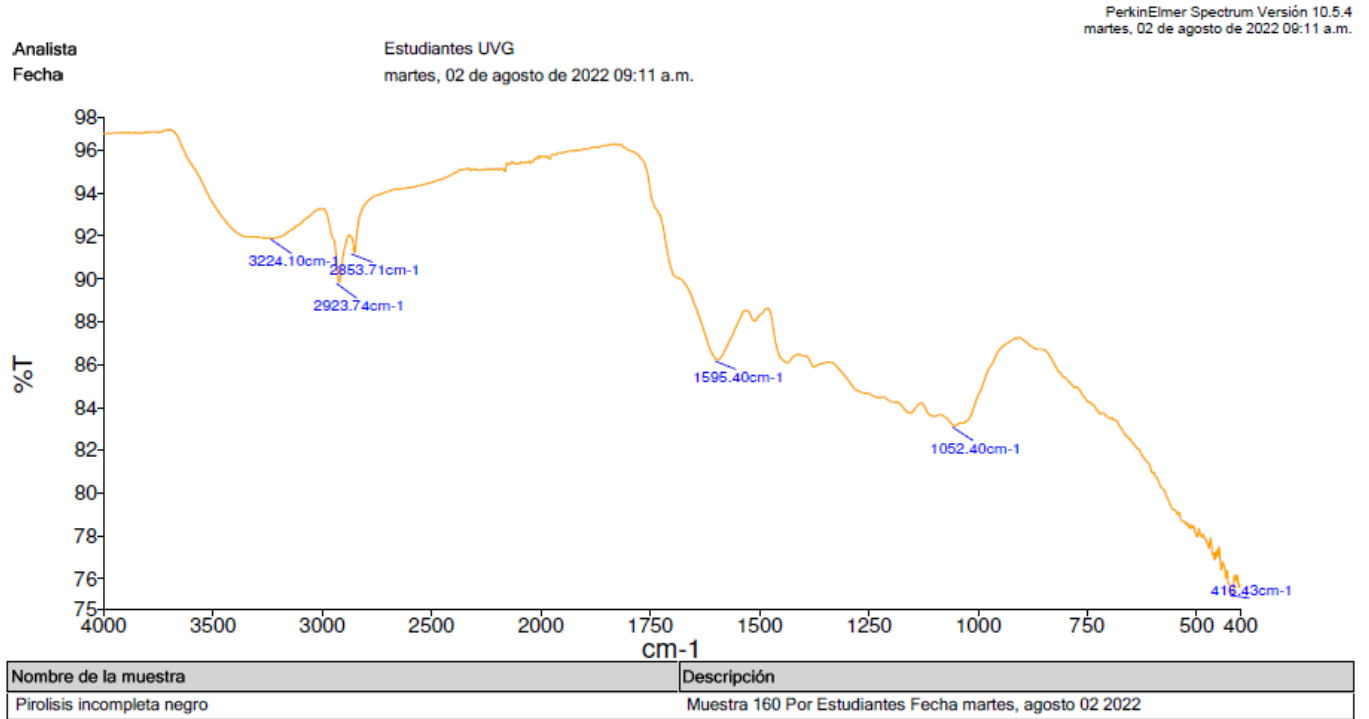
Fuente: Elaboración propia

Figura 25. Espectro de infrarrojo para el material marrón que se obtuvo como resultado de una pirólisis incompleto.



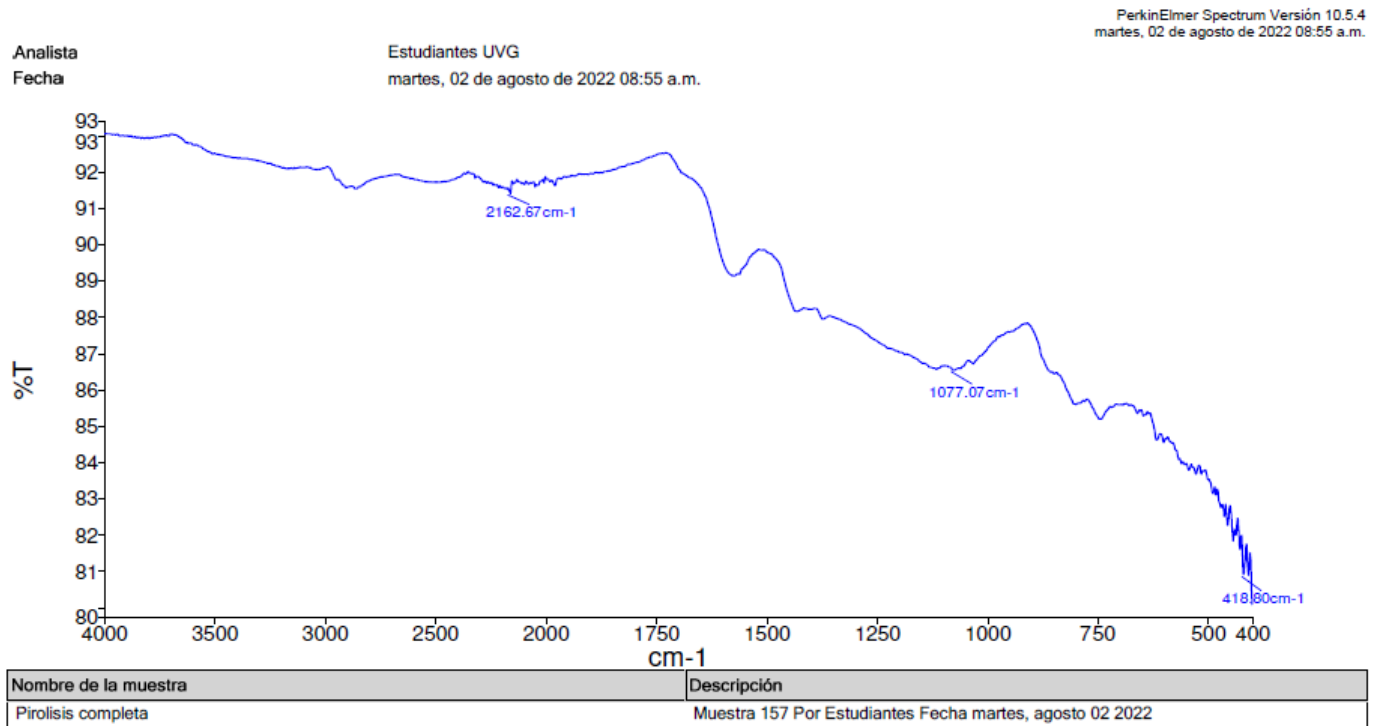
Fuente: Elaboración propia

Figura 26. Espectro de infrarrojo para el material negro que se obtuvo como resultado de una pirólisis incompleto.



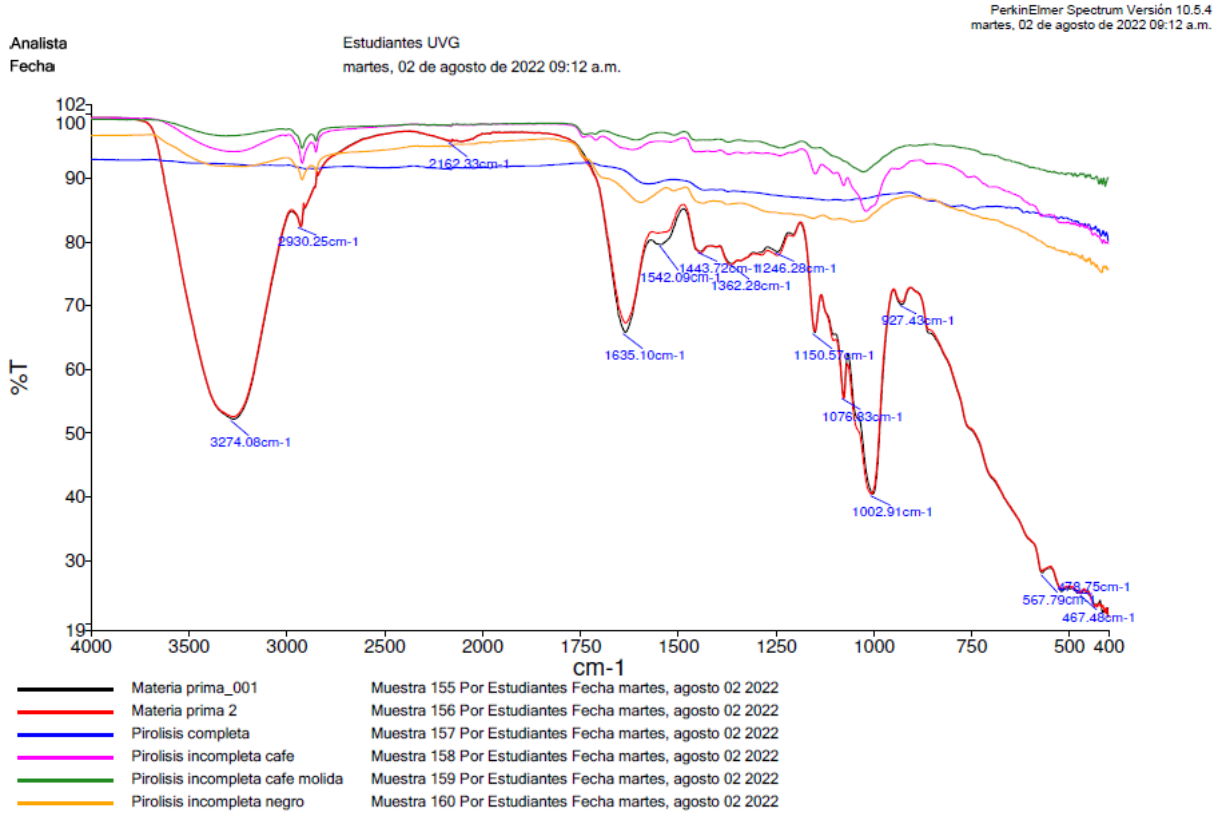
Fuente: Elaboración propia

Figura 27. Espectro de infrarrojo para el material sólido obtenido luego de una pirólisis completa en el sistema.



