

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Análisis CFD de un Reactor de Lecho Fluidizado para la
Obtención de Levoglucosan
Proyecto de Investigación**

Daniela Simone Espinosa Moreira

Ingeniería Mecánica

Trabajo de titulación de pregrado presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Mecánico

Quito, 17 de diciembre de 2018

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Análisis CFD de un Reactor de Lecho Fluidizado para la Obtención de
Levoglucosan**

Daniela Simone Espinosa Moreira

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Juan Sebastián Proaño, Ph.D.

Firma del profesor

Quito, 17 de diciembre de 2018

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y Apellidos: Daniela Simone Espinosa Moreira

Código de estudiante: 00110679

C. I.: 172043754-8

Lugar, Fecha: Quito, 17 de diciembre de 2018

RESUMEN

Actualmente gran parte de los desechos agrícolas son desaprovechados, estos recursos pueden ser utilizados para la producción de energía alternativa mediante la pirólisis, proceso que descompone la materia orgánica en ausencia de oxígeno y a altas temperaturas para obtener productos sólidos, líquidos (condensados) y gaseosos. En reactores de lecho fluidizado se aplican los principios de pirólisis rápida de biomasa para obtener productos aprovechables como el biogás. Este estudio promueve la simulación de un lecho fluidizado para entender los fenómenos que ocurren dentro del sistema y no pueden ser estudiados experimentalmente como la descomposición de celulosa y la formación de levoglucosan. Se propone un modelo de partícula única para estimar los resultados de descomposición de celulosa, tasas de calentamiento y coeficientes de transferencia de calor a obtener en la simulación del reactor. La simulación CFD se llevó a cabo utilizando los módulos de transferencia de calor, transporte de especies, y flujo en medio poroso de COMSOL. A partir del modelo CFD implementado, se estimó la historia térmica de las partículas durante el proceso de pirólisis y el rendimiento de levoglucosan por la despolimerización de celulosa. De igual manera se compararon los resultados de la simulación con los resultados obtenidos en el modelo de partícula única.

Palabras clave: Lecho fluidizado, pirólisis, transferencia de calor, modelo CFD, ecuación de continuidad, conservación de energía, conservación de momento, teoría cinética de flujos granulares, levoglucosan

ABSTRACT

Nowadays, organic wastes from agriculture are wasted, these resources can be used to produce renewable energy through pyrolysis. This process decomposes biomass into solid, liquid, and gaseous products, in the absence of oxygen and at high temperature. Fluidized beds are a type of reactors that applied this process in for obtaining usable products such as bio-oil. This study promotes the simulation of a fluidized bed in order to understand the phenomena that occur inside the reactor and cannot be experimentally investigated, such as cellulose decomposition and levoglucosan formation. A single particle model is proposed to estimate the results of the decomposition of cellulose, the heating rates, and the heat transfer coefficients to be obtained in the reactor simulation. The CFD simulation of the reactor was carried out using the heat transfer, transport of species, and fluid through a porous media from COMSOL Multiphysics. Based on the CFD model, thermal history of the particles during the pyrolysis process was estimated along with the concentration of levoglucosan after cellulose depolymerization. Similarly, the results from the simulation were compared to the single particle model results.

Key words: Fluidized bed, pyrolysis, heat transfer, CFD model, continuity equation, energy conservation, momentum conservation, kinetic theory of granular flows, levoglucosan

SIMBOLOGÍA

A	Factor pre-exponencial [1/s]
c_p	Calor específico [J/kg · K]
d_p	Diámetro de la partícula [m]
E_{act}	Energía de activación [kcal/kmol]
F	Coeficiente de la fuerza de arrastre para la interfase [$kg/m^3 \cdot s$]
g	Aceleración gravitacional [m/s^2]
h_{sg}	Coeficiente de transferencia de calor gas-sólido [$J/m^3 \cdot K \cdot s$]
\bar{J}_i	Difusión
k	Conductividad térmica [$J/m \cdot K \cdot s$]
P	Presión [Pa]
Pr	Número de Prandtl
q	Flujo de calor por conducción [$J/m^2 \cdot s$]
R	Tasa de producción de especies químicas [$kg/m^3 \cdot s$]
Re	Número de Reynolds
S	Término fuente
T	Temperatura [T]
u	Velocidad [m/s]

TABLA DE CONTENIDOS

Resumen.....	4
Abstract	5
Simbología.....	6
Introducción	11
Metodología y Diseño de la Investigación	16
Resultados y Discusión	25
Conclusiones.....	57
Referencias Bibliográficas	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Esquema Cinético de Múltiples Etapas de la Pirólisis de Biomasa (Celulosa) (Ranzi et al., 2008)	19
Tabla 2. Propiedades de la celulosa	20
Tabla 3. Propiedades del gas nitrógeno a distintas temperaturas	22
Tabla 4. Variables de entrada y salida para el modelo de partícula única	22
Tabla 5. Propiedades de las partículas de la cama (glass beads).....	23
Tabla 6. Dimensiones y propiedades del reactor de lecho fluidizado	23
Tabla 7. Tiempo de estabilización de reacciones para una partícula de 0.15mm a distintas temperaturas del reactor.	34
Tabla 8. Tasa de calentamiento promedio.....	42
Tabla 10. Comparación de parámetros utilizados para el modelo de partícula única y la simulación CFD del reactor de lecho fluidizado	55
Tabla 11. Comparación de resultados entre el modelo de partícula única y la simulación CFD del reactor	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo multipaso agrupado de la pirólisis de celulosa (Ranzi et al., 2008)	19
Figura 2. Calentamiento del centro de una partícula de celulosa con distintos diámetros a una temperatura del reactor de 773K (500°C). A menor tamaño de partícula más rápido se alcanza la temperatura deseada.....	26
Figura 3. Tasa de calentamiento en función del diámetro de la partícula de celulosa a una temperatura del reactor de 773K (500°C). Un menor tamaño de partícula reside en una tasa de calentamiento más alta.	27
Figura 4. Coeficientes de transferencia de calor en función de los distintos diámetros de la partícula a una temperatura de 500°C (773K). El mecanismo de transferencia de calor más importante es la convección, los efectos de la radiación son mínimos en partículas pequeñas y va ganando importancia conforme éstas aumentan su tamaño.	28
Figura 5. Descomposición de una partícula de celulosa con diámetro 0.15mm a una temperatura del reactor de 773K. a) d=0.15mm. b) d=0.25mm. c) d=0.50mm. d) d=0.75mm. e) d=1.00mm.	31
Figura 6. Comparación de levoglucosan producido con distintos diámetros de partícula a 773K temperatura del reactor. A mayor diámetro de partícula y por lo tanto menor tasa de calentamiento hay un mayor rendimiento del compuesto.	32
Figura 7. Comparación de biochar producido con distintos diámetros de partícula a 773K temperatura del reactor. A mayor diámetro de partícula y por lo tanto menor tasa de calentamiento existe una mayor concentración de char al concluir la descomposición.	32
Figura 8. Calentamiento de la partícula seleccionada de 0.15mm a distintas temperaturas del reactor. Al calentar una partícula de mismo tamaño a distintas temperaturas, ésta llega a la temperatura deseada en todos los casos en aproximadamente 1.5s.....	33
Figura 9. Tasa de calentamiento de una partícula de 0.15mm de diámetro a distintas temperaturas del reactor.	34
Figura 10. Coeficientes de transferencia de calor en función de las distintas temperaturas del reactor con un diámetro de partícula de 0.15mm. El mecanismo de transferencia de calor más importante es la convección.	35

Figura 11. Descomposición de una partícula de celulosa con diámetro 0.15mm a distintas temperaturas del reactor. a) T=573K (300°C). b) T=673K (400°C). c) T=773K (500°C). d) T=873K (600°C).	37
Figura 12. Comparación de wt% final de LVG y Char con un diámetro de partícula de 0.15mm a distintas temperaturas del reactor.....	38
Figura 13. Comparación de rendimiento de LVG con y sin degradación para una partícula de 1mm a 500°C.	40
Figura 14. Comparación de rendimiento de LVG con y sin degradación para una partícula de 0.15mm a 400°C.	40
Figura 15. Calentamiento de partículas de celulosa en distintos puntos del reactor.	42
Figura 16. Concentración de especies a lo largo de la línea media del reactor luego de 8s de iniciada la simulación. a) Concentración en t=8s. b) Concentración en t=30s. c) Concentración en t=60s.....	45
Figura 17. Líneas transversales trazadas en el reactor a una altura de 5cm y 10cm respectivamente	46
Figura 18. Concentración de especies a lo largo de una línea transversal en la cama de reacción a una altura de 10[cm]. a) Concentración en t=30s. b) Concentración en t=60s.	48
Figura 19. Concentración de especies a lo largo de una línea media transversal en la cama de reacción a una altura de 20[cm]. a) Concentración en t=30s. b) Concentración en t=60s.	49
Figura 20. Evolución de LVG en el plano medio del reactor. a) Concentración de LVG en t=8s. b) Concentración de LVG en t=30s. c) Concentración de LVG en t=60s.....	51
Figura 21. Concentración promedio de celulosa, celulosa active, char, productos de descomposición de celulosa, y levoglucosan una vez culminado el estudio en estado transitorio (t=60s).....	52
Figura 22. Concentración promedio de celulosa, celulosa active, char, productos de descomposición de celulosa, y levoglucosan una vez culminado el estudio en estado estable.	53

INTRODUCCIÓN

El considerable aumento de los gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, y óxido de nitrógeno) provoca el calentamiento de la Tierra, y a su vez este calentamiento genera el cambio climático (Karimi, Karami, & Keshavarz, 2018). Una de las causas considerable de este cambio es la quema de materia prima fósil para obtener combustible y plástico entre otros productos. Por lo tanto, una solución para reducir los gases de efecto invernadero es disminuir el uso de fósiles y el consumo de productos derivados del petróleo. En países de la región andina, los combustibles fósiles siguen siendo la base de la matriz energética; en Ecuador, por ejemplo, la dependencia de este tipo de energías en el 2008 fue del 85% (Castro, 2011), además, el consumo diario de plástico en la capital del país, Quito, es de 277 toneladas (Medina, 2018). Sin embargo, en algunas ciudades del país como Galápagos o Guaranda surgieron iniciativas ecológicas para restringir el consumo de productos plásticos como platos desechables, fundas o sorbetes (Real Sociedad, 2018). Si bien los combustibles fósiles son el motor para Perú y Colombia, estos países también tienen un notable consumo de biomasa, 16% y 10% respectivamente, mientras que Ecuador tiene solo 1.59% (Constante, 2016). A pesar del cambio de matriz energética en el Ecuador, se ha priorizado la energía hídrica y se ha dejado atrás el estudio de otras energías renovables como la biomasa (Castro, 2011); además de la producción energética, se puede descomponer la biomasa en moléculas más simples para obtener químicos con el potencial de competir con aquellos de origen fósil (Bridgwater, 2012).

La biomasa es un recurso renovable compuesto de materiales orgánicos de origen biológico (Brown, 2014), está constituida por celulosa, hemicelulosa, y lignina. Esta fuente

de energía renovable tiene un gran potencial ya que podría llegar a cubrir entre un cuarto y un tercio de la demanda global anual de energía (Castro, 2011), es por esto que la conversión de biomasa en bioenergía es de gran importancia (Choi & Meier, 2012). Uno de los métodos para realizar la conversión de biomasa en bioenergía es la pirólisis rápida, proceso que permite obtener biogás, el cual posteriormente puede ser quemado para generar electricidad (Sriram & Shahidehpour, 2005).