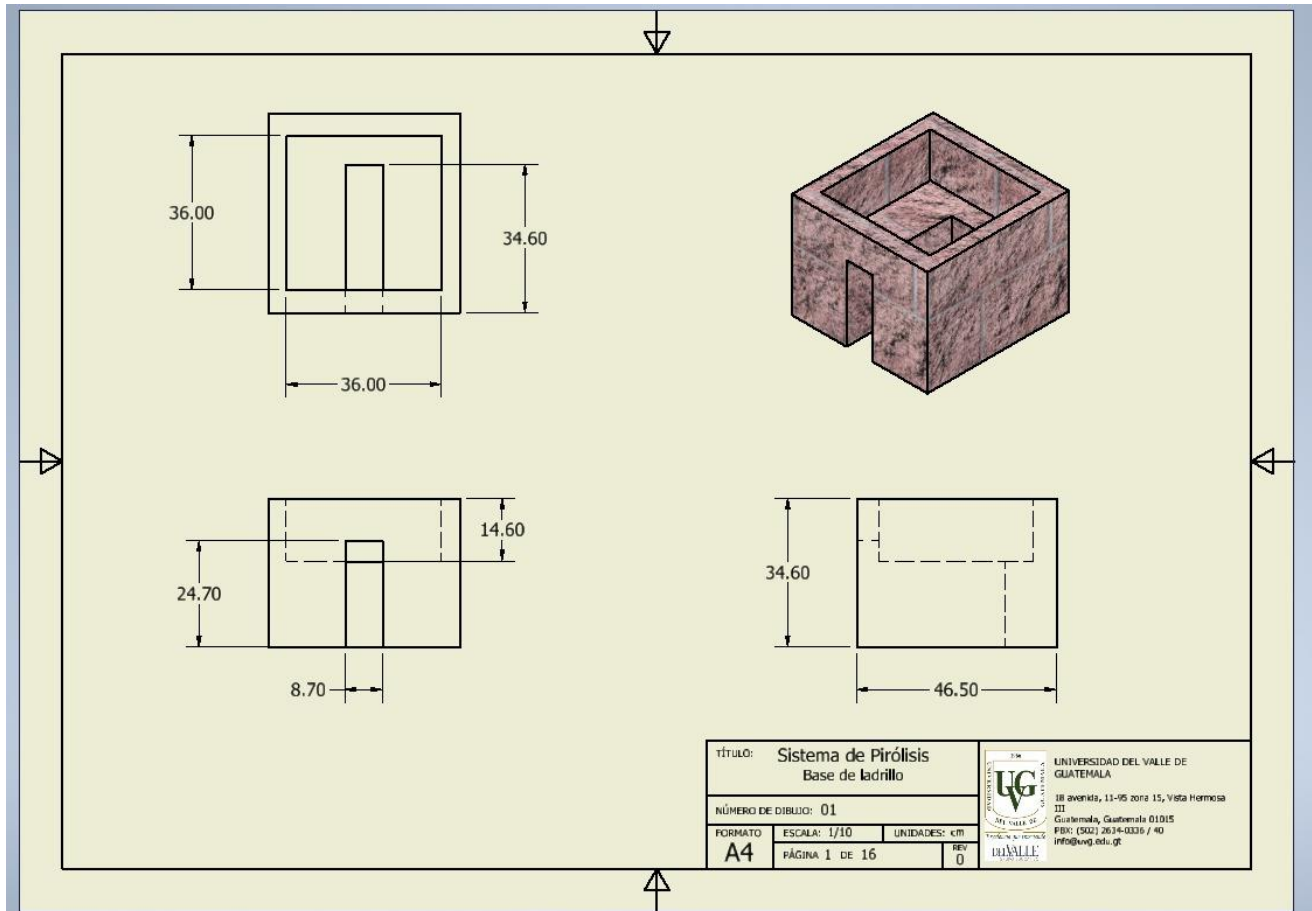
Fuente: Elaboración propia

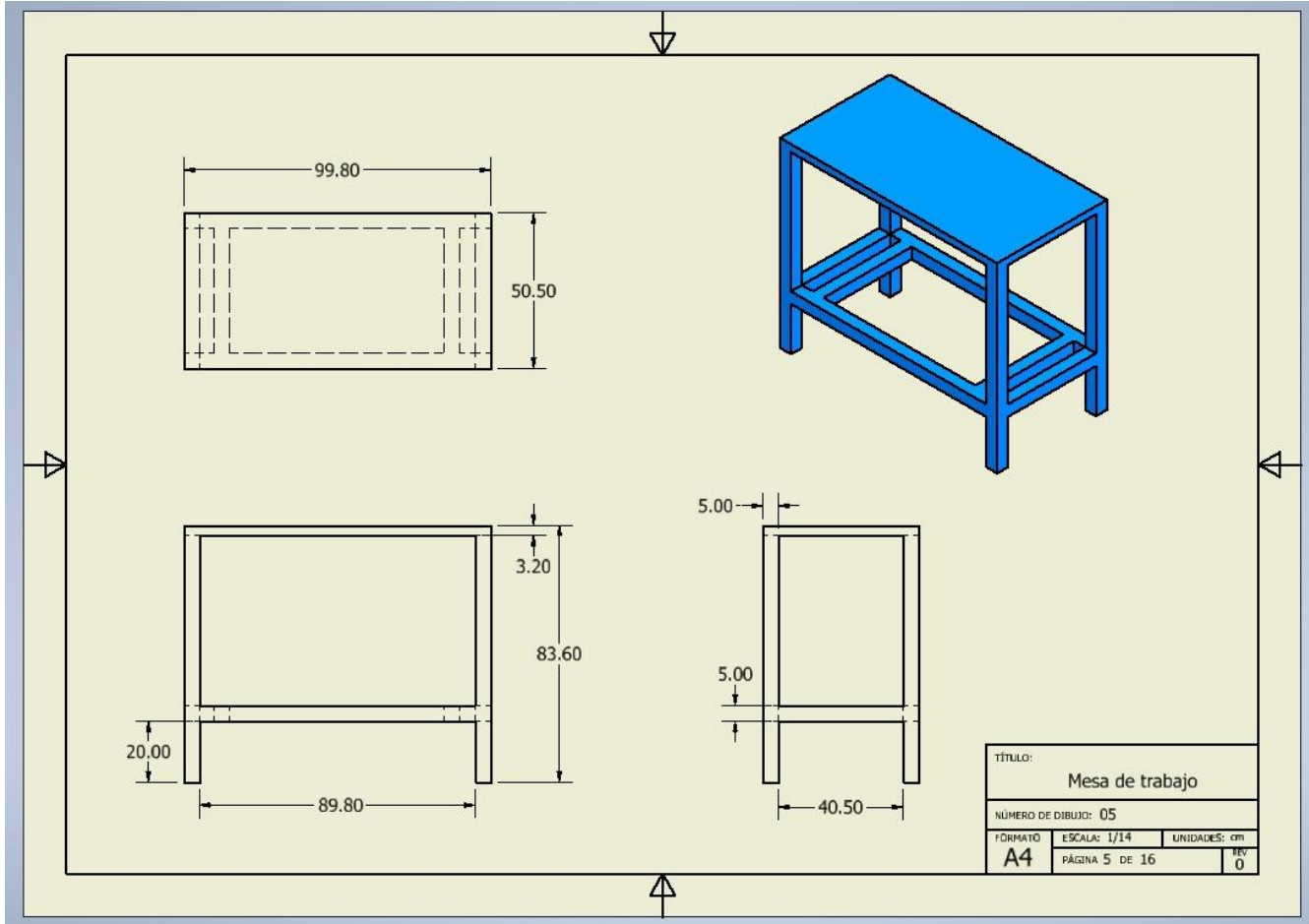
Figura 28. Espectros de infrarrojo sobrepuestos para todos los materiales sólidos analizados: materia prima, producto de pirólisis incompleta y producto de pirólisis completa.

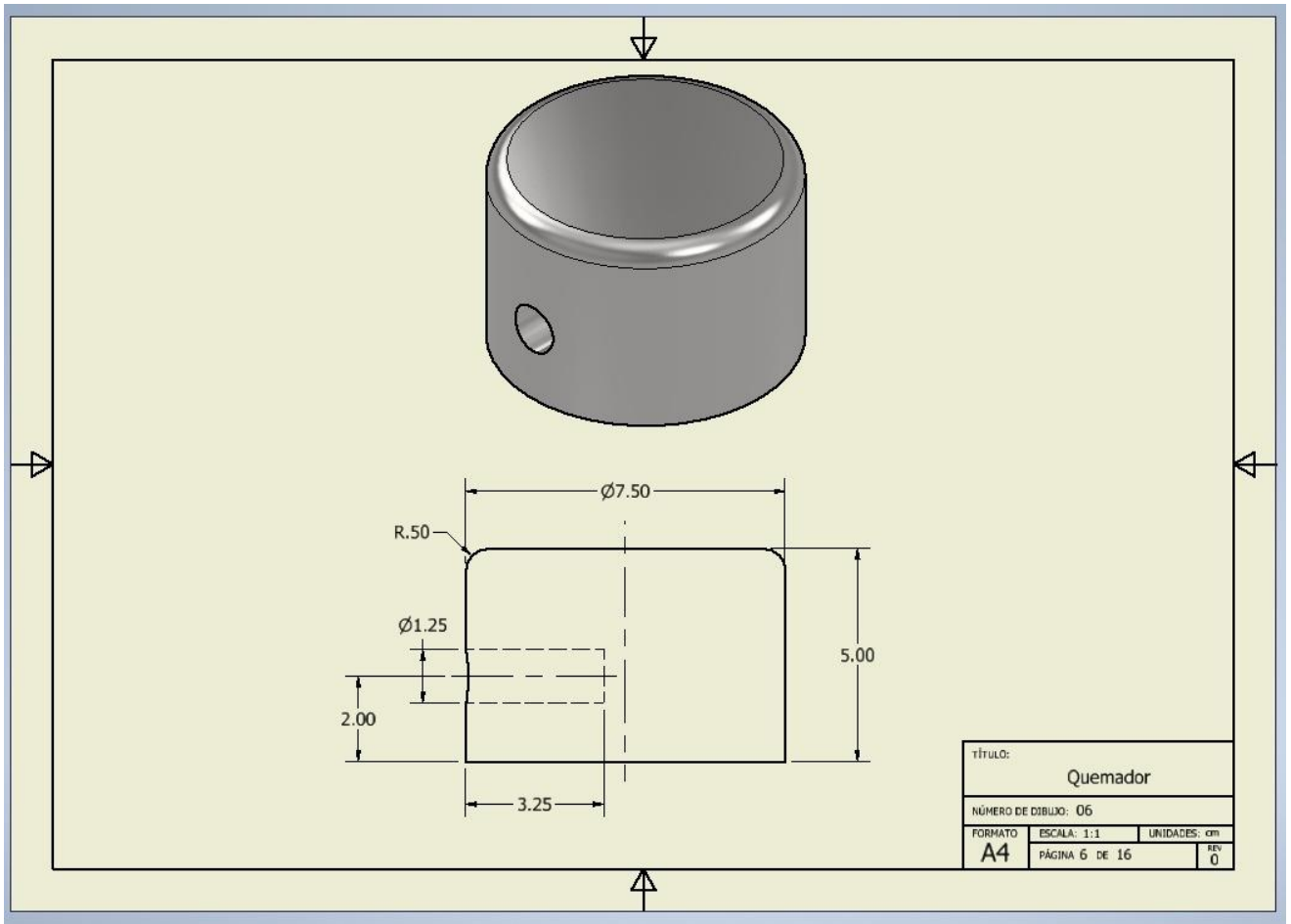


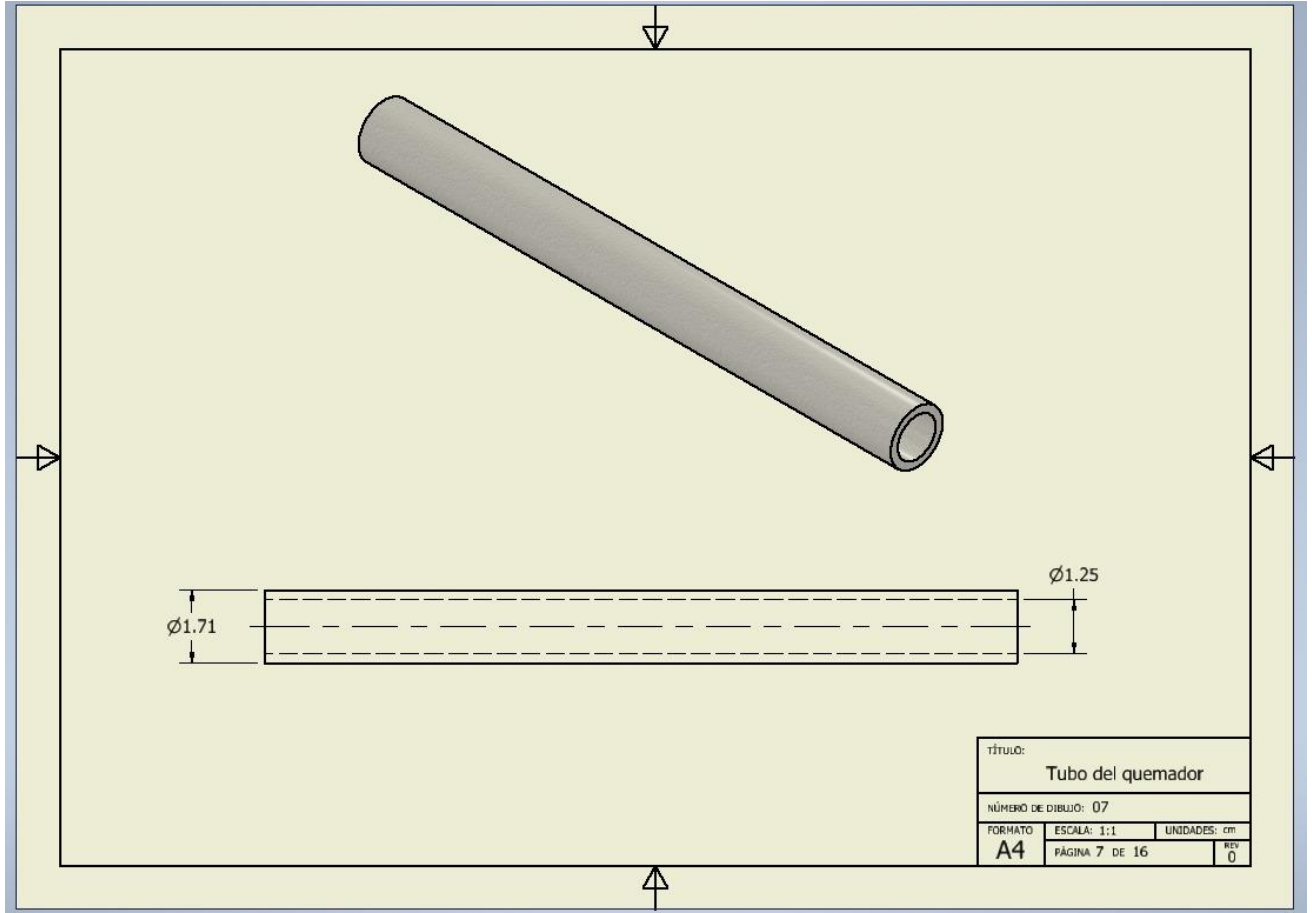
Fuente: Elaboración propia

H. PLANOS DEL EQUIPO

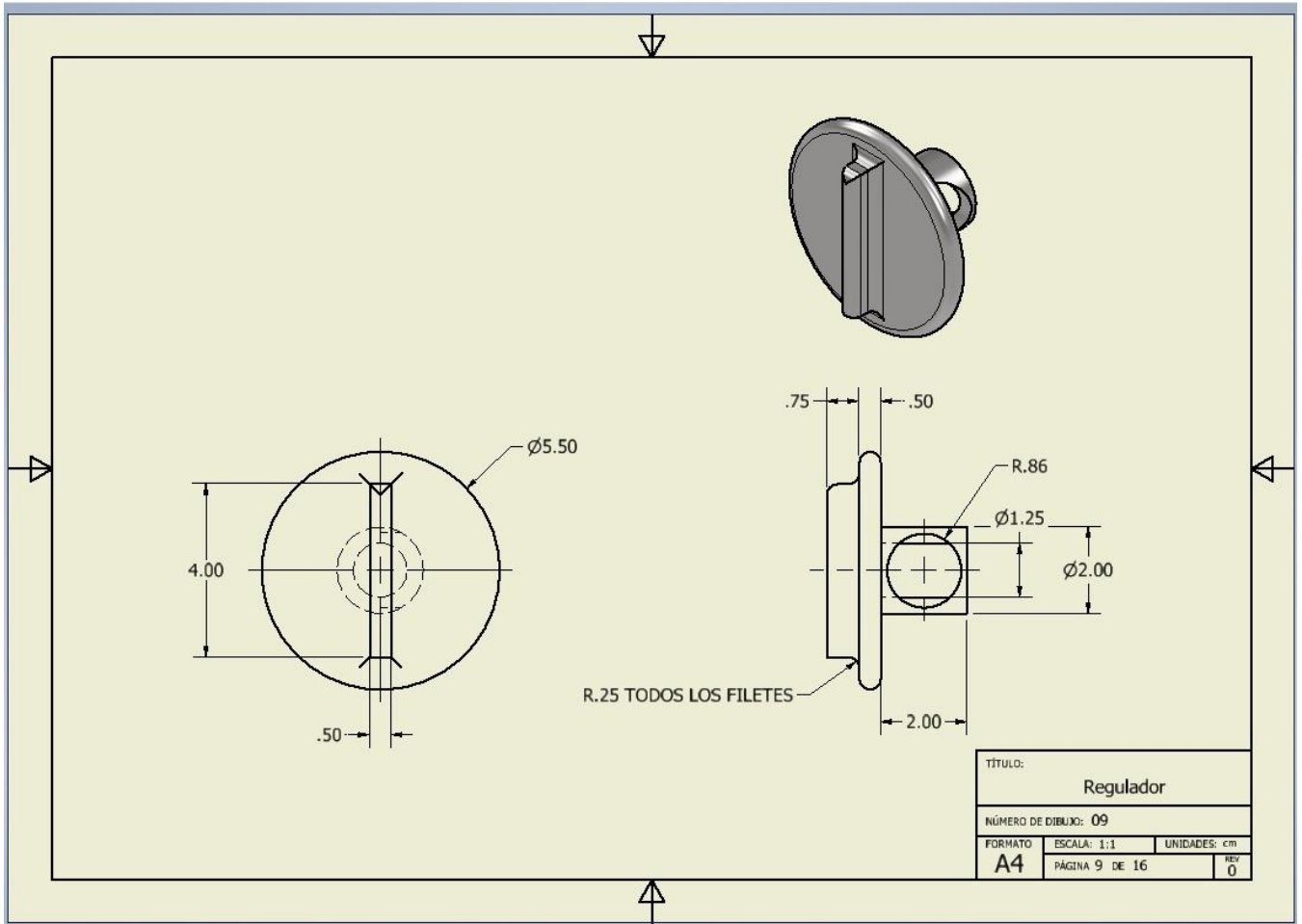


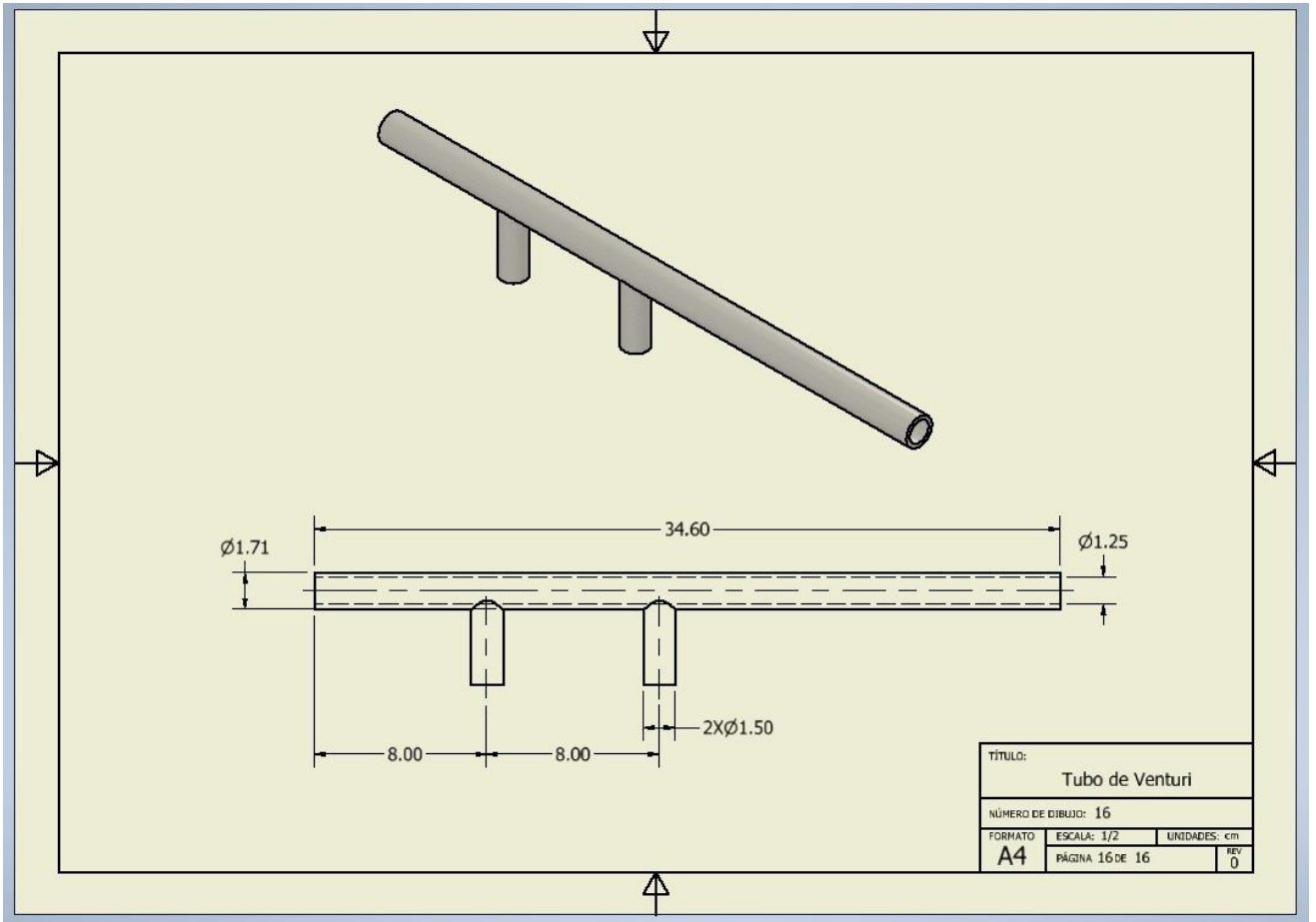