La pirólisis es un método de descomposición de materiales orgánicos (Brown, 2014) a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno. Dependiendo del tamaño de las partículas de biomasa a utilizar las temperaturas pueden variar entre 300°C y 800°C (Brown, 2014). Al descomponer la biomasa se obtienen productos líquidos: vapores y aerosoles, y productos sólidos: carbón vegetal. Tanto los vapores como aerosoles son obtenidos a partir de la fragmentación y despolimerización de celulosa, hemicelulosa, y lignina; y son posteriormente sometidos a un proceso de condensación y enfriamiento para obtener biogás (Mohan, Pittman, & Steele, 2006). El biogás está químicamente compuesto por agua, guayacoles, catecoles, siringoles, vainillinas, furanocarboxaldehídos, isoeugenol, pironas, ácido acético, ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos (Mohan et al., 2006). Durante la pirólisis rápida de biomasa, se produce 60 a 75 wt% de biogás, 15 a 25 wt% de carbón vegetal, y 10 a 20 wt% de gases no condensables, adicionalmente la pirólisis no produce desechos (Mohan et al., 2006). Dentro de la descomposición de celulosa mediante pirólisis, el compuesto más abundante es el levoglucosan (LVG) el cual se forma mediante la eliminación de agua en una molécula de azúcar (Proano-Aviles, 2017). Actualmente, el levoglucosan es utilizado en la industria alimenticia como aditivo y en la industria farmacéutica; además, permite hacer un seguimiento de biomasa durante incendios

forestales (Proano-Aviles, 2017). Si bien el rendimiento teórico del levoglucosan debería ser de 100wt%, experimentalmente sólo se llega a obtener alrededor de 60wt% (Proano-Aviles, 2017). Para realizar el proceso de pirólisis rápida y obtener los productos deseados, en especial el LVG, se pueden utilizar diferentes reactores, por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado.

Un lecho fluidizado es un reactor en el cual se lleva a cabo la fluidización de partículas sólidas (Escudero, 2010). Las altas tasas de transferencia de calor y masa entre el gas y las partículas descomponen la biomasa en este tipo de reactores. Al momento de realizar el diseño y construcción de un reactor de este clase se deben tomar en cuenta las partes que lo componen: plenum, distribuidor, lecho, y freeboard. El plenum es la región por la que el fluido entra al lecho. El distribuidor permite la distribución adecuada del gas a la base del lecho. En el lecho se encuentran las partículas sólidas que fluidizarán con el paso del gas. Por último, el freeboard atrapa las partículas expulsadas por el lecho fluidizado (Escudero, 2010). De igual forma se deben conocer las principales variables de operación de los reactores de lecho fluidizado: tipo de biomasa, material y tamaño de las partículas del lecho fluidizado, gas de fluidización, flujo volumétrico del gas, velocidad mínima de fluidización, velocidad superficial, temperatura de operación del reactor, tasa de alimentación y tamaño de las partículas de biomasa, y presión en el lecho (Boateng, Daugaard, Goldberg, & Hicks, 2007). Las ventajas de un reactor de lecho fluidizado, además de las altas tasas de transferencia de calor y masa, son las bajas caídas de temperatura y la distribución uniforme de la temperatura (Escudero, 2010).

El estudio y diseño experimental de reactores a diferentes escalas para pirólisis rápida de biomasa tiende a ser costoso y toma mucho tiempo (Xiong & Kong, 2014) por lo

que la simulación numérica de los reactores es una opción eficaz. Una de las principales alternativas utilizadas ha sido la dinámica de fluidos computacional, conocida como CFD (Computational Fluid Dynamics) por sus siglas en inglés. Las simulaciones CFD permiten obtener información detallada sobre los procesos que ocurren dentro del reactor y que no pueden ser obtenidos experimentalmente (Xiong, Zhang, Xu, Wiggins, & Stuart Daw, 2016) como distribución de espacios intersticiales, velocidad, temperatura, y fracción másica de las especies (Xiong & Kong, 2014). Para realizar un modelo CFD es necesario tener las ecuaciones de conservación de masa, momento, y energía, tanto para la fase sólida como para el gas; además, de las propiedades físicas y químicas de la biomasa y de la cama sólida (Xiong et al., 2016); mientras más datos se presenten en el software utilizado para la simulación, los resultados obtenidos serán más precisos.

Para realizar la simulación de un reactor de lecho fluidizado es importante considerarlo como un sistema de flujo multifásico sujeto a la transferencia de calor y masa (Xue, Heindel, & Fox, 2011). Un fluido multifásico es aquel que consiste en varias fases, es decir, sólido, líquido y gaseoso. La simulación de este tipo de fluidos requiere un mallado más fino y de una selección adecuada de los coeficientes de transporte para poder reducir la cantidad de errores en el CFD.

Las primeras investigaciones de pirólisis de biomasa a partir de modelado numérico se realizaron a finales de 1980, algunas de ellas describieron el proceso de pirólisis mediante modelos cinéticos simples y unidimensionales, mientras que otras usaron modelos multidimensionales que tomaban en cuenta individualmente la pirólisis de distintos constituyentes de la biomasa (Rabinovich, Borodulya, Vinogradov, & Korban, 2010).

En estudios recientes se observa el uso de distintas metodologías. Xiong & Kong (2014) realizaron un modelo multifluido de un reactor de laboratorio para obtener el coeficiente de arrastre, y compararon los resultados de la simulación con los resultados experimentales; concluyeron que para realizar la simulación del reactor con un mallado grueso es necesario tomar en cuenta los efectos del sub mallado sobre el coeficiente de arrastre. Eri, Peng, & Zhao (2018) propusieron un nuevo modelo cinético para la gasificación de biomasa para conocer la composición del alquitrán; al final del estudio llegaron a la conclusión de que su modelo CFD era adecuado para la simulación del proceso de gasificación y para obtener la composición del alquitrán, además observaron que la temperatura de gasificación evidentemente influenciaba en los resultados de fracción molar de H_2 , CO_2 , y CH_4 . Por otro lado, Choi & Meier (2012) utilizaron un modelo CFD para estudiar la transferencia de calor de las paredes en un reactor de lecho fluidizado, a partir de los resultados obtenidos concluyeron que la transferencia de calor en las paredes del reactor está controlada principalmente por las burbujas cercanas a éstas.

En este estudio se propone una simulación CFD de un fluido multifásico para analizar el proceso de pirólisis de celulosa en un reactor de lecho fluidizado de laboratorio para obtener un rendimiento de levoglucosan de 60wt%. Además, se realiza un modelo de partícula única para estudiar el calentamiento y descomposición de una sola partícula de celulosa cuando se la expone a altas tasas de transferencia de calor durante la pirólisis, y poder predecir los resultados a obtenerse en la simulación completa. Adicionalmente se lleva a cabo una comparación entre los resultados del modelo de partícula única y los resultados de la simulación CFD.

METODOLOGÍA Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

En este estudio se incorporan las distintas ecuaciones gobernantes pertenecientes al modelo Euleriano multifásico, además se incorpora la Teoría Cinética del Flujo Granular en conjunto con la cinética química de la pirólisis de celulosa.

Ecuaciones gobernantes

La definición de las ecuaciones gobernantes se hace de acuerdo con el tipo de fluido estudiado, en este caso es un fluido multifásico sólido-gas, donde el sólido son las partículas de la cama (glass beads), y el gas (nitrógeno).

1. Ecuación de continuidad

La ecuación de continuidad la fase gaseosa y para la fase sólida según Wu, Liu, Ma, & Chen (2018) se describen en las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\frac{\partial(\phi\rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi\rho_g\mathbf{u}_g) = S_{sg} \quad (1)$$

$$\frac{\partial((1-\phi)\rho_s)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1-\phi)\rho_s\mathbf{u}_s) = S_{sg} \quad (2)$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica en la cama, ρ es la densidad, y \mathbf{u} es la velocidad correspondiente a cada fase.

2. Ecuación de momento

Las ecuaciones de conservación de momento para el gas y las partículas sólidas de acuerdo a Wu, Liu, Ma, & Chen (2018) son las siguientes:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g\mathbf{u}_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi\rho_g\mathbf{u}_g\mathbf{u}_g) = -\phi\nabla P_g + \phi\rho_g\mathbf{g} - \beta(\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s) + \nabla\phi\tau_g \quad (3)$$

$$\frac{\partial((1-\phi)\rho_s\mathbf{u}_s)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1-\phi)\rho_s\mathbf{u}_s\mathbf{u}_s) = -(1-\phi)\nabla P_s + (1-\phi)\rho_s\mathbf{g} - \beta(\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s) + \nabla(1-\phi)\tau_s \quad (4)$$

Donde β es el coeficiente de arrastre dependiente de la fracción volumétrica de la

fase gaseosa, y se calcula de la siguiente forma:

$$\beta = \begin{cases} 150 \frac{(1 - \alpha_g)\mu_g}{\alpha_g d_p^2} + 1.75 \frac{(1 - \alpha_g)\rho_g |\bar{u}_g - \bar{u}_s|}{d_p} & \phi < 0.8 \\ 0.75 \frac{(1 - \alpha_g)\alpha_g}{d_p} \rho_g |\bar{u}_g - \bar{u}_s| C_D \alpha_g^{-2.65} & \phi \geq 0.8 \end{cases} \quad (5)$$

$$C_D = \begin{cases} 24(1 + 0.15\text{Re}^{0.687})/\text{Re} & \text{Re} \leq 1000 \\ 0.44 & \text{Re} > 1000 \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho_g \phi |u_g - u_s| d_p}{\mu_g} \quad (7)$$

Dentro de la ecuación de conservación de momento se tiene el tensor de esfuerzo

que se define como:

$$\tau_g = \mu_g [\nabla u_g + (\nabla u_g)^T] - \frac{2}{3} \mu_T (\nabla u_g) \quad (8)$$

$$\mu_T = \mu_g + \mu_t \quad (9)$$

$$\mu_t = \frac{\rho_g C_\mu k^2}{\varepsilon} \quad (10)$$

Las ecuaciones gobernantes para k y ε respectivamente, son las siguientes:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_g k) + \nabla (\phi \rho_g u_g k) = \nabla \left(\phi \frac{\mu_t}{\sigma_k} \nabla k \right) + \phi G_k - \phi \rho_g \varepsilon \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_g \varepsilon) + \nabla (\phi \rho_g u_g \varepsilon) = \nabla \left(\phi \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \nabla \varepsilon \right) + \phi (C_{\varepsilon 1} G_k - C_{\varepsilon 2} \rho_g \varepsilon) \quad (12)$$

En las ecuaciones anteriores, G_k es la generación de energía cinética turbulenta la

cual se expresa como:

$$G_k = \mu_t \nabla u_g [\nabla u_g + \nabla u_g^T] - \frac{2}{3} \nabla u_g (\mu_T \nabla u_g + \rho_g k) \quad (13)$$

Por otro lado, el tensor de la ecuación de momento para la fase sólida se representa

con la siguiente ecuación:

$$\tau_s = \left(\mu_b - \frac{2}{3} \mu_s \right) \nabla u_s + \mu_s (\nabla u_s + u_s^T) \quad (14)$$

Donde μ_b , es la viscosidad aparente.

$$\mu_b = \frac{4}{3} (1 - \phi) \rho_s d_p g_0 \quad (15)$$

La viscosidad sólida cortante se determina de la siguiente forma:

$$\mu_s = \frac{4}{5}(1 - \phi)\rho_s d_p g_0 (1 - e) \sqrt{\frac{\Theta_s}{\pi}} + \frac{10\rho_s d_p \sqrt{\pi * \Theta_s}}{96(1 + e)\phi g_0} \left[1 + \frac{4}{5}g_0(1 - \phi)(1 + e) \right]^2 \quad (16)$$

3. Temperatura granular

Wu, Liu, Ma, & Chen (2018) definen el modelo granular Euleriano con la siguiente ecuación:

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial((1 - \phi)\rho_s \Theta_s)}{\partial t} + \nabla(1 - \phi)\rho_s u_s \Theta_s \right] = (-p_s I + \tau_s) : (\nabla u_s) + \nabla(\Gamma_\Theta \nabla \Theta) - \gamma_s + D_{gs} + \varphi_s \quad (17)$$

$$\gamma_s = 3(1 - e^2)(1 - \phi)^2 \rho_s g_0 \Theta \left(\frac{4}{d_p} \sqrt{\frac{\Theta}{\pi}} - \nabla u_s \right) \quad (18)$$

$$\varphi_s = -3\beta\Theta \quad (19)$$

$$D_{gs} = \frac{d_p \rho_s}{4\sqrt{\pi\Theta}} \left(\frac{18\mu_g}{d_p^2 \rho_s} \right) |u_g - u_s|^2 \quad (20)$$

$$\Gamma_\Theta = \frac{150\rho_s d_p \sqrt{\pi\Theta}}{384(1 + e)g_0} \left[1 + \frac{6}{5}(1 + e)g_0(1 - \phi) \right]^2 + 2(1 - \phi)^2 \rho_s d_p g_0 (1 + e) \sqrt{\frac{\Theta}{\pi}} \quad (21)$$

4. Ecuación de energía

Para describir la energía dentro de la fase gaseosa y fase sólida Wu, Liu, Ma, & Chen (2018) usan respectivamente las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial(\phi\rho_s c_{pg} T_g)}{\partial t} + \nabla(\phi\rho_g c_{pg} u_g T_g) = \nabla q_g + h_{gs}(T_s - T_g) + \Delta H_g \quad (22)$$

$$\frac{\partial((1 - \phi)\rho_s c_{ps} T_s)}{\partial t} + \nabla((1 - \phi)\rho_s c_{ps} u_s T_s) = \nabla q_s + h_{gs}(T_s - T_g) + \Delta H_s \quad (23)$$

Donde q es el flujo de calor de convección, descrito como:

$$q_g = \phi k \nabla T_g \quad (24)$$

$$q_s = (1 - \phi) k_s \nabla T_s \quad (25)$$

Donde k, es la conductividad térmica para cada una de las fases.

5. Ecuación de especies

Wu, Liu, Ma, & Chen (2018) definen las ecuaciones de las especies como:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g Y_{gk})}{\partial t} + \nabla(\phi\rho_g u_g Y_{gk}) = S_{gk} \quad (26)$$

$$\frac{\partial((1-\phi)\rho_s Y_{sk})}{\partial t} + \nabla((1-\phi)\rho_s u_s Y_{sk}) = S_{sk} \quad (27)$$

Cinética de la pirólisis rápida de celulosa

La despolimerización de la celulosa ($C_6H_{10}O_5$) durante el proceso de pirólisis se da en cuatro reacciones descritas en la Figura 1. Para estudiar este proceso es importante conocer los parámetros cinéticos y la energía de activación para cada reacción, estos valores se encuentran en la Tabla 1.

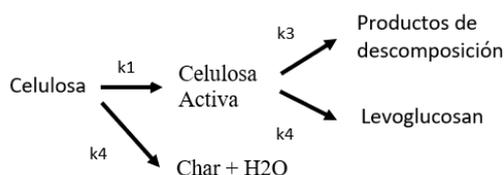


Figura 1. Mecanismo multipaso agrupado de la pirólisis de celulosa (Ranzi et al., 2008)

Tabla 1. Esquema Cinético de Múltiples Etapas de la Pirólisis de Biomasa (Celulosa) (Ranzi et al., 2008)

No.	Reacciones de Pirólisis		A (s^{-1})	Eact (kcal/kmol)
1	CELL	→ CELLA	8×10^{13}	46000
3	CELLA	→ 0.4 HAA + 0.05 GLYOX + CH_3CHO + 0.25 HMFU + 0.35 ALD3 + 0.15 CH_3OH + 0.61 CO + 0.36 CO_2 + 0.05 H_2O + 0.02 HCOOH + 0.05 $C_3H_6O_2$ + 0.05 G{ CH_4 }	1×10^9	30000
4	CELLA	→ LVG	$4 \times T$	10000
2	CELL	→ 5 H_2O + 6 CHAR	8×10^7	33000

A partir del esquema mostrado en la Figura 1 y en la Tabla 1, se realiza un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs), para obtener la concentración de celulosa, celulosa activa, productos varios (HAA, Glyoxal, etc.), levoglucosan, y char + H₂O.

$$\frac{dC_{\text{Cell}}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{\text{Cell}} \quad (28)$$

$$\frac{dC_{\text{ACell}}}{dt} = k_1 C_{\text{Cell}} - (k_3 + k_4)C_{\text{ACell}} \quad (29)$$

$$\frac{dC_{\text{Char}}}{dt} = k_2 C_{\text{Cell}} \quad (30)$$

$$\frac{dC_{\text{Prod}}}{dt} = k_3 C_{\text{ACell}} \quad (31)$$

$$\frac{dC_{\text{LVG}}}{dt} = k_4 C_{\text{ACell}} \quad (32)$$

Donde k_i , representa la ley de Arrhenius definida como (Ismail, Abd El-Salam, Monteiro, & Rouboa, 2016):

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{\text{act}_i}}{RT}\right) \quad (33)$$

Los parámetros cinéticos, A_i y E_i , para cada k son tomados de la Tabla 1. Además, R es la constante de los gases ideales, y T representa la temperatura en Kelvin a la que se genera la reacción química.

Parámetros para la simulación

1. Modelo de partícula única

Un modelo de partícula única (SPM) estudia el comportamiento de una sola partícula cuando es sometida a una alta tasa de calentamiento generada, en este caso, por un gas a temperatura de 500°C o 773K. Para realizar esta simulación se tomaron en cuenta distintas propiedades de la partícula de celulosa mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de la celulosa

Propiedad	Simbología	Valor	Fuente
-----------	------------	-------	--------

Bibliográfica			
Densidad	$\rho_{\text{cell}} [\text{kg}/\text{m}^3]$	1500	
Calor Específico	$C_{p_{\text{cell}}} [\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}]$	2.3×10^3	(Di Blasi, 1996)
Conductividad Térmica	$k_{\text{cell}} [\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}]$	24.26×10^{-2}	(Di Blasi, 1996)
Entalpía de Reacción	$\Delta H_{\text{rxn}} [\text{kJ}/\text{kg}]$	334	(Di Blasi, 1996)
Diámetro	$d_b [\text{m}]$	0.00015 – 0.001	
Masa Molar	$M_{\text{cell}} [\text{kg}/\text{mol}]$	0.162	

Además, se debe obtener el valor del coeficiente de transferencia de calor o de convección h con la siguiente ecuación (Papadikis, Gu, & Bridgwater, 2009):

$$\text{Nu} = \frac{hd_b}{k_{\text{gas}}} = 2.0 + 0.6\text{Re}^{1/2}\text{Pr}^{1/3} \quad (34)$$

Donde Nu es el número de Nusselt, k_{gas} es la conductividad térmica del gas, nitrógeno en este caso, d_{cell} es el diámetro de la partícula, Pr es el número de Prandtl del gas, y Re es el número de Reynolds (Re) definido por Papadikis, Gu, & Bridgwater (2009) como:

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{gas}} d_b |u_f - u_{\text{gas}}|}{\mu_{\text{gas}}} \quad (35)$$

Donde u_f es la velocidad de la partícula de celulosa y u_{gas} es la velocidad superficial del gas, obtenidas en otro estudio para el diseño del reactor de biomasa de lecho fluidizado. Por otro lado, ρ_{gas} , μ_{gas} , k_{gas} y Pr son propiedades del gas dependientes de la temperatura mostradas en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades del gas nitrógeno a distintas temperaturas

Propiedad	Simbología	Valor a	Valor a	Valor a	Valor a	Fuente
		573K	673K	773K	873K	Bibliográfica
Densidad	ρ_g [kg/m ³]	0.588	0.503	0.456	0.384	(Papadikis et al., 2009)
Calor Específico	C_{p_g} [J/kg · K]	1069.63	1091.6	1091.6	1139.556	(Papadikis et al., 2009)
Conductividad Térmica	k_g [W/m · K]	4.332 $\times 10^{-2}$	4.886 $\times 10^{-2}$	5.63 $\times 10^{-2}$	5.919 $\times 10^{-2}$	(Papadikis et al., 2009)
Viscosidad Dinámica	μ_g [Pa · s]	2.864 $\times 10^{-5}$	3.196 $\times 10^{-5}$	3.44 $\times 10^{-5}$	3.806 $\times 10^{-5}$	(Papadikis et al., 2009)
Número Prandtl	Pr_g	0.708	0.714	0.723	0.733	

Para realizar el modelo de partícula única se definen con anterioridad las variables de entrada y de salida mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables de entrada y salida para el modelo de partícula única

Variables de Entrada	Variables de Salida
Temperatura del gas	Tasa de calentamiento
Concentración de celulosa	Porcentaje en peso de celulosa activa char, productos y levoglucosan
Diámetro de partícula	Coefficientes de convección y radiación

2. CFD Reactor de lecho fluidizado

Para la simulación CFD del reactor, se tomaron en cuenta las propiedades de las partículas de la cama de partículas de vidrio, las propiedades del gas (Tabla 4), y las propiedades de las partículas de celulosa Tabla 2. En la Tabla 4, se muestran las propiedades termo físicas de las partículas de vidrio.

Tabla 5. Propiedades de las partículas de la cama (glass beads)

Propiedad	Simbología	Valor	Fuente Bibliográfica
Densidad	ρ_p [kg/m ³]	2490	(Sakatani & Ogawa, 2012)
Calor Específico	C_{p_p} [J/kg · K]	2.3×10^3	
Conductividad Térmica	k_p [W/m · K]	24.26×10^{-2}	
Diámetro Promedio	d_p [m]	2.12×10^{-4}	
Porosidad	ϕ	0.42	(Sakatani & Ogawa, 2012)
Esfericidad	ψ	0.78	

Adicionalmente se necesitan las dimensiones utilizadas para el diseño del reactor que se plantea simular en este estudio, todas éstas se presentan en la Tabla 5.

Tabla 6. Dimensiones y propiedades del reactor de lecho fluidizado

Propiedad	Simbología	Valor
Altura Total	H_T [m]	1

Altura Cama	H_B [m]	0.20
Diámetro	d_R [m]	5.08×10^{-2}
Altura Alimentación Biomasa	H_{fb} [m]	0.12
Temperatura Gas	T_g [K]	773
Velocidad Ingreso Gas	U_g [m/s]	0.7
Flujo Másico Celulosa	\dot{M} [kg/m ³]	0.500

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modelo de partícula única

Se realizó un modelo de partícula de celulosa única para analizar la transferencia de calor en la misma al ser sometida a un flujo de gas a alta temperatura, además, se estudió la descomposición de la partícula en celulosa activa, carbón, levoglucosan (LVG) y otros productos. A partir de estos resultados se predijo la cantidad de LVG y char a obtener en la simulación CFD del reactor de lecho fluidizado

Principalmente se compararon los resultados de calentamiento, tasa de calentamiento, y descomposición química para distintos diámetros de partícula. Los diámetros estudiados fueron 0.15mm, 0.25mm, 0.50mm, 0.75mm, y 1.0mm. En la Figura 2 se exhibe la gráfica de calentamiento de la partícula y cómo ésta pasa de temperatura ambiente de 25°C (293.15 K) hasta la temperatura del horno de 500°C (773.15 K). Conforme se aumenta el tamaño de la partícula, ésta requiere más tiempo de residencia en el reactor para alcanzar la temperatura deseada, lo que significa que la tasa de calentamiento a mayor diámetro es menor.