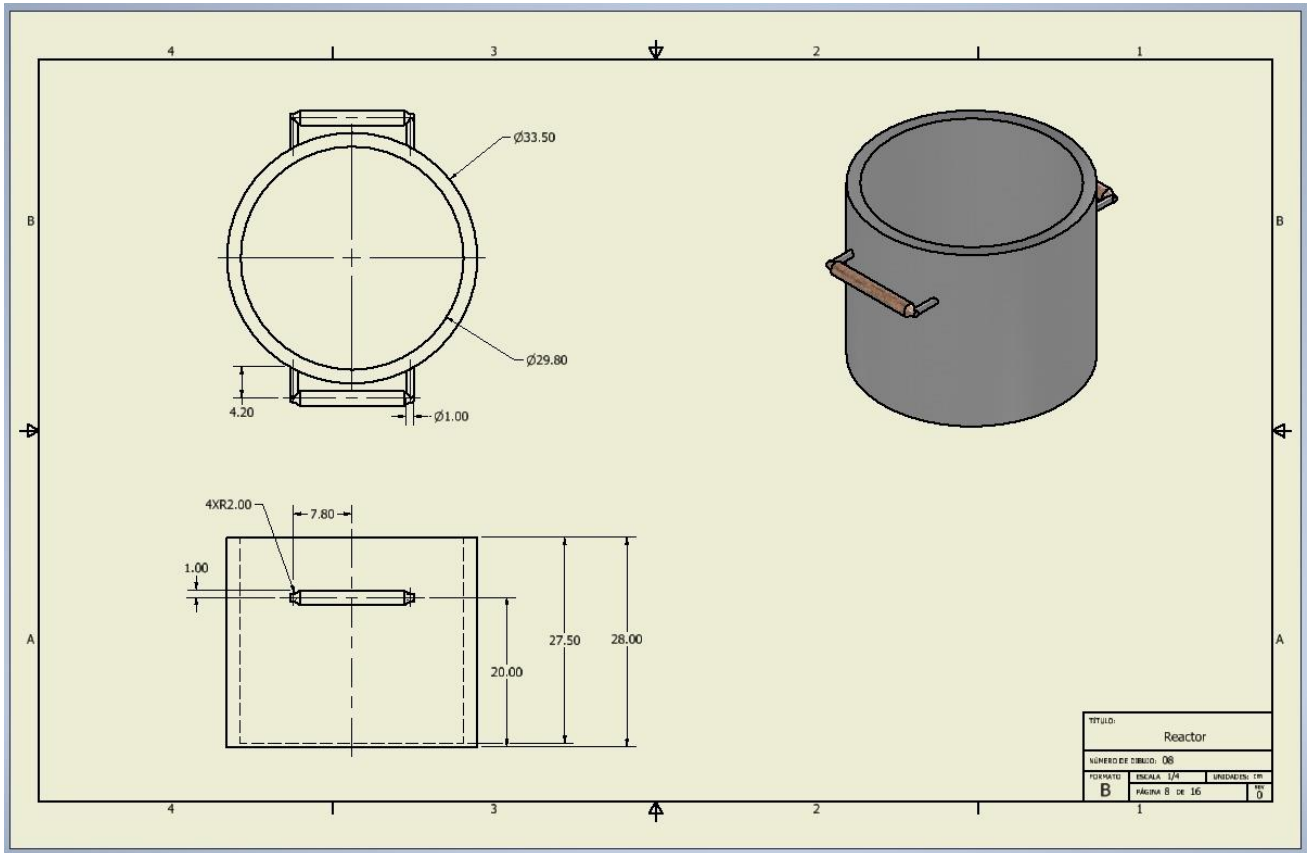


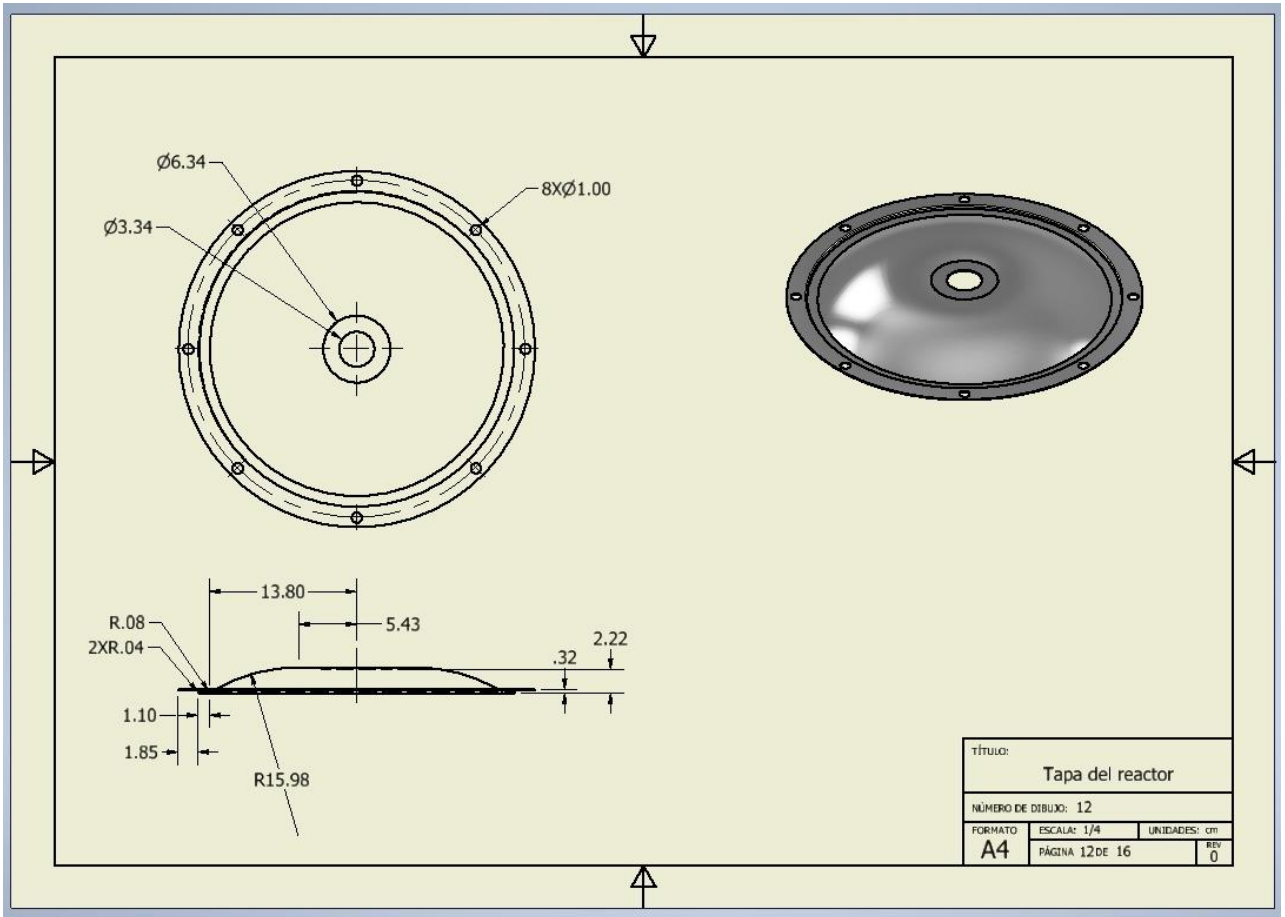


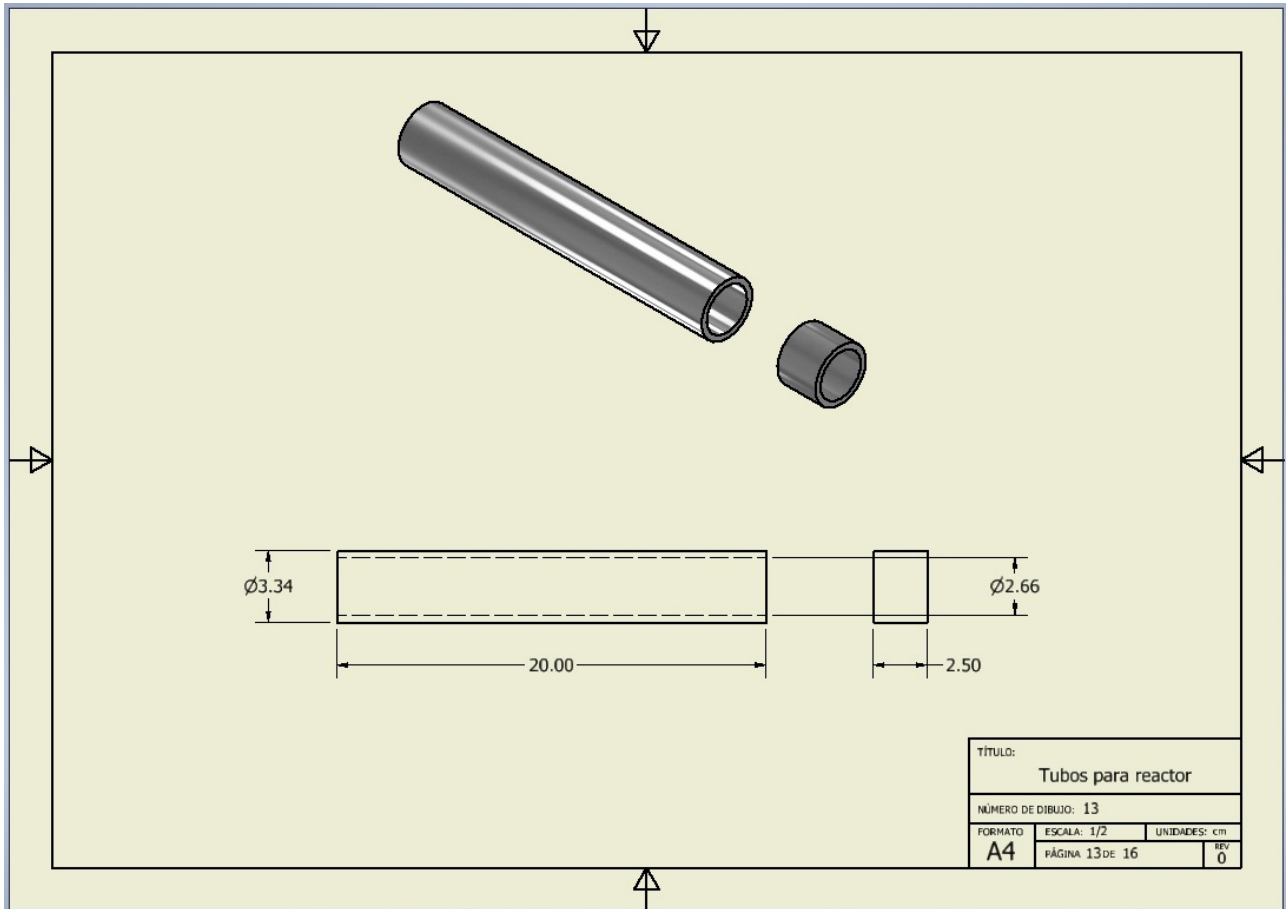
TÍTULO:			
Tubo del quemador			
NÚMERO DE DIBUJO: 07			
FORMATO	ESCALA: 1:1	UNIDADES: cm	REV
A4	PÁGINA 7 DE 16		0

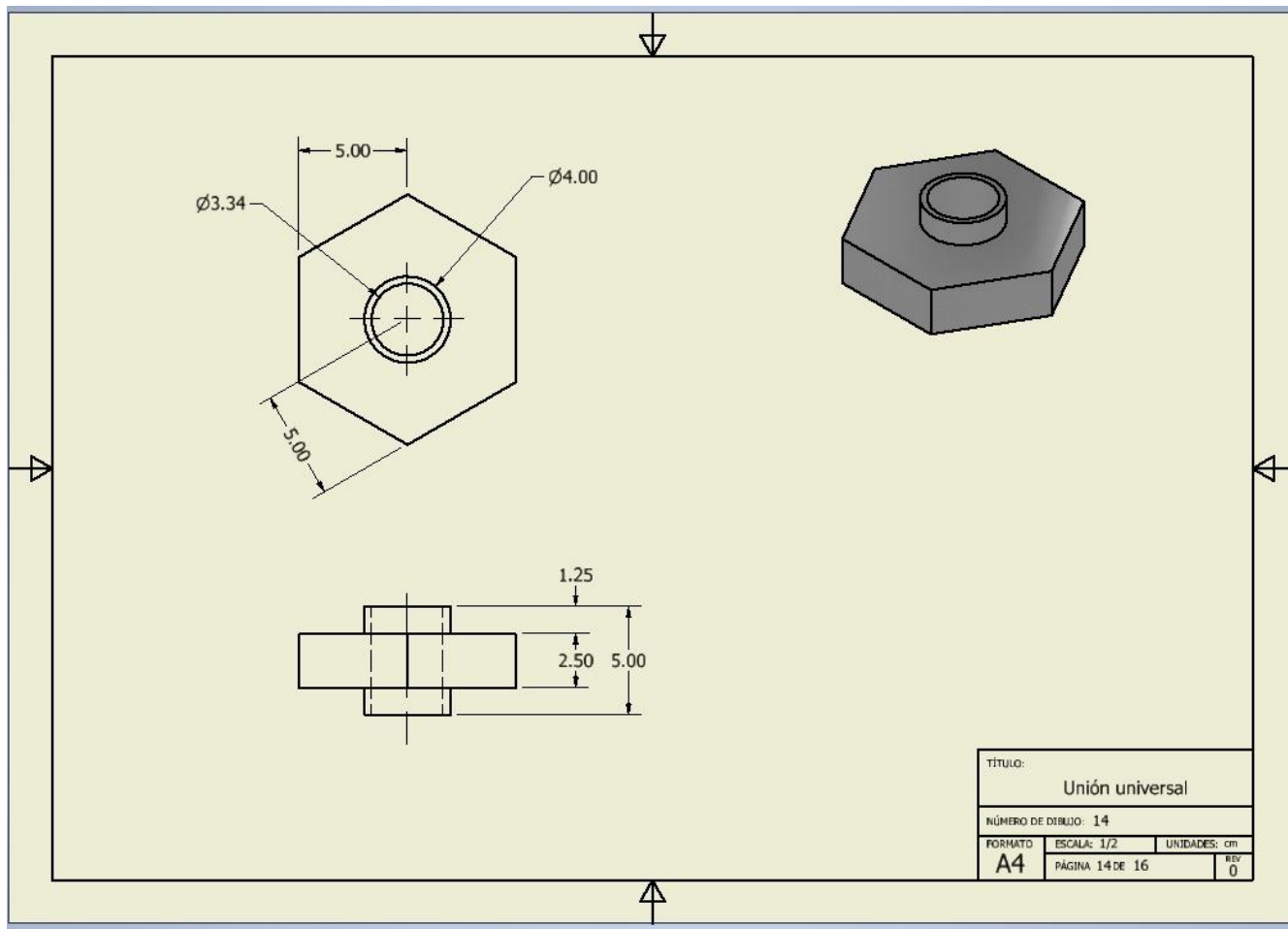


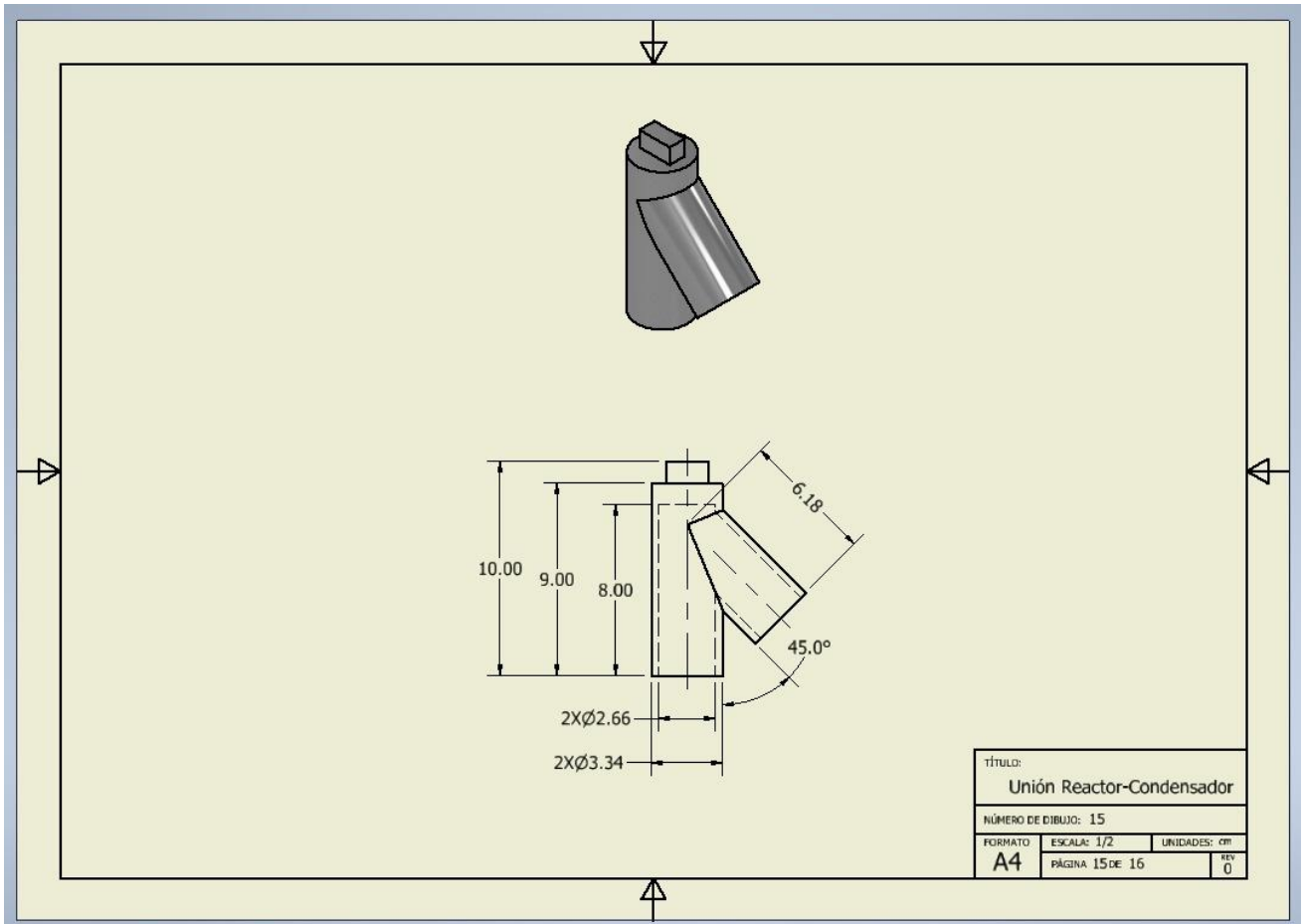


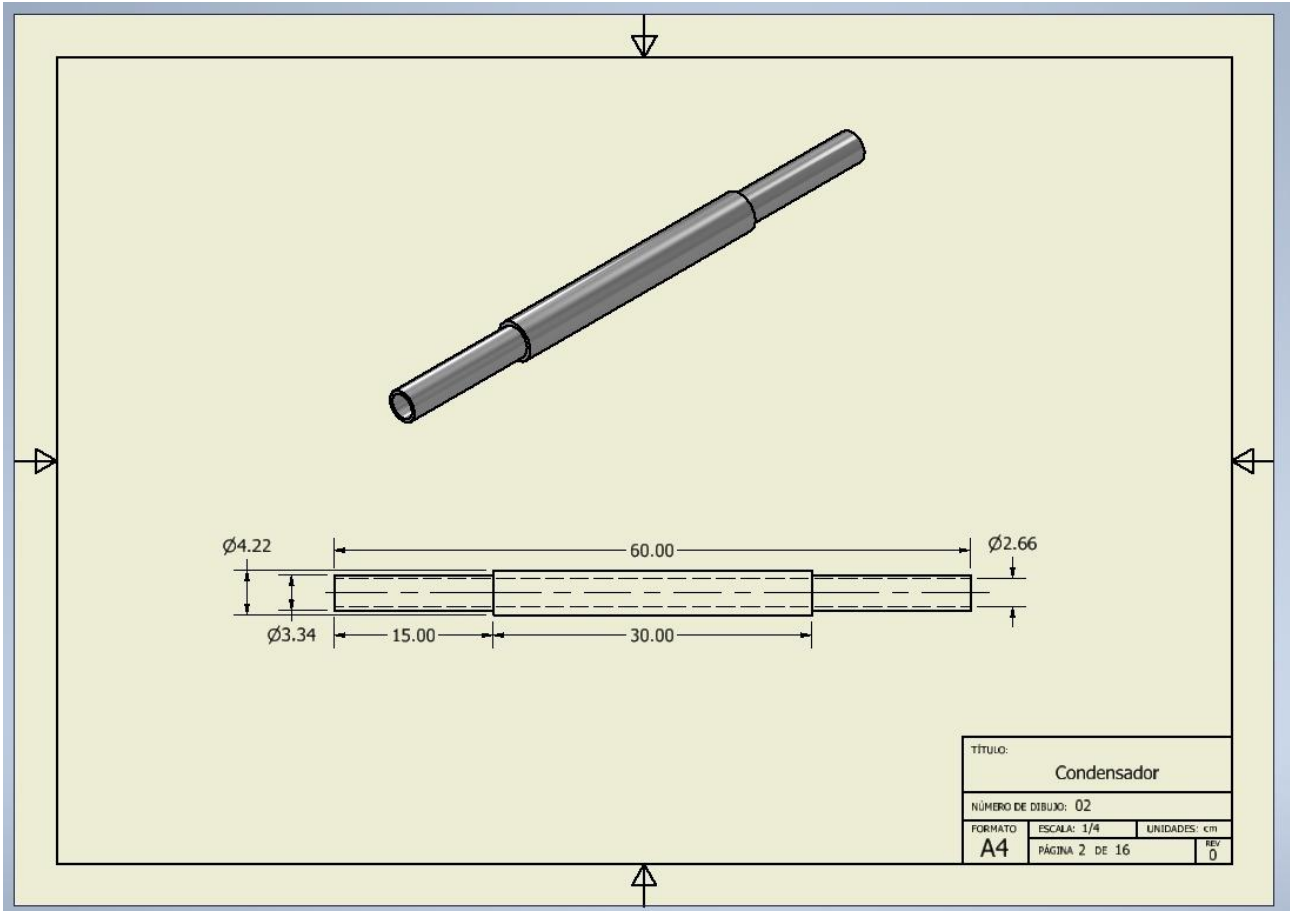


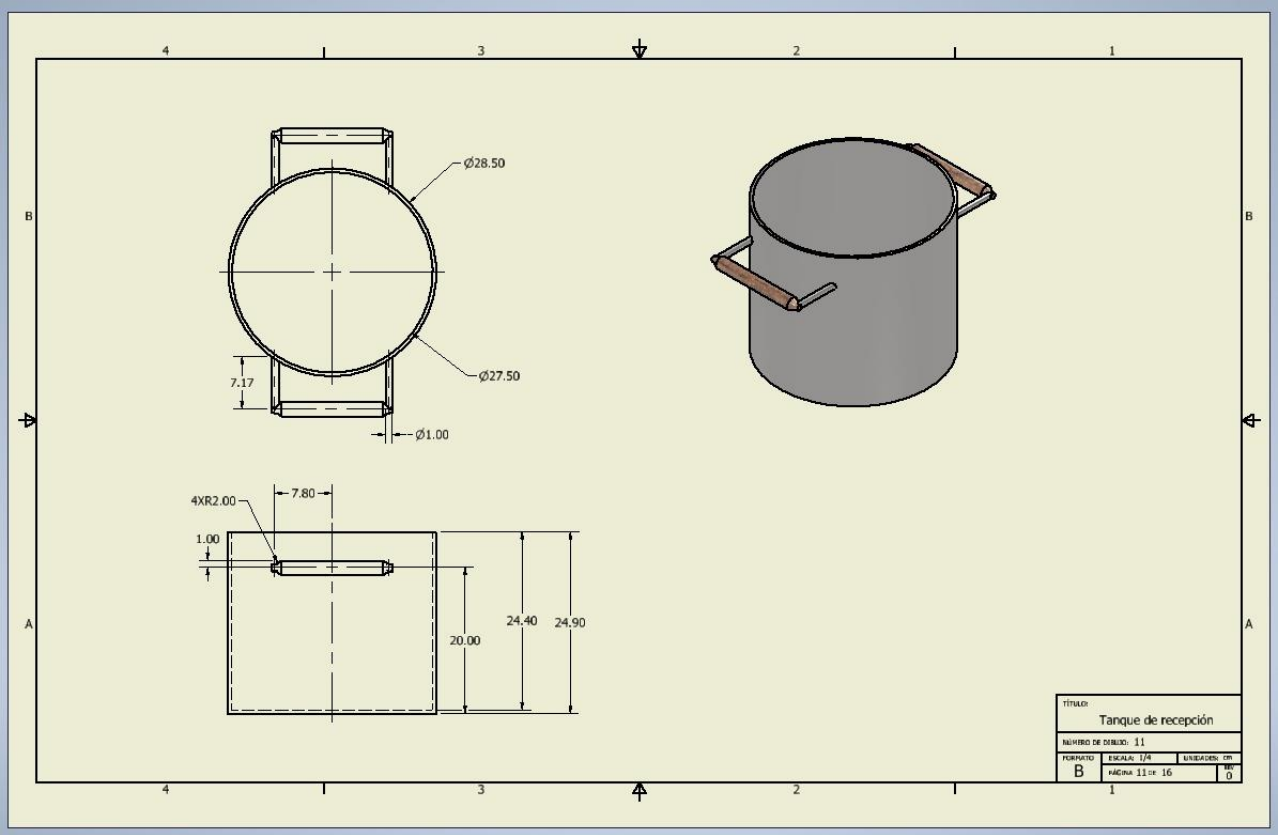












I. FICHAS TÉCNICAS

Anexo 1. Información del ladrillo de arcilla refractaria empleado para la construcción del hogar del reactor.



FACHALETA REFRACTARIA SK-32

Las fachaletas refractarias están diseñados para tener contacto directo con el fuego, conveniente para altas temperaturas, larga vida útil, de fácil operación, buena integridad para revestimientos de hornos, fuerte y de alta resistencia a temperaturas que van hasta los 1,500°C.

CARACTERISTICAS

- Aislamiento Térmico de buen desempeño
- Alta Resistencia a la Tensión
- Resistencia al Choque Térmico
- Fácil Instalación
- No requiere Tiempo de Secado o de Curado
- No contiene materiales dañinos
- No es un producto combustible o explosivo

APLICACIONES COMUNES

- Industria cerámica
- Generación de energía
- Agroindustrias
- Hornos de altas temperaturas

PROPIEDADES FISICAS

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| • Temperatura de uso recomendada | 1500 °C |
| • Refractariedad | 1700 °C |
| • Refractariedad bajo carga 0.2 mpa | 1250 °C |
| • Porosidad (%) | ≤ 22 |
| • Densidad aparente | 2.05 - 2.15 g/cm ³ |
| • Resistencia a la compresión en frío | ≥ 20 |
| • Expansión térmica a 1000 °C | ≤ 0.6 |
| • Cambio lineal permanente (%) | - 0.2 |
| • Módulo de ruptura (mpa) | ≥ 5 |
| • Color | Amarillo |
| • Punto de inflamabilidad | No aplica |
| • Propiedades Explosivas | No aplica |


DATOS TECNICOS

ANALISIS QUIMICO

SiO ₂ :	62.0%	Al ₂ O ₃ :	32.0%
Fe ₂ O ₃ :	2.5%	Imp.:	< 2.0%

FACHALETA REFRACTARIA SK-32 - HOJA TÉCNICA

Anexo 2. Información del mortero refractario empleado para la construcción del hogar del reactor.

 INGENIERÍA TÉRMICA, S.A. INTÉRMICA REFRACTARIOS Y AISLANTES		
WET MORTAR IT-40M		CONTENT: 30 KG
SHELF LIFE: 12 MONTHS	TYPE: READY FOR USE MORTAR	TEMP. LIMIT FOR APPLICATION: 1350 °C
MONTH OF PRODUCTION APRIL - 2022	WORKING METHOD: MORTARING	REFRACTORINESS: 1630 °C
Not contain material which is harmful to human body. These products are not combustible or explosive. Store in dry conditions on a pallet protected by shrink-wrapping. These products are stable and generally uncreative in a dry environment at ambient temperatures.		

Anexo 3. Especificaciones del controlador de temperatura instalado en el sistema.

Autonics

DUAL INDICATOR TEMPERATURE CONTROLLER
TCN4 SERIES

M A N U A L



Thank you very much for selecting Autonics products.
For your safety, please read the following before using.

Caution for your safety

※ Please keep these instructions and review them before using this unit.

※Please observe the cautions that follow;

Warning Serious injury may result if instructions are not followed.

Caution Product may be damaged, or injury may result if instructions are not followed.

※The following is an explanation of the symbols used in the operation manual.

Caution: Injury or danger may occur under special conditions.

Warning

1. **In case of using this unit with machinery (Ex: nuclear power control, medical equipment, ship, vehicle, train, airplane, combustion apparatus, safety device, crime/disaster prevention equipment, etc) which may cause damages to human life or property, it is required to install fail-safe device.**
It may cause a fire, human injury or damage to property.
2. **Install the unit on a panel.**
It may cause electric shock.
3. **Do not connect, inspect or repair this unit when power is on.**
It may cause electric shock.
4. **Wire properly after checking terminal number.**
It may cause a fire.
5. **Do not disassemble the case. Please contact us if it is required.**
It may cause electric shock or a fire.

Specification

Series	TCN4S	TCN4M	TCN4H	TCN4L
Power supply	AC Power	100-240VAC 50/60Hz		
	AC/DC Power	24VAC 50/60Hz, 24-48VDC		
Allowable voltage range	90 to 110% of rated voltage			
Power consumption	Max. 5VA(100-240VAC 50/60Hz, 24VAC 50/60Hz)			
	Max. 3W(24-48VDC)			
Display method	7 Segment LED(PV: Red, SV: Green)			
Character size	PV(WXH)	7.0 X 15.0mm	9.5 X 20.0mm	7.0 X 14.6mm
	SV(WXH)	5.0 X 9.5mm	7.5 X 15.0mm	6.0 X 12.0mm
Input type	RTD	DIN Pt100Ω, Cu50Ω (Allowable line resistance max.5Ω per a wire)		
	TC	K(CA), J(IC), L(IC), T(CC), R(PR), S(PR)		
Display accuracy ^{※1}	RTD	Based on room temperature (23°C ± 5°C): (PV ± 0.5% or ±1°C higher one) rdg ± 1 Digit		
	TC	In case of out of room temperature range: (PV ± 0.5% or ±2°C higher one) rdg ± 1Digit		
Control output	Relay	250VAC 3A 1a		
	SSR	12VDC±2V 20mA Max.		
Alarm output	AL1, AL2 Relay: 250VAC 1A 1a			
Control method	ON/OFF control, P, PI, PD, PID control			
Hysteresis	1 to 100°C/0.1 to 50.0°C			
Proportional band(P)	0.1 to 999.9°C			
Integral time(I)	0 to 9999 sec.			
Derivative time(D)	0 to 9999 sec.			
Control period(T)	0.5 to 120.0 sec.			
Manual reset	0.0 to 100.0%			
Sampling period	100ms			
Dielectric strength	AC power	2000VAC 50/60Hz 1min.(Between input terminal and power terminal)		
	AC/DC power	1000VAC 50/60Hz 1min.(Between input terminal and power terminal)		
Vibration	0.75mm amplitude at frequency of 5 to 55Hz in each X, Y, Z directions for 2 hours			
Relay life cycle	Control output	Mechanical: Min. 5,000,000 operations, Electrical: Min. 200,000 operations (250VAC 3A resistive load)		
	Alarm output	Mechanical: Min. 5,000,000 operations, Electrical: Min. 300,000 operations (250VAC 1A resistive load)		
Insulation resistance	Min. 100MΩ(at 500VDC megger)			
Noise immunity	Square-wave noise by noise simulator(pulse width 1μs) ±2KV R-phase and S-phase			
Memory retention	Approx. 10 years (When using non-volatile semiconductor memory type)			
Environ-ment	Ambient Temperature	-10 to 50°C, Storage: -20 to 60°C		
	Ambient humidity	35 to 85%RH, Storage: 35 to 85%RH		
Unit weight	Approx. 100g	Approx. 133g	Approx. 124g	Approx. 179g

※1: For display accuracy

- In case of room temperature (23°C ± 5°C)
- Below 200°C of thermocouple R, S is PV ± 0.5% or ±3°C higher one ± 1 digit
- Over 200°C of thermocouple R, S is PV ± 0.5% or ±2°C higher one ± 1 digit
- Thermocouple L (IC), RTD CU50Ω is PV ± 0.5% or ±2°C higher one ± 1 digit
- In case of out of room temperature range
- Below 200°C of thermocouple R, S is PV ± 1.0% or ±6°C higher one ± 1 digit
- Over 200°C of thermocouple R, S is PV ± 0.5% or ±5°C higher one ± 1 digit
- RTD CU50Ω is PV ± 0.5% or ±3°C higher one ± 1 digit

※Environment resistance is rated at no freezing or condensation.

Continuación anexo 3.

Do not disassemble the case. Please contact us if it is required.
It may cause electric shock or a fire.