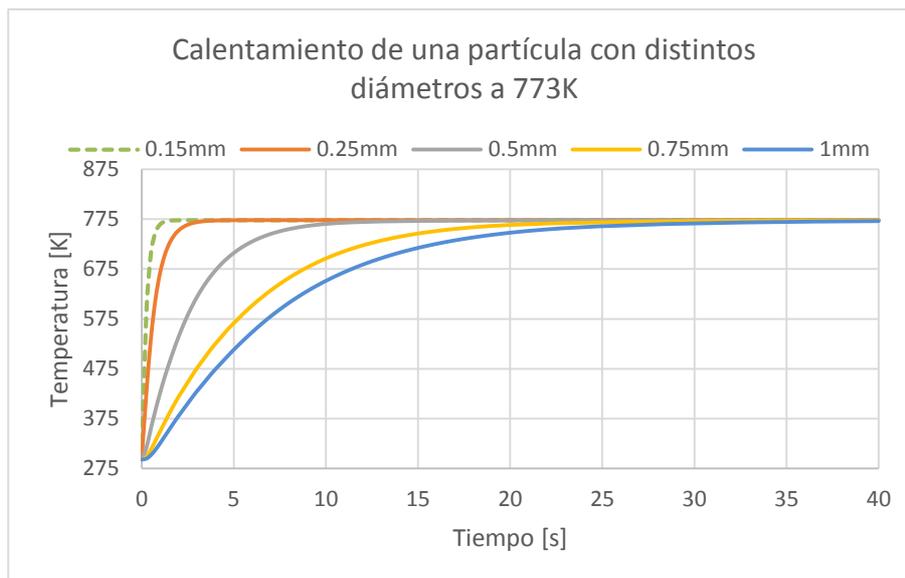


Figura 2. Calentamiento del centro de una partícula de celulosa con distintos diámetros a una temperatura del reactor de 773K (500°C). A menor tamaño de partícula más rápido se alcanza la temperatura deseada.

A partir de la Figura 2, para cada diámetro, se calcula la tasa de calentamiento, mostrada en la Figura 3. Estos resultados confirman lo observado en la anterior figura. Mientras más grande sea el diámetro más tiempo necesita la partícula para alcanzar los 773K del reactor. Además, esta tasa influyó en los productos obtenidos por la descomposición de la celulosa.

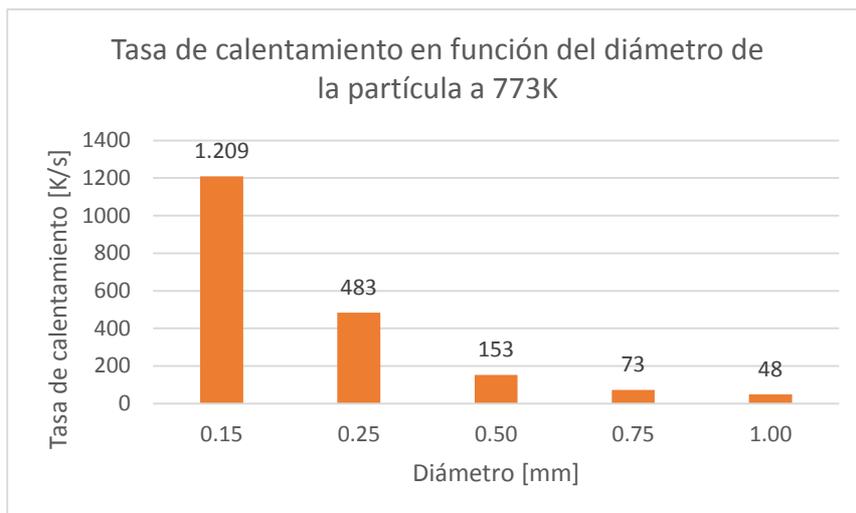


Figura 3. Tasa de calentamiento en función del diámetro de la partícula de celulosa a una temperatura del reactor de 773K (500°C). Un menor tamaño de partícula reside en una tasa de calentamiento más alta.

Adicionalmente, en la Figura 4 se presenta la variación de los coeficientes de transferencia de calor por convección y radiación en función de los distintos diámetros estudiados. Se nota cómo el coeficiente de convección aumenta conforme disminuye el diámetro lo cual influye directamente en la tasa de calentamiento de la partícula, mientras que el coeficiente por radiación es constante debido a que solo depende de la temperatura.

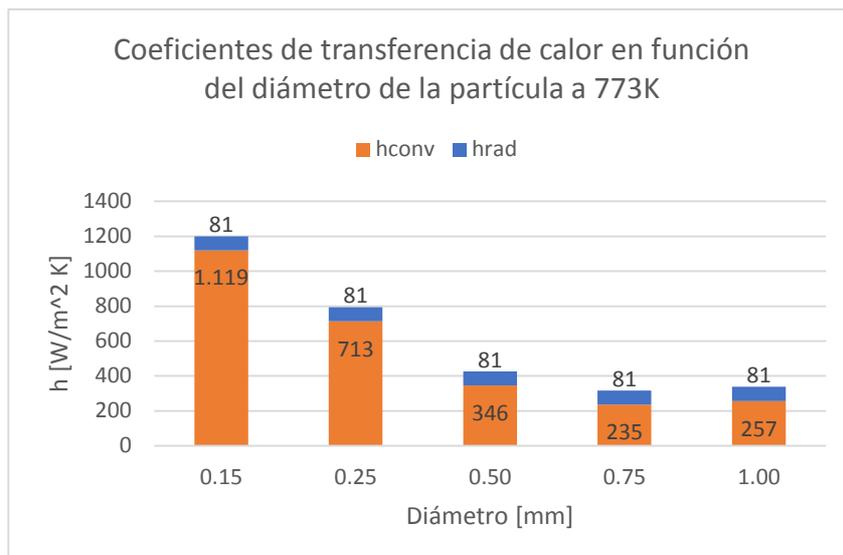
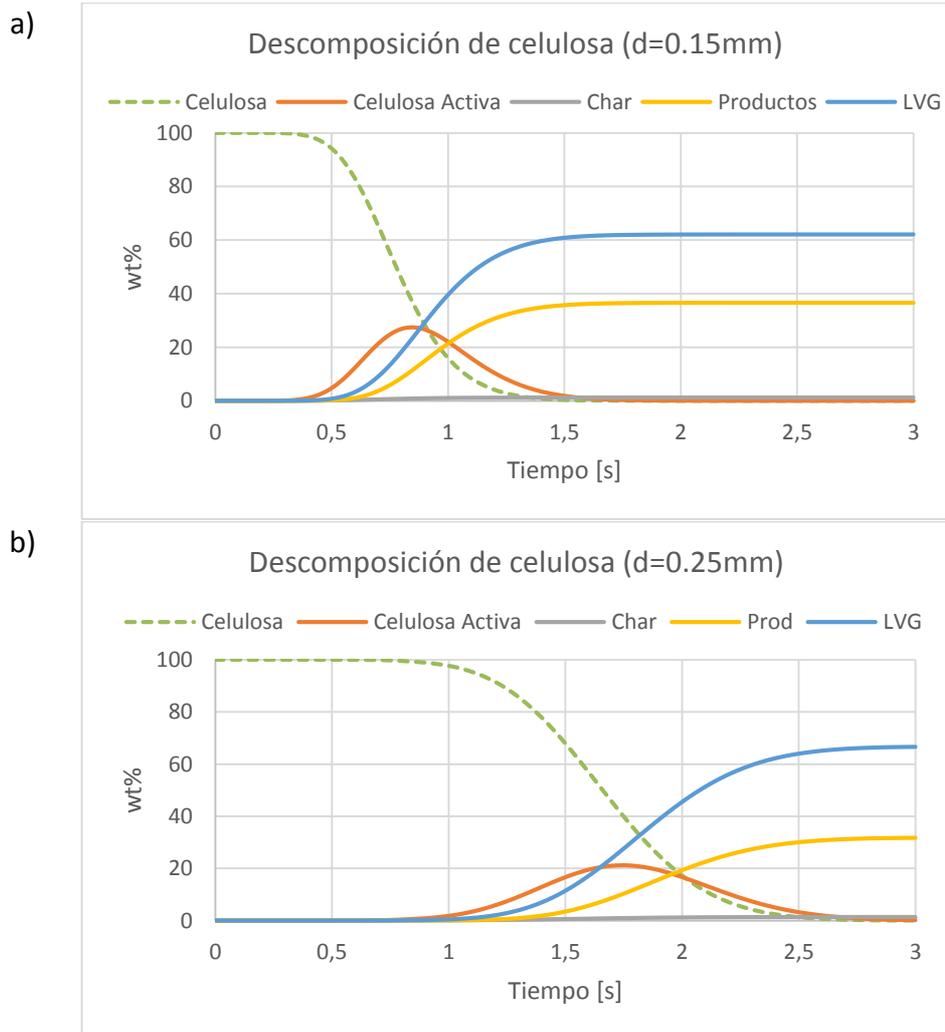


Figura 4. Coeficientes de transferencia de calor en función de los distintos diámetros de la partícula a una temperatura de 500°C (773K). El mecanismo de transferencia de calor más importante es la convección, los efectos de la radiación son mínimos en partículas pequeñas y va ganando importancia conforme éstas aumentan su tamaño.

La Figura 5 presenta los resultados correspondientes a la descomposición de celulosa cuando la partícula estudiada tiene los distintos diámetros previamente mencionados. Con un diámetro 0.15mm (Figura 5.a.), la aparición de levoglucosan (LVG) ocurre aproximadamente a los 0.5s y su porcentaje en peso es un poco mayor a 60wt% (Proano-Aviles, 2017); mientras que la cantidad de residuo sólido, biochar, es menor a 2wt%, y los wt% de cada especie se estabilizan a los 2s. Para el diámetro de 0.25mm (Figura 5.b.), el LVG alcanza un 65wt% y el char sigue siendo menor al 2wt%, con un tiempo de estabilización de 3s. Por otro lado, en la Figura 5.c.), cuando se estudió la partícula con un diámetro de 0.50mm el tiempo de residencia en el reactor debió ser aproximadamente 10s para poder llegar a la estabilización de los productos, con un porcentaje en peso de levoglucosan y char de 74 y 2 respectivamente. En el caso de la partícula con diámetro de 0.75mm, Figura 5.d., el

porcentaje en peso de LVG fue de 80wt% aproximadamente, y el de char mayor a 2wt%, con un tiempo de estabilización de 15s. Por último, la residencia de la partícula más grande (1mm de diámetro) fue de 20s hasta la estabilización de las distintas especies. En la Figura 5.e. se observa que el LVG alcanza un 80wt% y el char 2.4wt%. Si bien con partículas más grandes el porcentaje en peso de levoglucosan es mayor, por facilidad del modelo no se incluyó la ecuación de descomposición de esta especie, la cual haría que el levoglucosan disminuyese mientras más tiempo sea expuesto a la temperatura del horno, al descomponerse en la fase gaseosa, lo cual no ocurriría en alto porcentaje con la partícula de 0.15mm ya que su descomposición es la más rápida de las cinco analizadas.