⚠ Caution

- This unit shall not be used outdoors.**
It may shorten the life cycle of the product or cause electric shock.
- When connect wire, AWG 20(0.50mm²) should be used and screw bolt on terminal block with 0.74N.m to 0.90N.m strength.**
It may cause a malfunction or fire due to contact failure.
- Please observe the rated specifications.**
It may shorten the life cycle of the product and cause a fire.
- Do not use beyond of the rated switching capacity of relay contact.**
It may cause insulation failure, contact melt, contact failure, relay broken and fire etc.
- In cleaning unit, do not use water or organic solvent. And use dry cloth.**
It may cause electric shock or a fire.
- Do not use this unit in place where there are flammable or explosive gas, humidity, direct ray of the light, radiant heat, vibration and impact etc.**
It may cause a fire or an explosion.
- Do not inflow dust or wire dregs into the unit.**
It may cause a fire or a malfunction.
- Please wire properly after checking the terminal polarity when connecting temperature sensor.**
It may cause a fire or an explosion.
- In order to install the units with reinforced insulation, use the power supply unit which basic insulation level is ensured.**

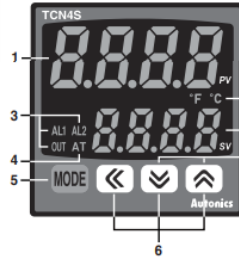
■ Ordering information

T CN 4 S -2 4 R

Control output	R	Relay contact output + SSRP output (AC power) Relay contact output + SSR output (AC/DC power)
Power supply	2	24VAC 50/60Hz, 24-48VDC
Sub output	4	100-240VAC 50/60Hz
Alarm1 + Alarm2 output	2	Alarm1 + Alarm2 output
Size	S	DIN W48 X H48mm
	M	DIN W72 X H72mm
	H	DIN W48 X H96mm
	L	DIN W96 X H96mm
Digit	4	4Digit(9999)
Setting type	CN	Dual display type, set by touch switch
Item	T	Temperature controller

*The above specifications are subject to change without notice.

■ Parts description

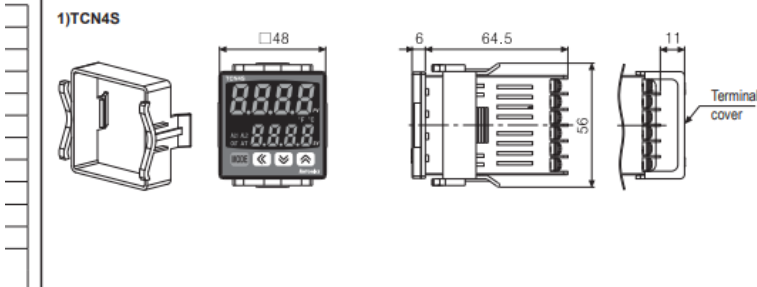


- Present temperature (PV) display (Red)**
 - 1) RUN mode: Present temperature (PV) display
 - 2) Parameter setting mode: Parameter display
- Set temperature (SV) display (Green)**
 - 1) RUN mode: Set temperature (SV) display
 - 2) Parameter setting mode: Parameter setting value display
- Control/Alarm output display lamp**
 - 1) AL1/AL2: When AL1, AL2 alarm output ON, this lamp turns ON.
 - 2) OUT: When control output ON, this lamp turns ON. During SSRP control output type in CYCLE/PHASE control, this lamp turns ON when MV is over 3.0%.
- Auto tuning lamp**
AT lamp flashes by every 1 sec during operating auto tuning.
- Key**
Used when entering into parameter setting group, returning to RUN mode, moving parameter, and saving setting values.
- Adjustment**
Used when entering into set value change mode, digit moving and digit up/down.
- Digital input key**
Press + keys for 3 sec. to operate the set function (RUN/STOP, alarm output reset, auto tuning) in digital input key [d] - [t].
- Temperature unit (°C/°F) indicator**
It shows current temperature unit.

■ Input sensor and temperature range

Input sensor	Display	Temperature range(°C)	Temperature range(°F)	
Thermocouple	K(CA)	RH	-50 to 1200	-58 to 2192
		RL	-50.0 to 999.9	-58.0 to 999.9
	J(I,C)	CH	-30 to 800	-22 to 1472
		CL	-30.0 to 800.0	-22.0 to 999.9
	L(I,C)	CH	-40 to 800	-40 to 1472
		CL	-40.0 to 800.0	-40 to 999.9
	T(CC)	CH	-50 to 400	-58 to 752
		CL	-50.0 to 400.0	-58.0 to 752.0
	R(PR)	P _r	0 to 1700	32 to 3092
		S _r	0 to 1700	32 to 3092
RTD	DP100Ω	P _L H	-100 to 400	-148 to 752
		P _L L	-100.0 to 400.0	-148.0 to 752.0
	CU50Ω	S _H	-50 to 200	-58 to 392
		S _L	-50.0 to 200.0	-58.0 to 392.0

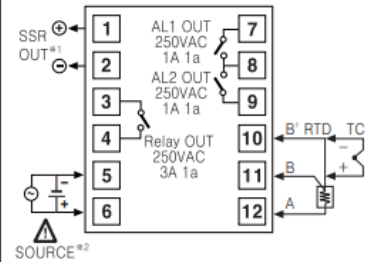
■ Dimensions



[Unit: mm]

■ Connections

1)TCN4S



J. METODOLOGÍAS

Anexo 4. Método ASTM D3173-11 para la determinación de humedad en muestras de carbón y coque.



Designation: D3173 – 11

Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke¹

This standard is issued under the fixed designation D3173; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of moisture in the analysis sample of coal or coke. It is used for calculating other analytical results to a dry basis. When used in conjunction with the air drying loss as determined in accordance with Method D2013 or Practice D346, each analytical result can be calculated to an as-received basis:

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis

D2013 Practice for Preparing Coal Samples for Analysis

D3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases

D3302 Test Method for Total Moisture in Coal

3. Summary of Test Method

3.1 Moisture is determined by establishing the loss in weight of the sample when heated under rigidly controlled conditions of temperature, time and atmosphere, sample weight, and equipment specifications.

4. Significance and Use

4.1 Moisture as determined by this test method is used for calculating other analytical results to a moisture free basis using procedures in Practice D3180. Moisture percent determined by this test method may be used in conjunction with the air-dry moisture loss determined in Method D2013 and Test

Method D3302 to determine total moisture in coal. Total moisture is used for calculating other analytical results to "as received" basis using Practice D3180. Moisture, ash, volatile matter, and fixed carbon percents constitute the proximate analysis of coal and coke.

5. Analysis Sample

5.1 The analysis sample is that sample which has been pulverized to pass 250- μ m (No. 60) sieve as prepared in accordance with Practice D346 or Method D2013.

6. Apparatus

6.1 *Drying Oven*, for coal samples:

6.1.1 For determining the moisture of coal, the oven shall be so constructed as to have a uniform temperature in all parts, have a minimum of air space, and be capable of temperature regulation between the limits of 104 and 110°C. It may be of the form shown in Fig. 1. Provision shall be made for renewing the preheated air in the oven at the rate of two to four times a minute, with the air dried as defined in 7.1.

6.1.2 In the oven shown in Fig. 1, the door should contain a hole of approximately 3.2 mm ($\frac{1}{8}$ in.) in diameter near the bottom to permit a free flow of air through the oven space.

6.2 *Drying Oven*, for coke samples. For determining the moisture of coke, an ordinary drying oven with openings for natural air circulation and capable of temperature regulation between limits of 104 and 110°C may be used.

6.3 *Capsules*, with covers. A convenient form, which allows the ash determination to be made on the same sample, is a porcelain capsule, 22 mm ($\frac{7}{8}$ in.) in depth and 44 mm ($1\frac{3}{4}$ in.) in diameter, or a fused silica capsule of similar shape. These capsules shall be used with a well-fitting flat aluminum cover, illustrated in Fig. 2. Platinum crucibles or glass capsules with ground-glass caps may also be used. They should be as shallow as possible, consistent with convenient handling.

7. Reagents

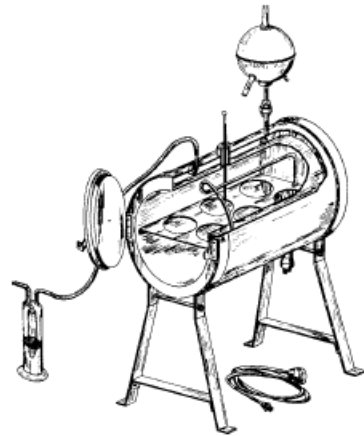
7.1 *Dry Air*—Air used to purge the drying oven should be dried to a moisture content of 1.9 mg/L or less. (Dew point -10° C or less.) Any desiccant or drying method capable of achieving this degree of dryness is suitable.

7.2 *Desiccants*—Materials suitable for use in the desiccator may be chosen from the following:

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved April 1, 2011. Published April 2011. Originally approved in 1973. Last previous edition approved 2008 as D3173 – 03(2008). DOI: 10.1520/D3173-11.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.



Nom 1—Details in U.S. Bureau of Mines Bulletin No. 492, 1951, p 6.
FIG. 1 Moisture Oven



FIG. 2 Capsule for Use in Determining Moisture

- 7.2.1 Anhydrous Calcium Sulfate (0.004 mg/L).
- 7.2.2 Silica Gel.
- 7.2.3 Magnesium Perchlorate (0.0005 mg/L).
- 7.2.4 Sulfuric Acid, Concentrated (0.003 mg/L).

7.2.5 The desiccant must be kept fresh enough to assure that the air in the desiccator is dry as defined in 7.1. Values in parentheses () are literature values for the residual amount of moisture in air at equilibrium with these desiccants. (Warning: Sulfuric acid is corrosive and can cause severe damage to eyes, skin, and clothing. Magnesium perchlorate is a strong oxidant and can react violently with organic materials.)

8. Procedure for Sample Passing a 250-µm (No. 60) Sieve

8.1 Heat the empty capsules under the conditions at which the sample is to be dried, place the stopper or cover on the capsule, cool over a desiccant for 15 to 30 min, and weigh. Dip out with a spoon or spatula from the sample bottle approximately 1 g of the sample. Put this quickly into the capsule, close, and weigh at once to the nearest ±0.1 mg.

8.2 An alternative procedure for weighing the sample (more subject to error) is as follows: After transferring an amount of the sample slightly in excess of 1 g, bring to exactly 1 g in weight (±0.5 mg) by quickly removing the excess weight of

TABLE 1 Precision

	Range	Repeatability Limit (r)	Reproducibility Limit (R)
Coal	1.0 – 21.9 %	0.09 + 0.01x ^a	0.23 + 0.02x ^a
Coke	0.18–1.87%	0.08	0.24

^aWhere x is the average of two single test results.

the sample with a spatula. The utmost dispatch must be used to minimize the exposure of the sample until the weight is determined.

8.3 After removing the covers, quickly place the capsules in a preheated oven (at 104 to 110°C) through which passes a current of dry air. (The current of dry air is not necessary for coke.) Close the oven at once and heat for 1 h. Open the oven, cover the capsules quickly, cool in a desiccator over desiccant, and weigh as soon as the capsules have reached room temperature.

8.4 Use the percentage of moisture in the sample passing a 250-µm (No. 60) sieve to calculate the results of the other analyses to a dry basis.

9. Calculations

9.1 Calculate the percent moisture in the analysis sample as follows:

$$\text{Moisture in analysis sample, \%} = [(A - B)/A] \times 100 \quad (1)$$

where:

- A = grams of sample used and
- B = grams of sample after heating.

10. Precision and Bias³

10.1 Precision—The precision of this method for the determination of moisture in the analysis sample of coal and coke is shown in Table 1 and Table A1.2. The precision characterized by repeatability (S_r, r) and reproducibility (S_R, R) is described in Table A1.1 in Annex A1.

10.1.1 Repeatability Limit (r)—The value below which the absolute difference between two test results calculated to separate consecutive test determinations, carried out on the same sample in the same laboratory, by the same operator, using the same apparatus on samples taken at random from a single quantity of homogenous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95%.

10.1.2 Reproducibility Limit (R)—The value below which the absolute difference between two test results, carried out in different laboratories, using samples taken at random from a single quantity of material that is as nearly homogenous as possible, may be expected to occur with a probability of approximately 95%.

³ An interlaboratory study, designed consistent with Practice E691, was conducted in 1995. Twelve labs participated. Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR-D05-1020. In addition, information for coke was calculated per Practice E 691 using 48 sets of data for 24 coke samples from a commercially available inter-laboratory proficiency test program. The cokes used in this study included furnace coke, foundry coke and coke breeze. Details and supporting information are given in Research Report RR-D05-1039.

Anexo 5. ASTM D3174-04 para la determinación de cenizas en muestras de carbón y coque.



Designation: D 3174 – 04

Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal¹

This standard is issued under the fixed designation D 3174; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the inorganic residue as ash in the analysis sample of coal or coke as prepared in accordance with Method D 2013 or Practice D 346. The results obtained can be applied as the ash in the proximate analysis, Practice D 3172, and in the ultimate analysis, Practice D 3176. For the determination of the constituents in ash, reference is made to Test Methods D 2795 and D 3682. See Terminology D 121 for definition of ash.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 121 Terminology of Coal and Coke
- D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis
- D 388 Classification of Coals by Rank
- D 1756 Test Method for Determination as Carbon Dioxide of Carbonate Carbon in Coal
- D 1757 Test Method for Sulfate Sulfur in Ash from Coal and Coke
- D 2013 Method of Preparing Coal Samples for Analysis
- D 2795 Test Methods for Analysis of Coal and Coke Ash²
- D 3172 Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke²
- D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke
- D 3176 Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke
- D 3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004. Originally published as D 3174 – 73. Last previous edition D 3174 – 02¹.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

D 3682 Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by the Atomic Absorption Method

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

3. Summary of Test Method

3.1 Ash is determined by weighing the residue remaining after burning the coal or coke under rigidly controlled conditions of sample weight, temperature, time, atmosphere, and equipment specifications.

4. Significance and Use

4.1 Ash, as determined by this test method, is the residue remaining after burning the coal and coke. Ash obtained differs in composition from the inorganic constituents present in the original coal. Incineration causes an expulsion of all water, the loss of carbon dioxide from carbonates, the conversion of iron pyrites into ferric oxide, and other chemical reactions. Ash, as determined by this test method, will differ in amount from ash produced in furnace operations and other firing systems because incineration conditions influence the chemistry and amount of the ash. References for correcting ash results determined by this test method to a mineral-matter-free basis are listed in Classification D 388, Section 8.

5. Apparatus

5.1 *Electric Muffle Furnace for Coal or Coke*—For determination of ash of coal, the furnace shall have an adequate air circulation and be capable of having its temperature regulated at 700 to 750°C. The furnace shall be equipped with a temperature indicator and means of controlling the temperature within prescribed limits. Means shall be provided for maintaining air flow at a rate of two to four changes per minute (see Fig. 1 and Fig. 2). Combustion gases shall be vented from laboratory. Inlet and outlet ports shall be located and arranged to distribute the air uniformly throughout the furnace area without the possibility of sweeping solid particles from the capsules. The temperature over the entire working area of the furnace floor shall be maintained within the specified temperature limits.

5.2 *Porcelain Capsules*, about 22 mm (7/8 in.) in depth, and 44 mm (1 3/4 in.) in diameter, or similar shallow dishes or platinum crucibles.

5.3 *Balance*, sensitive to 0.1 mg.

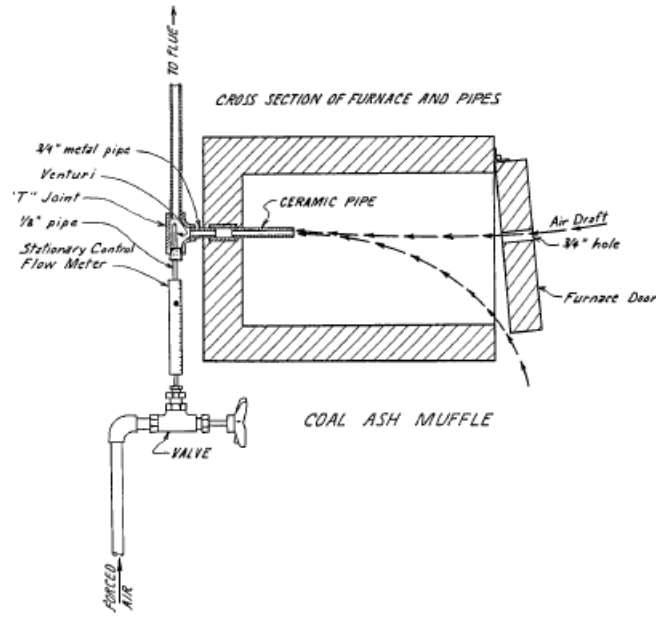


FIG. 1 Air Aspirator

5.4 *Crucible Cover*, aluminum, porcelain, or similar covers.

6. Temperature Calibration

6.1 Place a preignited capsule with 1 g of sand at the center of the working area of the furnace, and by the use of a potentiometer and thermocouple or other suitable temperature measuring device, measure the temperature of the sand in the crucible. The crucible and sand should be at temperature equilibrium with the furnace. There should be two to four air changes per minute moving throughout the furnace (the air flow may be measured by using a wet-test meter or equivalent calibrated at standard conditions for air connected to the ceramic-pipe exhaust). Adjust the furnace temperature until the potentiometer reads $750 \pm 10^\circ\text{C}$ and then adjust or read the temperature on the indicating pyrometer. Use this reading as the proper setting for controlling the furnace.

7. Procedure

7.1 The sample shall be the material pulverized to pass No. 60 (250- μm) sieve in accordance with Method D 2013 or Practice D 346.

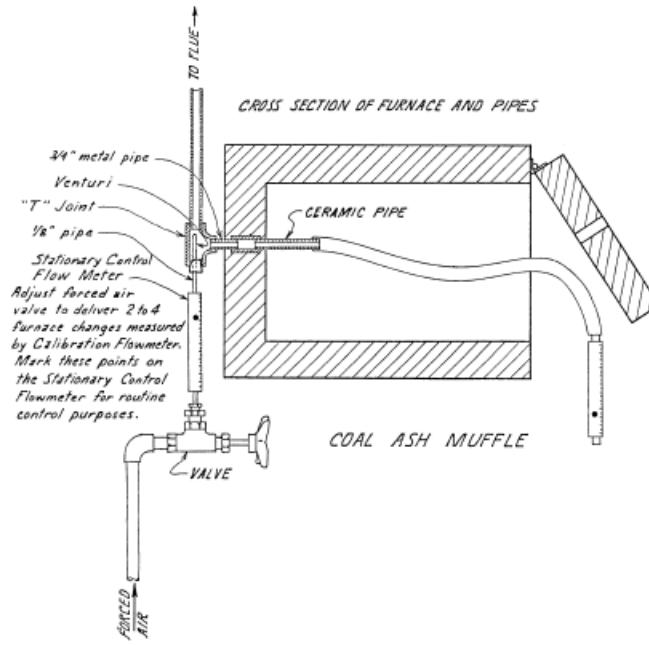
7.2 Transfer approximately 1 g (weighed to the nearest 0.1 mg) of the thoroughly mixed sample to a weighed capsule and cover quickly. An alternative way is to use the dried coal from the moisture determination in Test Method D 3173. After

removing the covers, place the capsule containing the sample in a cold furnace and heat gradually at such a rate that the temperature reaches 450 to 500°C in 1 h.

7.3 Heat coal samples so that a final temperature of 700 to 750°C is reached by the end of the second hour. Heat coke samples so that a final temperature of 950°C is reached by the end of the second hour. Continue to heat at the final temperature for additional 2 h (see Note 1). Remove the capsule from the muffle, place the cover on the capsule, cool under conditions to minimize moisture pickup, and weigh.

NOTE 1—While the 4-h incineration interval described is sufficient with most coals to reach a condition of complete burn off, certain coals and nonreactive coals may require additional time. If unburned carbon particles are observed, or if duplicate results are suspect, the samples should be returned to the furnace for sufficient time to reach a constant weight (± 0.001 g). By this means, pyritic sulfur will be oxidized and expelled before the calcite is decomposed. An ample supply of air in the muffle, "two to four changes per minute," must be assured at all times to ensure complete oxidation of the pyritic sulfur and to remove the SO_2 formed. The 4-h time limit may be reduced if the sample reaches a constant weight at 700 to 750°C in less than 4 h.

NOTE 2—Some samples may be encountered that contain a high amount of carbonates (calcite) or pyrites or both. In such cases, sulfur retained as sulfates may be both unduly high and nonuniform between duplicate samples. In such cases, sulfate sulfur in the ash can be determined in accordance with Test Methods D 1757 and the value



Calibration Flowmeter with Tubing—Ambient Air—For calibration use only, adjust forced air valve to deliver two to four furnace volume changes per minute (at standard temperature-pressure conditions.)

NOTE 1—Flowmeters are usually calibrated for one atmosphere at 70°F (760-mm Hg at 21.1°C).
(Suggested layout for calibration.)

FIG. 2 Air Aspirator

properly corrected. If such is done, the ash value should be reported and designated both as determined and corrected.

8. Calculation

8.1 Calculate the ash percent in the analysis sample as follows:

$$\text{Ash in analysis sample, \%} = [(A - B)/C] \times 100 \quad (1)$$

where:

- A = weight of capsule, cover, and ash residue, g.
- B = weight of empty capsule and cover, g, and
- C = weight of analysis sample used, g.

9. Report

9.1 For reporting analyses to other than as-determined basis, refer to Practice D 3180.

10. Precision and Bias

10.1 Precision

10.1.1 *250 μm (No. 60) Samples*—The precision of this test method for the determination of ash in the analysis sample of coal and coke is shown in Table 1. The precision characterized by repeatability (S_r , r) and reproducibility (S_R , R) is described in Table A1.1 in Annex A1.

10.1.1.1 *Repeatability Limit (r)*—The value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180) of separate and consecutive test determinations, carried out on the same sample of 250 μm (No. 60) coal and coke in the same laboratory, by the same operator, using the same apparatus on samples taken at random from a single quantity of homogeneous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

10.1.1.2 *Reproducibility Limit (R)*—The value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180), carried out in different laboratories, using samples of 250 μm (No. 60) coal and coke taken at

Anexo 6. ASTM D3175-02 para la determinación de material volátil en muestras de carbón y coque.



Designation: D 3175 – 02

Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke¹

This standard is issued under the fixed designation D 3175; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method determines the percentage of gaseous products, exclusive of moisture vapor, in the analysis sample which are released under the specific conditions of the test.

1.2 This test method for determination of volatile matter is empirical; because of its empirical nature, strict adherence to basic principals and permissible procedures is required to obtain valid results.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis²

D 2013 Method of Preparing Coal Samples for Analysis²

D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke²

3. Terminology

3.1 *Definition:*

3.1.1 *sparking fuels*—within the context of this test method, fuels that do not yield a coherent cake as residue in the volatile matter determination but do evolve gaseous products at a rate sufficient to mechanically carry solid particles out of the crucible when heated at the standard rate. Such coals normally include all low-rank noncaking coals and lignites but may also include those anthracites, semianthracites, bituminous, chars and cokes that lose solid particles as described above. These

are defined as sparking fuels because particles escaping at the higher temperatures may become incandescent and spark as they are emitted.

4. Summary of Test Method

4.1 Volatile matter is determined by establishing the loss in weight resulting from heating a coal or coke under rigidly controlled conditions. The measured weight loss, corrected for moisture as determined in Test Method D 3173 establishes the volatile matter content. Two procedures are described to permit conformity with differences in sample behavior.

4.2 In this empirical test method, the use of platinum crucibles shall be considered the standard reference method for volatile matter. Platinum crucibles shall be used in determining the volatile matter of coke and volatile matter determined for classification of coals by rank. Volatile matter determinations by some laboratories using alternate nickel-chromium alloy crucibles having the physical dimensions specified in 6.1 have been shown to differ from those obtained using platinum crucibles. A laboratory utilizing nickel-chromium crucibles shall first determine if a relative bias exists between the use of nickel-chromium and platinum crucibles on the coals is being tested. Where a relative bias is shown to exist, the volatile matter determined using nickel-chromium crucibles shall be corrected by a factor determined through comparison of volatile matter results from both crucible types on coals being tested or analysis of samples of known proximate analysis.

5. Significance and Use

5.1 Volatile matter, when determined as herein described, may be used to establish the rank of coals, to indicate coke yield on carbonization process, to provide the basis for purchasing and selling, or to establish burning characteristics.

6. Apparatus

6.1 *Platinum Crucible*, with closely fitting cover, for coal. The crucible shall be of not less than 10 or more than 20-mL capacity, not less than 25 or more than 35 mm in diameter, and not less than 30 or more than 35 mm in height.

6.2 *Platinum Crucible*, with closely fitting cover, for coke. The crucible shall be of 10-mL capacity, with capsule cover having thin flexible sides fitting down into crucible. Or the

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved September 10, 2002. Published October 2002. Originally published as D 3175 – 73. Last previous edition D 3175 – 01.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.05.

Continuación anexo 6.

 D 3175 - 02

double-crucible method may be used, in which the sample is placed in 10-mL platinum crucible, which is then covered with another crucible of such a size that it will fit closely to the sides of the outer crucible and its bottom will rest 8.5 to 12.7 mm ($\frac{1}{8}$ to $\frac{1}{2}$ in.) above the bottom of the outer crucible.

6.3 *Alternate Crucible Materials*, Nickel-chromium crucible with closely fitting cover. The crucible shall not be less than 10 or more than 20 mL capacity, not less than 25 or more than 35 mm in diameter, and not less than 30 or more than 35

mm in height. Nickel-chromium crucibles shall be heat-treated for 4 h at 500°C to ensure that they are completely oxidized prior to use.

6.4 *Vertical Electric Tube Furnace*, for coal or coke. The furnace may be of the form shown in Fig. 1. It shall be regulated to maintain a temperature of $950 \pm 20^\circ\text{C}$ in the crucible, as measured by a thermocouple positioned in the furnace.

6.5 *Balance*, sensitive to 0.1 mg.