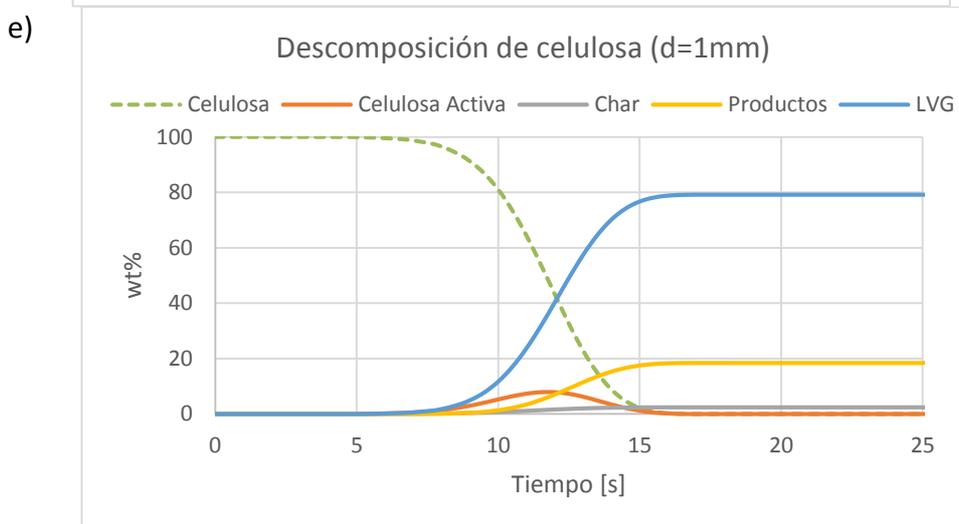
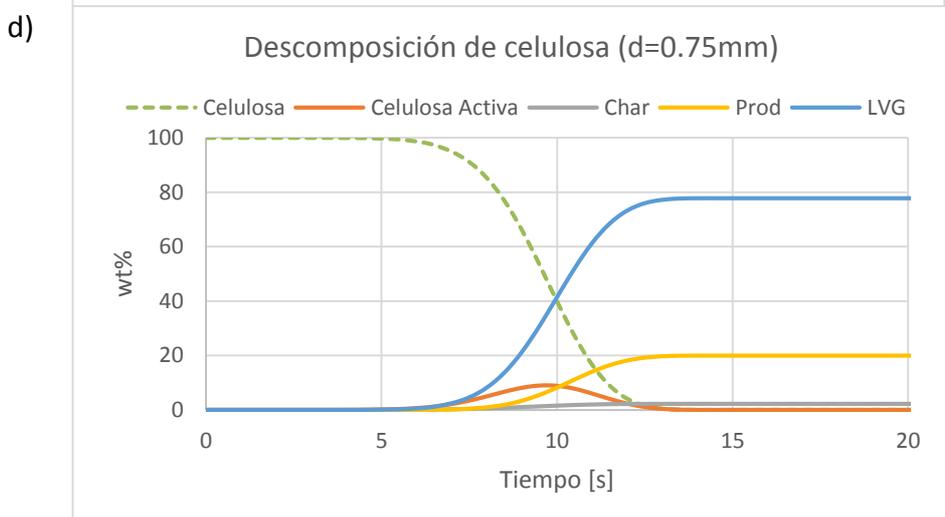
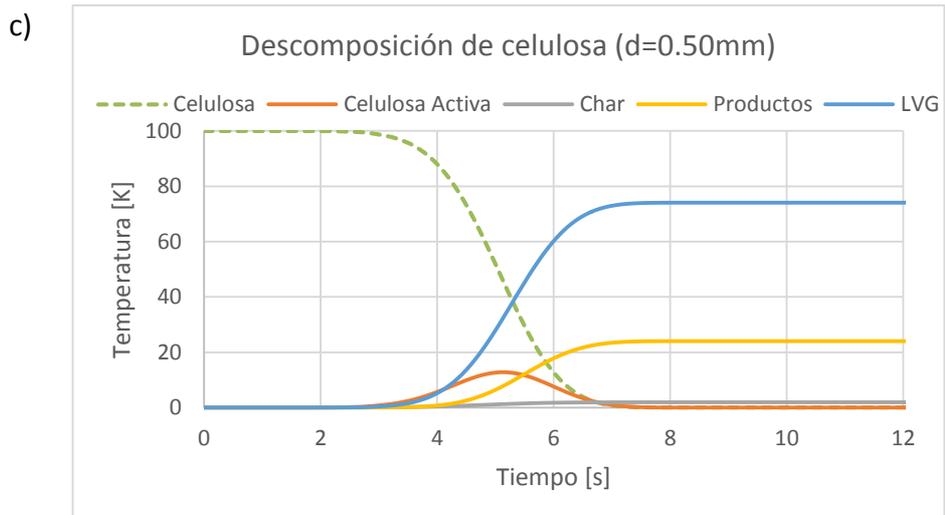


Figura 5. Descomposición de una partícula de celulosa con diámetro 0.15mm a una temperatura del reactor de 773K. a) $d=0.15\text{mm}$. b) $d=0.25\text{mm}$. c) $d=0.50\text{mm}$. d) $d=0.75\text{mm}$. e) $d=1.00\text{mm}$.

a) El rendimiento de LVG con un diámetro de 0.15mm de partícula es el esperado de 60wt%, las reacciones se estabilizan alrededor de los 2s. **b)** El rendimiento de LVG con un diámetro de 0.25mm de partícula es mayor a 60wt%, las reacciones se estabilizan alrededor de los 3s.

c) El rendimiento de LVG con un diámetro de 0.50mm de partícula es casi 80wt%, las reacciones se estabilizan alrededor de los 8s. **d)** El rendimiento de LVG con un diámetro de 0.75mm de partícula es casi 80wt%, las reacciones se estabilizan alrededor de los 15s. **e)** El rendimiento de LVG con un diámetro de 1.00mm de partícula es casi 80wt%, las reacciones se estabilizan alrededor de los 17s.

La Figura 6 presenta una comparación de formación de LVG a través del tiempo para los distintos diámetros de partículas de celulosa estudiados. En esta figura se aprecia lo mencionado previamente acerca del porcentaje en peso de levoglucosan en los distintos diámetros. Además, muestra que en las partículas de 0.75mm y 1mm de diámetro el LVG surge de la descomposición de celulosa después de los 5s, esto se debe a la tasa de calentamiento que es menor para estas partículas. Mientras que para la partícula de 0.15mm, cuya tasa de calentamiento es la más alta (1209 K/s), el LVG está presente de forma casi inmediata. Se observa el mismo fenómeno en la Figura 7, donde se analiza la formación de carbón para las distintas partículas, obteniendo como resultado mayor cantidad de carbón en partículas más grandes a pesar de que la formación de éste toma más tiempo que en las partículas pequeñas.

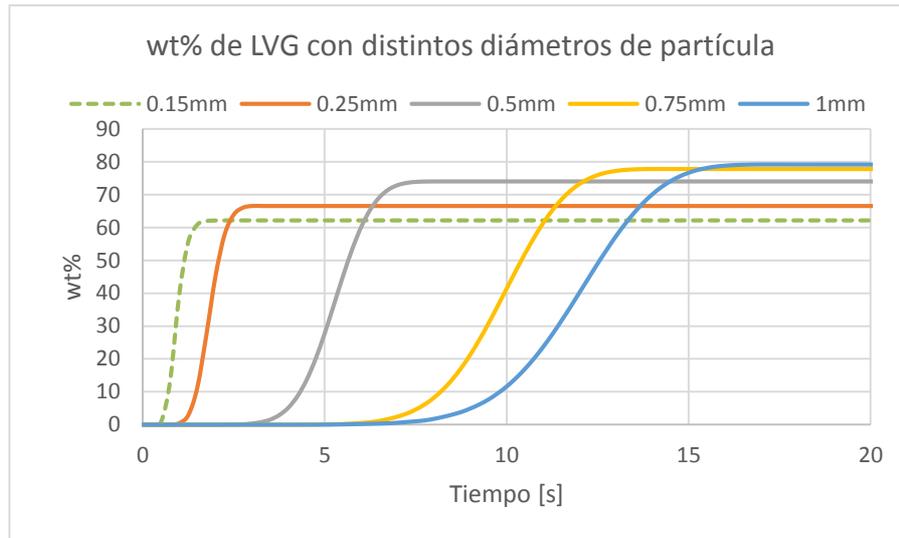


Figura 6. Comparación de levoglucosan producido con distintos diámetros de partícula a 773K temperatura del reactor. A mayor diámetro de partícula y por lo tanto menor tasa de calentamiento hay un mayor rendimiento del compuesto.

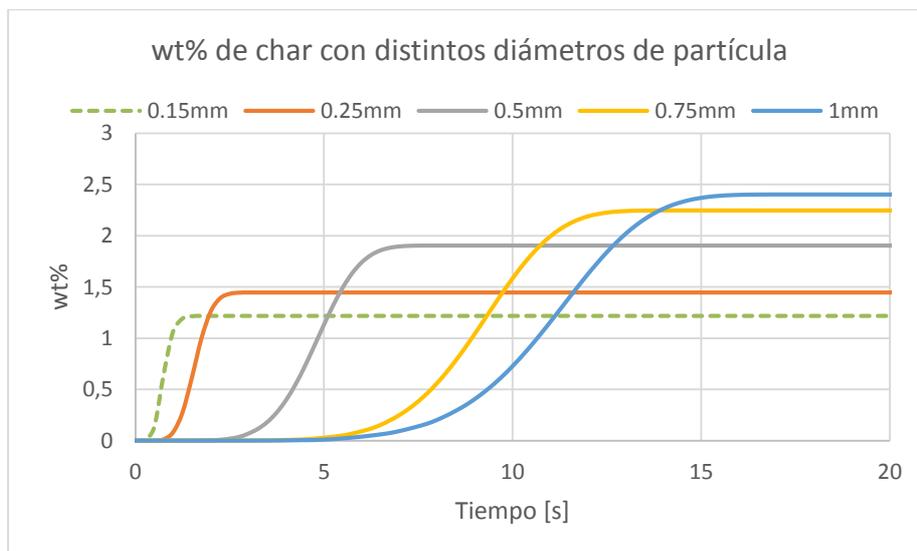


Figura 7. Comparación de biochar producido con distintos diámetros de partícula a 773K temperatura del reactor. A mayor diámetro de partícula y por lo tanto menor tasa de calentamiento existe una mayor concentración de char al concluir la descomposición.

Con los resultados anteriores se determinó que el tamaño de partícula de celulosa a utilizar en el modelo CFD sería de 0.15mm ya que su tasa de calentamiento y su coeficiente de transferencia de calor son los más altos. A partir de este diámetro se estudió la descomposición de celulosa a distintas temperaturas del horno (300°C, 400°C y 700°C), comparando estos resultados con los obtenidos previamente cuando la temperatura del horno fue de 500°C (773K) y el tamaño de partícula fue de 0.15mm de diámetro (Figura 8).

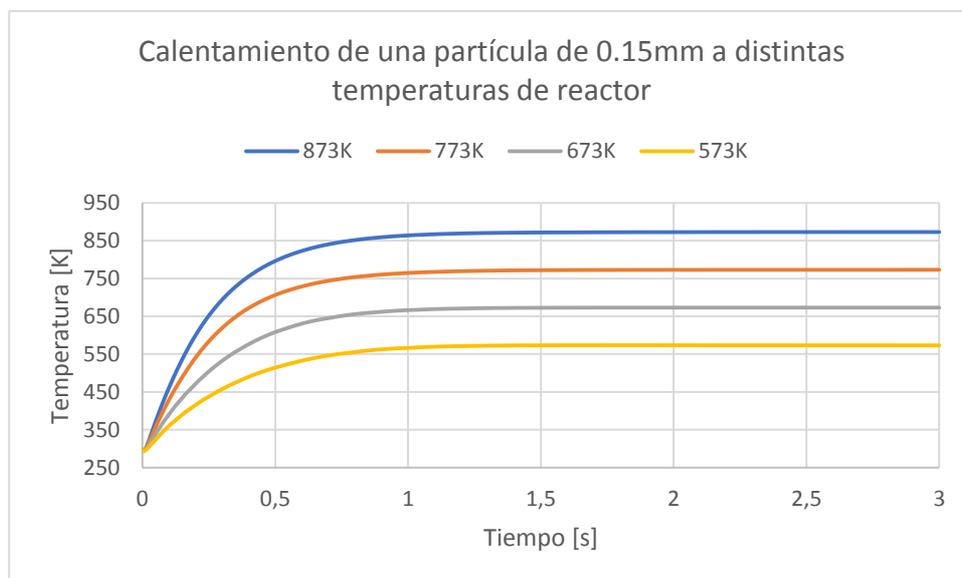


Figura 8. Calentamiento de la partícula seleccionada de 0.15mm a distintas temperaturas del reactor. Al calentar una partícula de mismo tamaño a distintas temperaturas, ésta llega a la temperatura deseada en todos los casos en aproximadamente 1.5s.

A partir de la gráfica de calentamiento a distintas temperaturas se determinó la tasa de calentamiento para los distintos casos, la cual se observa en la Figura 9. Al estudiarse un mismo diámetro de partícula a distintas temperaturas se obtiene que la tasa de calentamiento aumenta linealmente, y es menor a temperaturas más bajas.

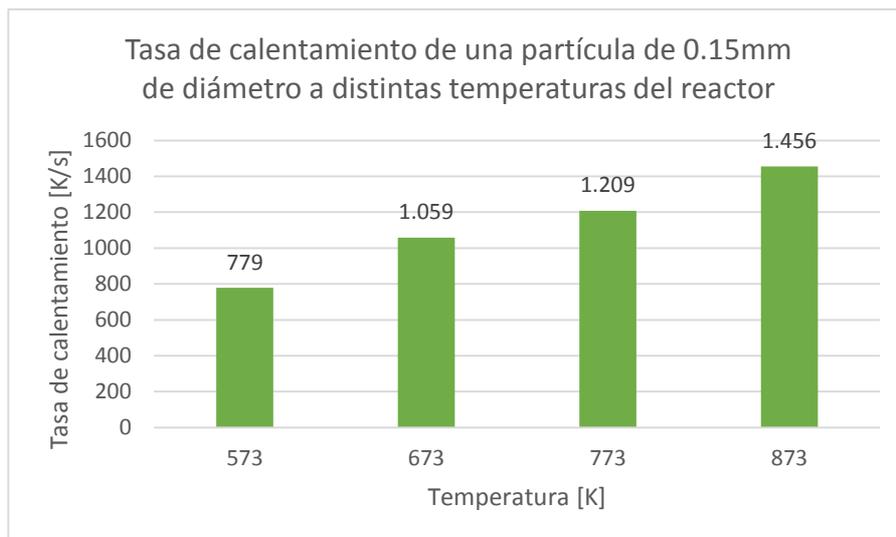


Figura 9. Tasa de calentamiento de una partícula de 0.15mm de diámetro a distintas temperaturas del reactor.

Tabla 7. Tiempo de estabilización de reacciones para una partícula de 0.15mm a distintas temperaturas del reactor.

Temperatura [K]	Tiempo [s]
573	20000
673	60
773	1.75
873	0.75

En la siguiente figura, Figura 10, se tienen los coeficientes de convección y radiación para la partícula a distintas temperaturas. Se observa que el mayor efecto es generado por la transferencia de calor por convección, mientras que el efecto de la radiación es mínimo. Si bien, el diámetro de la partícula es constante, el coeficiente de convección varía ya que no solo depende del diámetro sino de las propiedades del gas las cuales son distintas en las

temperaturas estudiadas. En este estudio, a diferencia del anterior con diámetros variables, el coeficiente de radiación no es constante ya que las temperaturas varían.

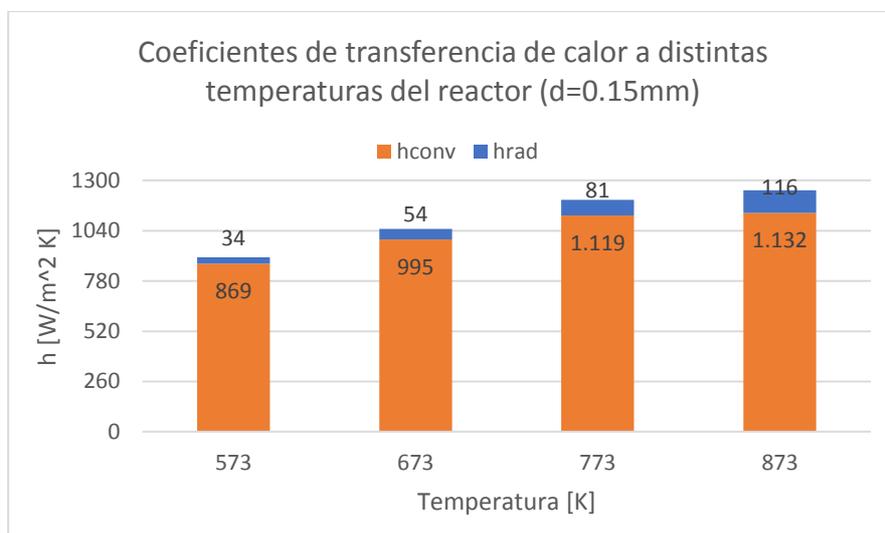
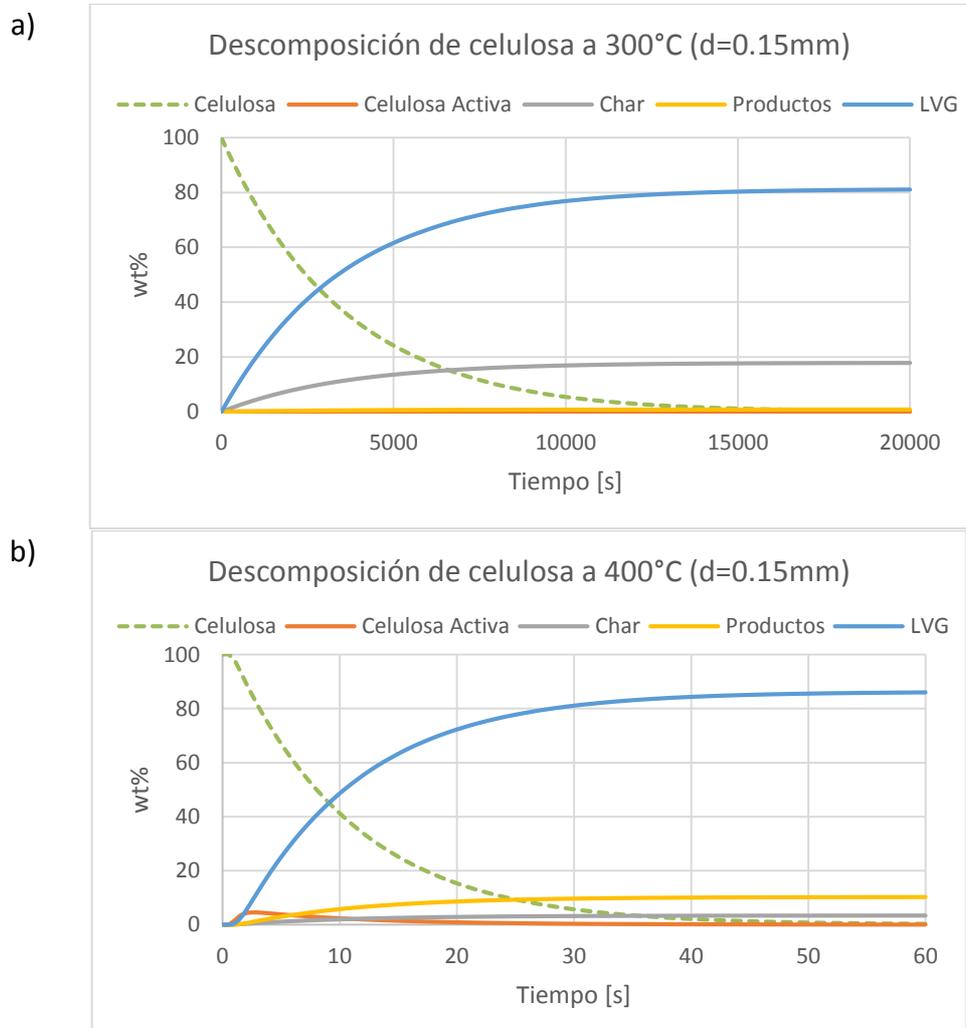


Figura 10. Coeficientes de transferencia de calor en función de las distintas temperaturas del reactor con un diámetro de partícula de 0.15mm. El mecanismo de transferencia de calor más importante es la convección.

Al igual que el estudio de descomposición de celulosa a distintos diámetros y temperatura constante, se realizó el análisis de formación de compuestos de celulosa con el diámetro de 0.15mm previamente seleccionado cuando se la somete a distintas temperaturas del reactor. En la Figura 11.a. se aprecia la gráfica de descomposición de celulosa cuando la temperatura fue de 300°C o 573K. Lo más significativo de esta figura es el tiempo que toma a la partícula estabilizar sus productos. A pesar de que la cantidad de LVG es considerablemente elevada, no es recomendable que el tiempo de residencia sea tan alto en un lecho fluidizado ya que su objetivo es descomponer la biomasa rápidamente y los tiempos de residencia elevados provocarían la descomposición de LVG en su fase gaseosa. Cuando se estudió la partícula a una temperatura de 400°C (673K), Figura 11.b., se obtuvo

un porcentaje en peso de LVG mayor al 80%, sin embargo, el tiempo de residencia sigue siendo mayor que cuando la temperatura es de 500°C. La Figura 11.c. corresponde a la descomposición de celulosa a una temperatura de 500°C donde el rendimiento de LVG es levemente mayor al 60wt%. Por último, en la Figura 11.d., se muestra la obtención de productos por descomposición de celulosa a una temperatura de 600°C (873K). Si bien en este caso el tiempo de aparición de todos los productos es menor que en cualquier otro estudio, el porcentaje en peso de levoglucosan es el menor de todos y no llega a ser ni 50wt%.



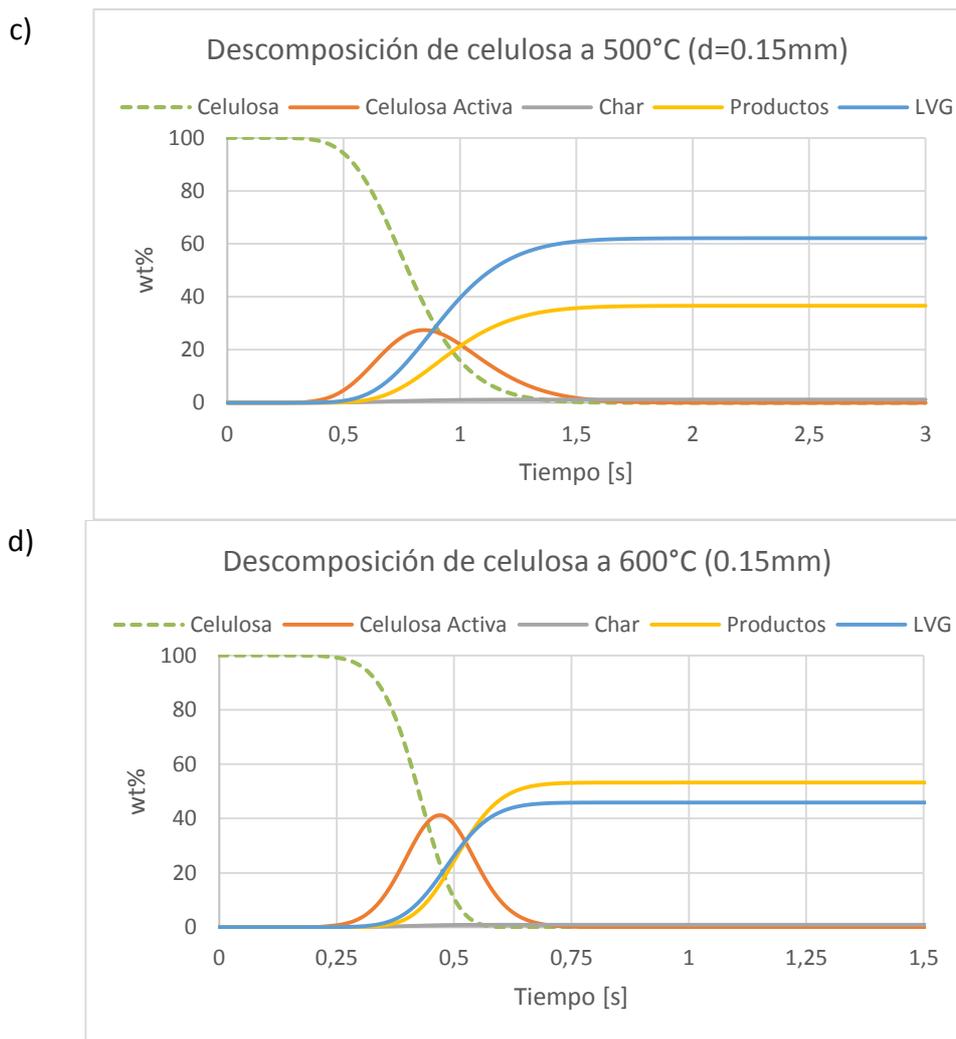


Figura 11. Descomposición de una partícula de celulosa con diámetro 0.15mm a distintas temperaturas del reactor. a) T=573K (300°C). b) T=673K (400°C). c) T=773K (500°C). d) T=873K (600°C).

a) A una temperatura de 573K hay un alto rendimiento de levoglucosan pero con un tiempo de estabilización de 20000s o 5 horas 30 minutos. **b)** A una temperatura de 673K hay un alto rendimiento de levoglucosan cuando existe un tiempo de residencia de la partícula de 60s. **c)** A una temperatura de 773K el rendimiento de LVG a es el esperado de 60wt%, las reacciones se estabilizan alrededor de los 2s. **d)** A una temperatura de 873K hay un menor rendimiento de LVG al esperado con una estabilización de reacciones a los 0.75s.