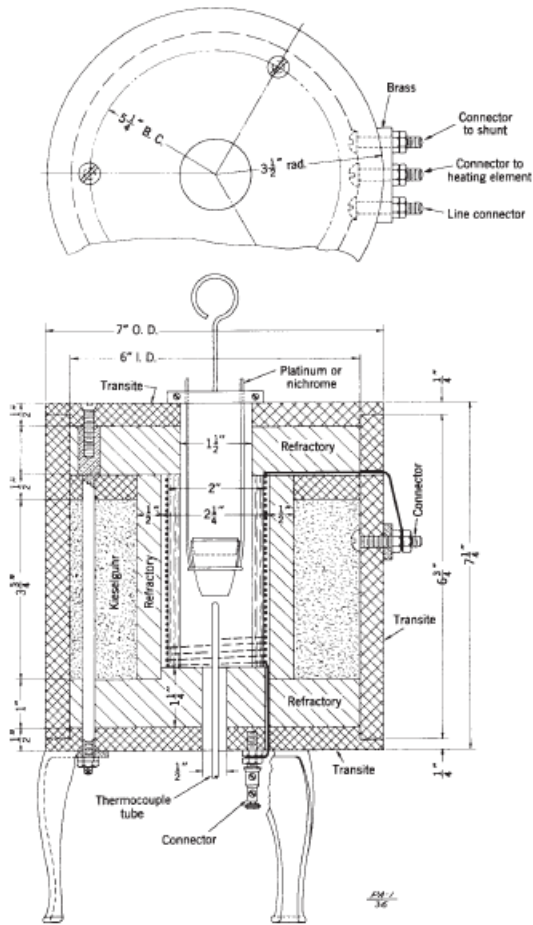


FIG. 1 Electric Furnace for Determining Volatile Matter

7. Procedure

7.1 The sample shall be the material pulverized to No. 60 (250- μ m) sieve in accordance with Method D 2013 or Method D 346.

7.2 Procedure for Nonsparking Coals and Cokes:

7.2.1 Weigh 1 g of the sample in a weighed platinum crucible, close with a cover which fits closely enough so that the carbon deposit from bituminous, subbituminous, and lignite coals does not burn away from the underside, place on platinum or Nichrome-wire supports and insert directly into the furnace chamber, which shall be maintained at a temperature of $950 \pm 20^\circ\text{C}$, and lower immediately to the 950°C zone. Regulation of the temperature to within the prescribed limits is critical. After the more rapid discharge of volatile matter has subsided, as shown by the disappearance of the luminous flame, or in the case of coke, after 2 or 3 min, inspect the crucible (see Note 1) to verify that the lid is still properly sealed. If necessary, reset the lid to guard against the admission of air into the crucible. Do this as rapidly as possible by raising the crucible to the top of the furnace chamber, reposition the lid to more perfectly seal the crucible, then lower the crucible immediately back to the 950°C zone. After heating for a total of exactly 7 min, remove the crucible from the furnace and without disturbing the cover, allow it to cool. Coke should be cooled in a desiccator. Weigh as soon as cold. The percentage loss of weight minus the percentage moisture equals the volatile matter. With some strongly caking low-volatile and medium-volatile bituminous coals, the coke button may be broken with explosive violence due to the liberation of volatile matter within the button. This is usually designated as popping. Such popping may blow the lid off the crucible and cause mechanical losses of the coked material. When such popping is observed, the determination shall be rejected and the test repeated until popping does not occur.

NOTE 1—Inspection of the crucible may be aided by the use of a mirror held above the furnace well.

7.3 Modified Procedure for All Sparking Fuels:

7.3.1 Fuels that do not cake or cake weakly when volatile matter is determined shall be watched closely for sparking during the heating period (see Note 2); also, at the end of the test the crucible cover shall be inspected for ash deposits, and the presence of such deposits shall be considered as evidence of sparking.

7.3.2 All fuels that spark when the volatile matter is determined by the methods described in 7.1 shall be treated as follows: The sample shall be given a preliminary gradual heating such that a temperature of $600 \pm 50^\circ\text{C}$ is reached in 6 min (Note 2). After this preliminary heating the sample shall be heated for exactly 6 min at $950 \pm 20^\circ\text{C}$. If sparking is then observed, the determination shall be rejected and the test repeated until no sparking occurs either during the preliminary heating or during the 6-min period at 950°C . Remove the crucible from the furnace, cool on a metal cooling block, and weigh. To ensure uniformity of results, keep the cooling period constant and do not prolong beyond 15 min. The percentage loss in weight minus the percent moisture in accordance with

Test Method D 3173, is the volatile matter. All analyses by this test method shall be so marked when reported to indicate that the modified procedure was used.

NOTE 2—If a tubular furnace of the Fieldner type (Fig. 1) is used for the determination of volatile matter, the preliminary gradual heating may be accomplished by moving the crucible to predetermined positions in the cooler top zone of the furnace. Due to variations in the heating characteristics of the furnace, the operator must predetermine by thermocouple the proper positions to meet a preliminary heating rate as specified in 7.3.2. A mechanical device to lower the crucible into the furnace may be used to facilitate control of the lowering operation.

8. Calculation

8.1 Calculate the weight loss percent as follows:

$$\text{Weight loss, \%} = [(A - B)/A] \times 100 \quad (1)$$

where:

- A = weight of sample used, g, and
- B = weight of sample after heating, g.

8.2 Calculate the volatile matter percent in the analysis samples as follows:

$$\text{Volatile matter in analysis sample, \%} = C - D \quad (2)$$

where:

- C = weight loss, %, and
- D = moisture, %.

9. Precision and Bias

9.1 The precision of this test method for the determination of Volatile Matter in Coal are shown in Table 1. Repeatability and Reproducibility limits for this test method were determined using only platinum crucibles. Repeatability and Reproducibility limits for nickel-chromium crucibles have not been determined.

9.1.1 *Repeatability Limit (r)*—The value below which the absolute difference between two test results of separate and consecutive test determinations, carried out on the same sample, in the same laboratory, by the same operator, using the same apparatus on samples taken at random from a single quality of homogeneous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

9.1.2 *Reproducibility Limit (R)*—The value below which the absolute difference between two test results carried out in different laboratories, using samples taken at random from a single quantity of material that is as homogeneous as possible, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

TABLE 1 Concentrations Range and Limits for Repeatability and Reproducibility of Volatile Matter in Coal

Rank, %	Repeatability Limit, <i>r</i>	Reproducibility Limit, <i>R</i>
High-temperature coke	0.2	0.4
Anthracite	0.3	0.6
Semianthracite, bituminous,		
low-temperature coke, and chars	0.5	1.0
Subbituminous	0.7	1.4
Lignite and peat	1.0	2.0

K. ILUSTRACIONES

Ilustración 6. Vista superior del modelo del sistema, en dónde se observa el quemador, reactor y tanque de recepción.

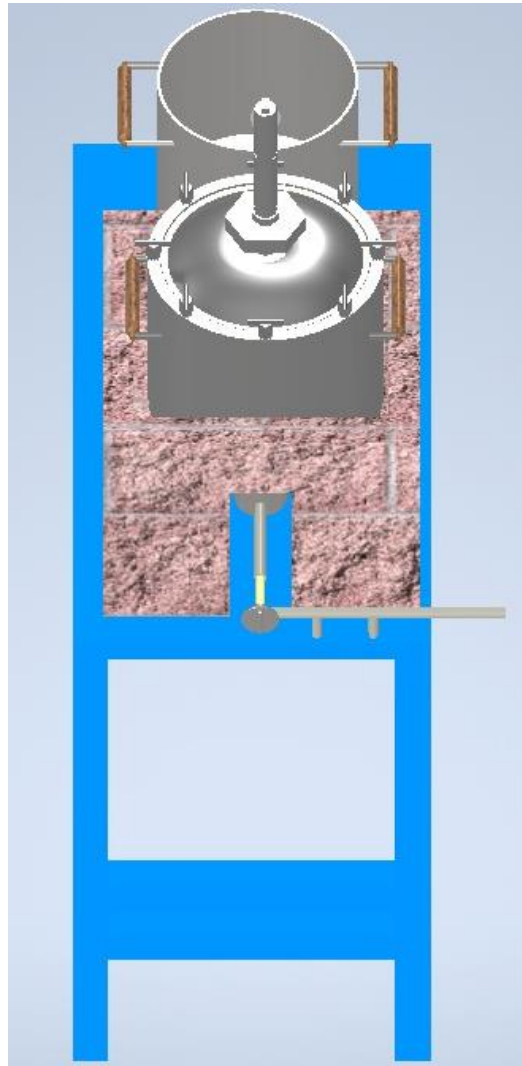


Ilustración 7. Biomasa cargada en reactor previo a operación.



Ilustración 8. Reactor luego de una pirólisis de nueve horas.



Ilustración 9. Agua extraída de la biomasa durante la pirólisis.



Ilustración 10. Fracción ligera de los aceites de pirólisis extraídos durante la operación del equipo.

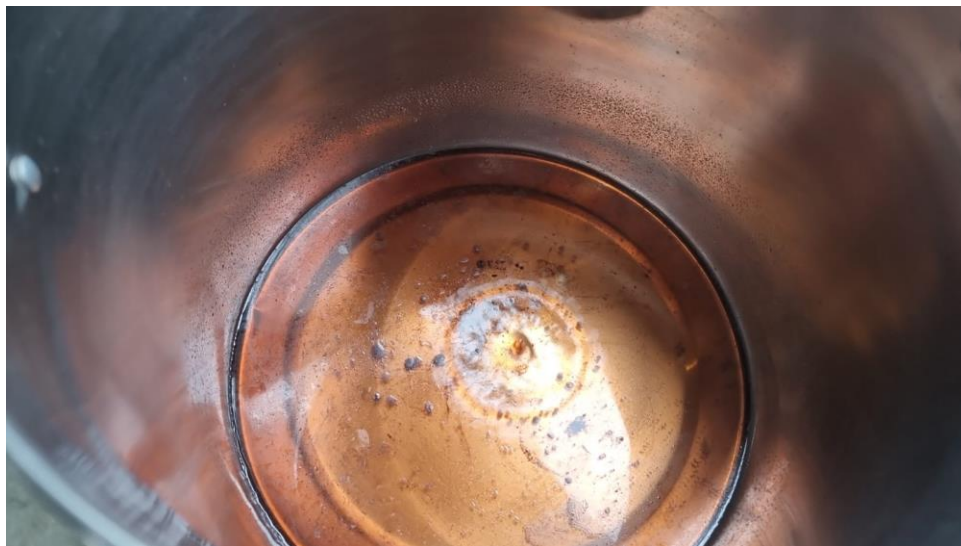


Ilustración 11. Fracción pesada de los aceites de pirólisis extraídos durante la operación del equipo.



Ilustración 12. Pesaje de masa de aceites extraída durante un intervalo de cinco minutos, mientras se llevaba a cabo el análisis cinético del sistema.

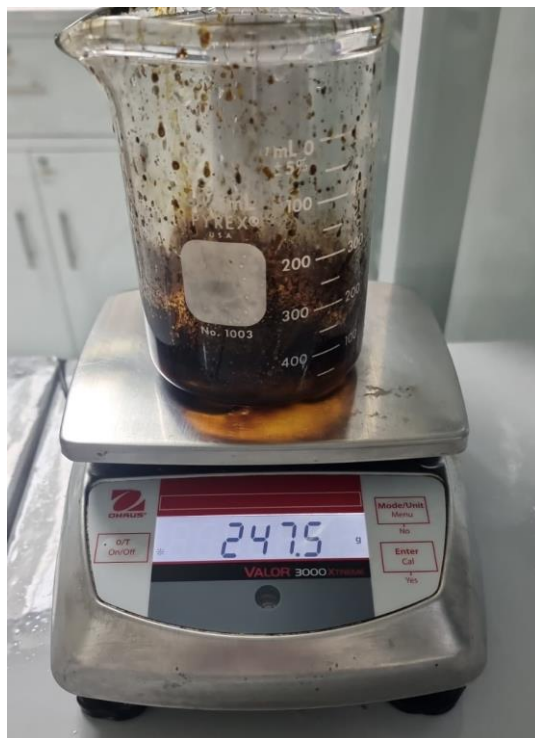


Ilustración 13. Carbón vegetal producido durante la pirólisis en proceso de combustión.



Ilustración 14. Muestras de aceites de pirólisis analizadas en el cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado.



Ilustración 15. Muestra de bio-char molida para la realización del análisis proximal.



Ilustración 16. Tres muestras de carbón vegetal en crisoles previo a la realización del análisis proximal.



Ilustración 17. Análisis de humedad.



Ilustración 18. Cenizas obtenidas luego de someter a las muestras a tratamiento térmico en la mufla.



Ilustración 19. Crisoles con muestra de carbón vegetal en mufla.



XIII. GLOSARIO

Bio-Char. Carbón vegetal obtenido luego de la pirólisis de un material.

Bio-Oil. Producto líquido, compuesto por diversas sustancias orgánicas y trazas de agua, obtenido luego de la pirólisis de un material.

Conducciones. Tuberías o mangueras que transportan algún fluido, ya sea líquido a gaseoso.

Contenedores. Denominación que reciben los equipos que albergan ya sea materia prima o producto terminado, es decir, el reactor, tanque de recepción y cilindro de GLP.

Controlador de temperatura. Dispositivo que registra la señal eléctrica emitida por la termocupla y la traduce en una señal visual.

Hogar. Estructura de ladrillo y mortero refractario que aísla la llama del ambiente y disminuye las pérdidas de calor del sistema.

Pirólisis. Proceso de degradación térmica, en ausencia de oxígeno, de un material orgánico. Este puede ser biomasa o polímero sintético.

Termocupla. Sensor de temperatura que por medio de la diferencia de potencia entre dos alambres de metal, registran la temperatura de un medio.