Para comparar de mejor manera los resultados para cada temperatura estudiada, se realizó una gráfica de barras presentada en la Figura 12. Se observa el porcentaje en peso final para dos productos principalmente: levoglucosan y char. Esta figura resume lo anteriormente mencionado sobre la cantidad de levoglucosan formado para cada caso. Por otro lado, se evidencia que a temperaturas menores existe mayor formación de biochar debido al tiempo que pasa la partícula sometida a las distintas temperaturas.

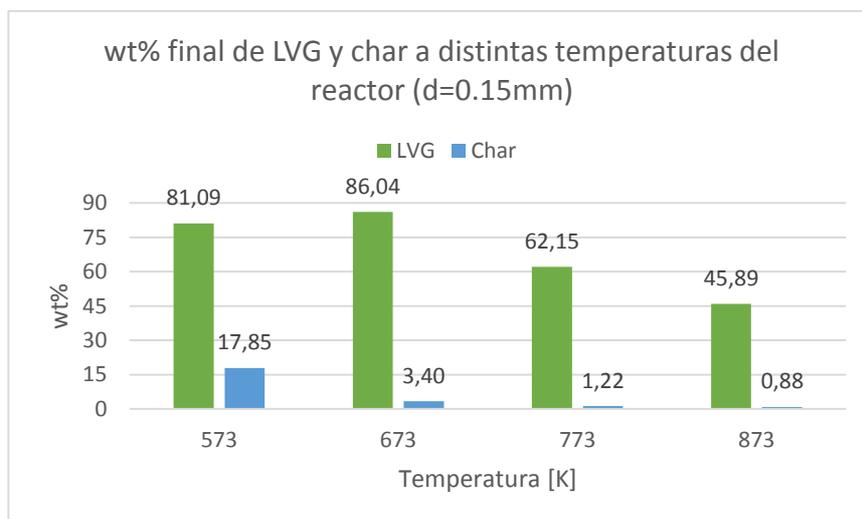


Figura 12. Comparación de wt% final de LVG y Char con un diámetro de partícula de 0.15mm a distintas temperaturas del reactor.

A menor temperatura hay un mayor rendimiento de LVG, además se observa un pico de producción en los 400°C (673K) el cual se da por la cinética química. En el caso del biochar, a mayor temperatura, menor concentración se obtiene.

Una vez realizados los dos casos de modelo de partícula única, es decir, diámetro variable con temperatura constante, y temperatura variable con diámetro constante; y de estudiar cada resultado obtenido se confirma que el diámetro de partícula de celulosa a utilizar en el reactor es de 0.15mm, y que la temperatura adecuada del reactor es de 500°C

ya que para estos parámetros la tasa de calentamiento es alta que es lo que se espera en un reactor de lecho fluidizado y el rendimiento de levoglucosan es del 60wt%.

Adicionalmente, se estudió la degradación de levoglucosan en los dos casos más críticos analizados anteriormente, es decir, cuando el rendimiento de la reacción fue el mayor tanto para el diámetro de partícula variable como para la temperatura variable. Para esto se consideró una energía de activación de $110[\text{kJ}/\text{mol}]$ y un factor preexponencial de $4.50 \times 10^6[1/\text{s}]$ (Proano-Aviles, 2017) pertenecientes al modelo de Font. Los dos casos críticos fueron el tamaño de partícula de 1mm a 500°C y temperatura de 400°C con un diámetro de 0.15mm. En la Figura 13, se muestra el rendimiento "ideal" de levoglucosan de casi 80wt% y el rendimiento del compuesto cuando se añade un término de degradación del mismo, el cual alcanza un pico de aproximadamente 65wt% alrededor de los 15s de reacción, pero inmediatamente comienza a degradarse sin estabilizarse a ningún porcentaje en peso por lo que mientras más tiempo de residencia exista, menor será la concentración obtenida. Por otro lado, la Figura 14 compara la concentración de LVG cuando una partícula de diámetro 0.15mm es rodeada por un gas a 400°C . En esta figura se observa que el LVG sin degradación se acerca al 90wt%, pero al añadirse la degradación del compuesto, el LVG tiene un pico ligeramente mayor a 60wt% pasados los 20s y de igual forma empieza a disminuir su concentración con el paso del tiempo, pero a menor velocidad que en el anterior caso.

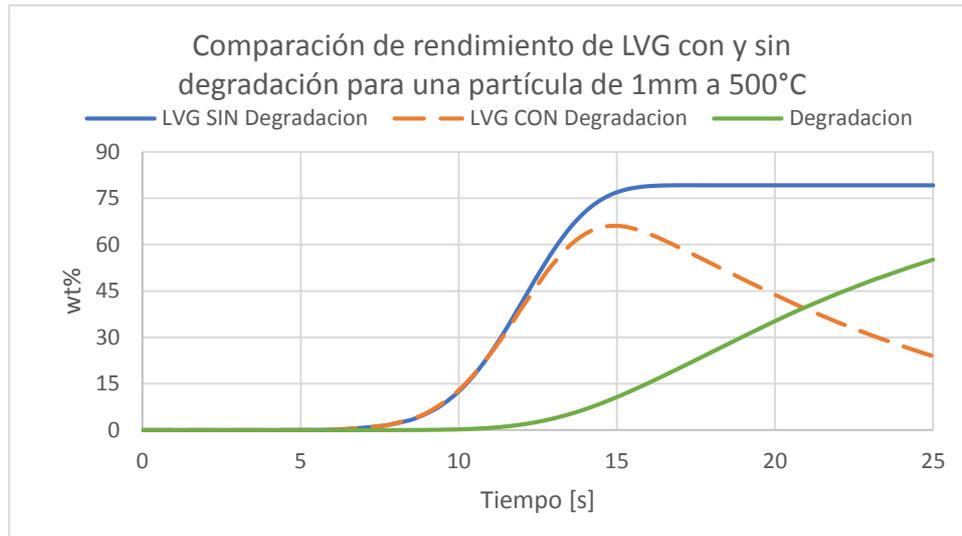


Figura 13. Comparación de rendimiento de LVG con y sin degradación para una partícula de 1mm a 500°C.

El término de degradación del LVG influye en la cinética química ya que la concentración no llega a ser tan alta, el pico de rendimiento de LVG con degradación es de 65wt% alrededor de los 15s y empieza a disminuirse con el paso del tiempo.

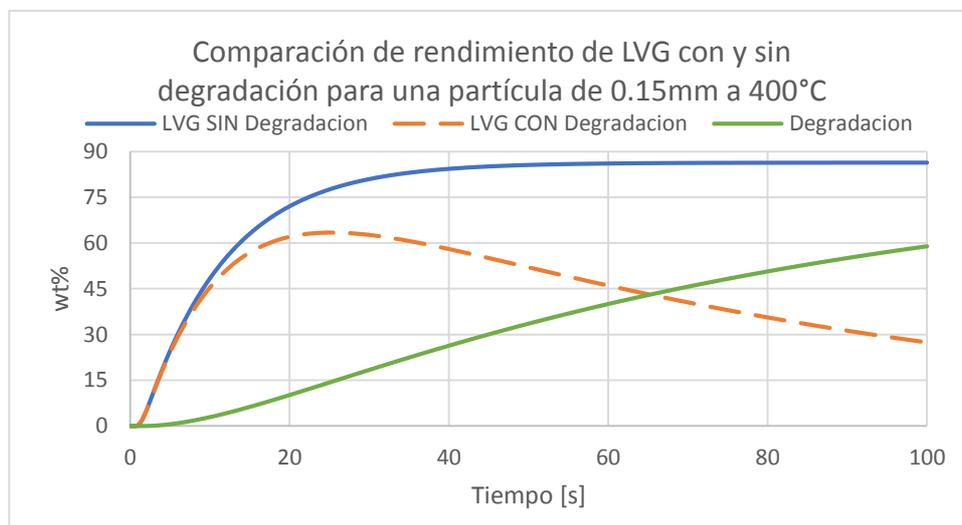


Figura 14. Comparación de rendimiento de LVG con y sin degradación para una partícula de 0.15mm a 400°C.

El término de degradación del LVG influye en la cinética química ya que la concentración no llega a ser tan alta, el pico de rendimiento de LVG con degradación es de 63wt% alrededor de los 25s y empieza a disminuirse con el paso del tiempo.

CFD Reactor de Lecho Fluidizado

La simulación del reactor de lecho fluidizado se realizó con los datos de las Tablas 5 y 6, y con el diámetro de partícula determinado mediante el SPM. Se generaron dos estudios: uno en estado transitorio y otro en estado estable, lo cual permitió reducir el tiempo de simulación para obtener resultados.

1. Estudio Transitorio

El estudio en estado transitorio de la simulación del reactor de lecho fluidizado se realizó por un periodo de 60s y permitió analizar la tasa de calentamiento de las partículas de celulosa que se inyectan al reactor al igual que la evolución de concentraciones dentro del mismo.

Para comparar con los resultados obtenidos en el modelo de partícula única para la tasa de calentamiento, se tomaron aleatoriamente cinco distintos puntos del lecho fluidizado y se obtuvieron las gráficas (Figura 15) de temperatura para la celulosa ubicadas en los mismos. En la Figura 15 se observa cómo evoluciona la temperatura del sistema de partículas ubicadas en estos puntos. se observa cómo evoluciona la temperatura del sistema de partículas ubicadas en estos puntos.

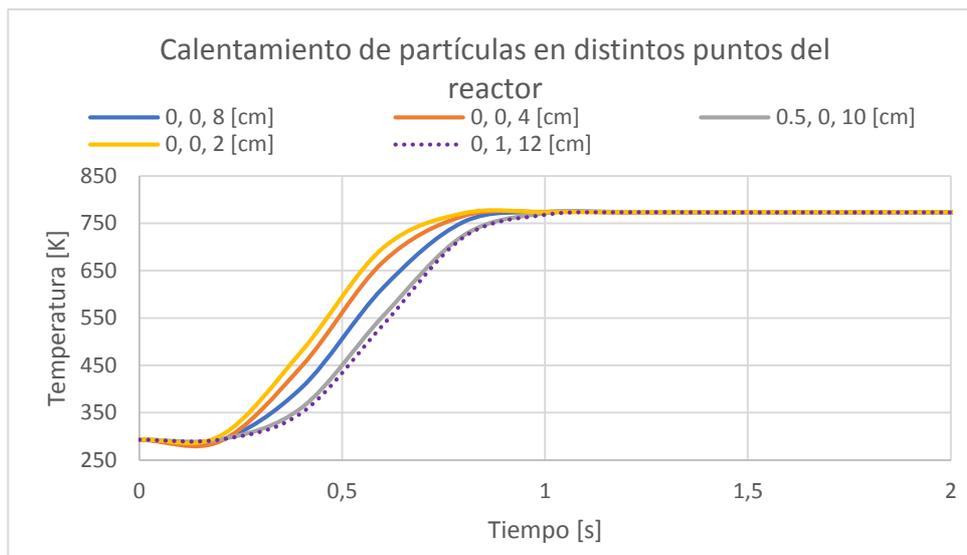


Figura 15. Calentamiento de partículas de celulosa en distintos puntos del reactor.

A los 5 puntos, tomados aleatoriamente, les toma alrededor de 1 segundo alcanzar la temperatura deseada de 773K (500°C).

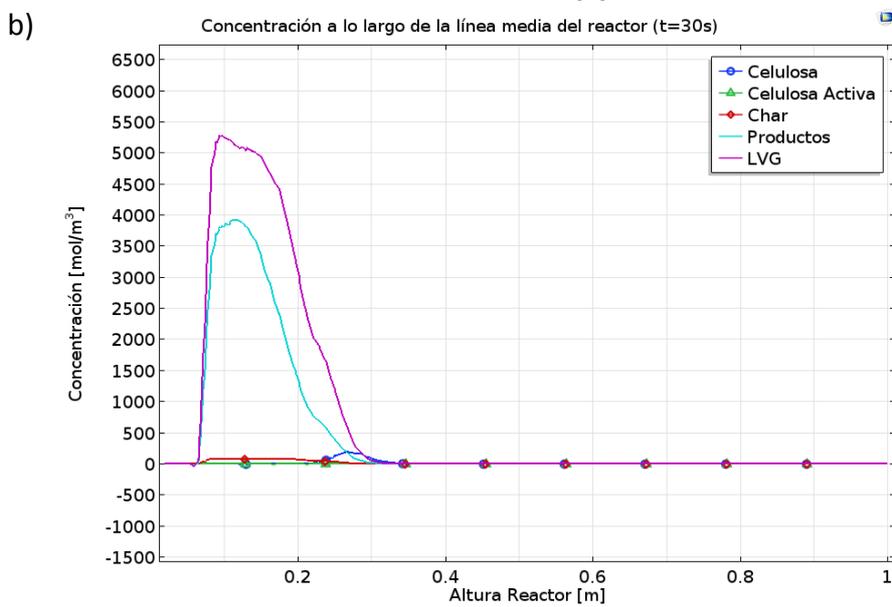
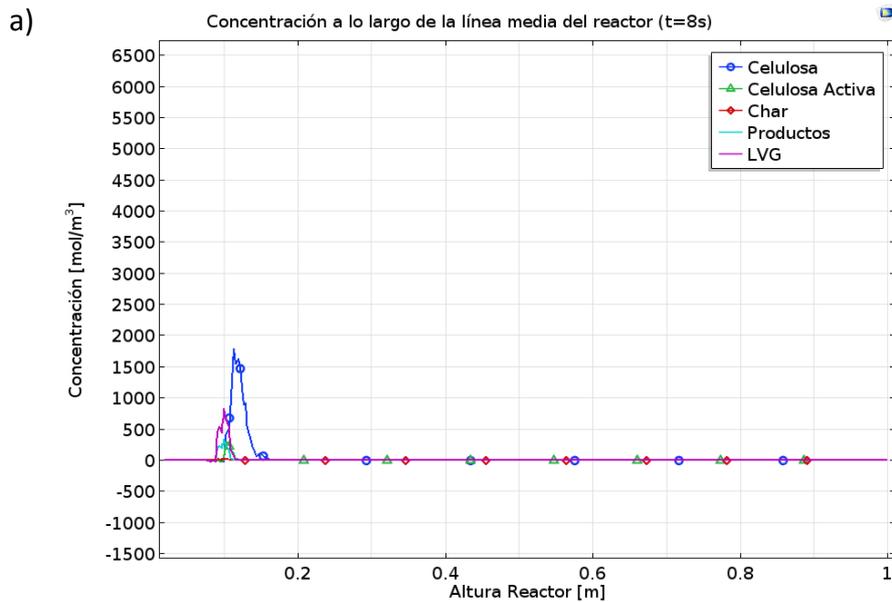
Mediante la Figura 15, se calculó la tasa de calentamiento para estos puntos y se obtuvo un promedio, mostrado en la Tabla 8.

Tabla 8. Tasa de calentamiento promedio

No.	x [cm]	y [cm]	z [cm]	HR [K/s]
1	0	0	8	954.37
2	0	0	4	1011.64
3	0.5	0	10	904.76
4	0	0	2	1159.33
5	0	1	12	888.19
Promedio				983.66

Para estudiar la descomposición de celulosa en el reactor se tomaron distintos datos: a lo largo de la línea media del reactor, a lo largo de la cama de reacción, y en distintos puntos aleatorios del mismo.

Para observar la evolución de especies en el reactor, se trazó una línea a lo largo de la mitad de éste. En la Figura 16.a., se muestra la concentración de todas las especies (celulosa, celulosa activa, char, productos y LVG) a lo largo de la línea media de reactor luego de 8s de simulación. La concentración de celulosa es la mayor por debajo de la línea de ingreso de celulosa, aunque no es equivalente al 100% de concentración que ingresa por el sistema de alimentación; las otras especies presentes al momento de este estudio son celulosa activa, char, y los otros productos provenientes de la descomposición de celulosa. En el caso del levoglucosan, su concentración es nula en todos los puntos de la línea media. En la Figura 16.b., se tiene la concentración de las especies a los 30s de simulación; se observa un pico de concentración de levoglucosan aproximadamente a los 10cm de altura, 2cm por debajo de la línea de alimentación de biomasa, sin embargo, esta concentración no es constante a lo largo del reactor y es cero a una altura de 30cm por lo que no se ha alcanzado el estado estable. Al realizar el estudio 30s después, es decir, a los 60s, se observa que existe mayor concentración de LVG a lo largo del reactor desde los 10cm hasta los 60cm de altura, esto se observa en la Figura 16.c.. Estos resultados dan a entrever que tanto la celulosa como la celulosa activa se descomponen a mayor tasa en el punto de alimentación, el cual no es atravesado por la línea media analizada en estos casos.



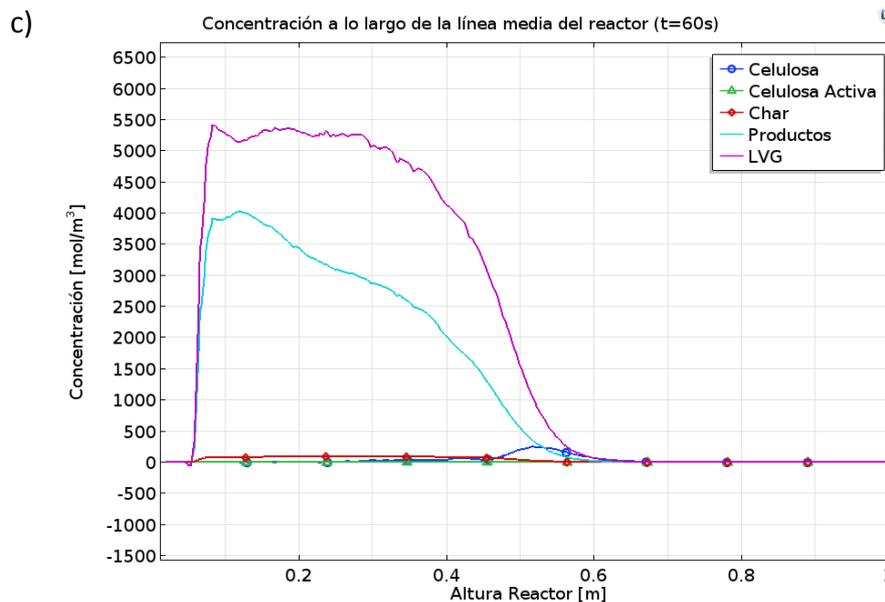


Figura 16. Concentración de especies a lo largo de la línea media del reactor luego de 8s de iniciada la simulación. a) Concentración en t=8s. b) Concentración en t=30s. c) Concentración en t=60s.

a) Mayor concentración de celulosa. b) Pico de concentración de LVG por debajo de la línea de alimentación de celulosa, no existe estabilización de concentración. c) Mayor concentración de LVG en el reactor hasta una altura de 60cm.

Para observar en qué parte del reactor existía mayor concentración de celulosa se trazó una línea transversal a dos distintas alturas como se observa en la Figura 17. En la Figura 18 a y b se muestra la concentración de especies en la línea transversal a una altura de 10cm en 30 y 60s respectivamente. Tanto en la Figura 18.a. como 18.b. la concentración de celulosa y celulosa activa es mayor en el extremo derecho del reactor, extremo donde se encuentra la alimentación de celulosa. En el caso del char, al ser el compuesto con menor concentración debido a la cinética química, es constante a lo largo de la línea transversal

estudiada. Para el levoglucosan y los gases obtenidos de la descomposición de celulosa activa hay mayor concentración desde el punto medio hasta el punto del extremo derecho.

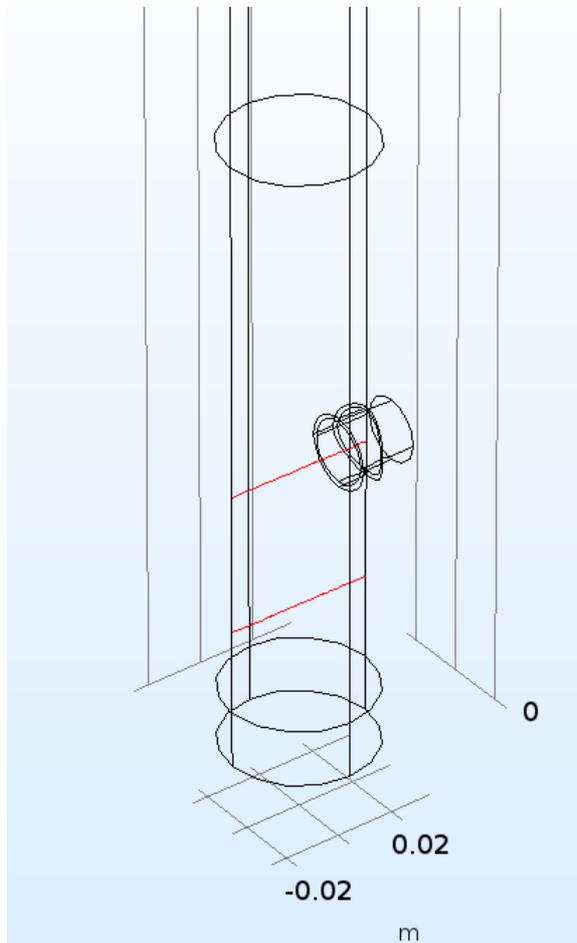


Figura 17. Líneas transversales trazadas en el reactor a una altura de 5cm y 10cm respectivamente

En las Figura 19 a y b, se observa la concentración de especies en una línea transversal a una altura de 20cm. La concentración máxima de celulosa en el extremo derecho es menor a la mostrada en las Figura 19 a y b, sin embargo, el valor máximo sigue siendo en este extremo y nula en casi todos los puntos de la línea. La evolución de concentración de LVG en 30s (Figura 19.a.) y 60s (Figura 19.b.) muestra que el compuesto se

produce mayormente al lado derecho del reactor, pero aumenta su concentración gradualmente en la parte izquierda del mismo al transcurrir más tiempo de estudio. A partir de las Figuras 18 y 19 se tiene que la celulosa se descompone a mayor tasa cerca del punto de alimentación en el extremo derecho, al igual que la celulosa activa.

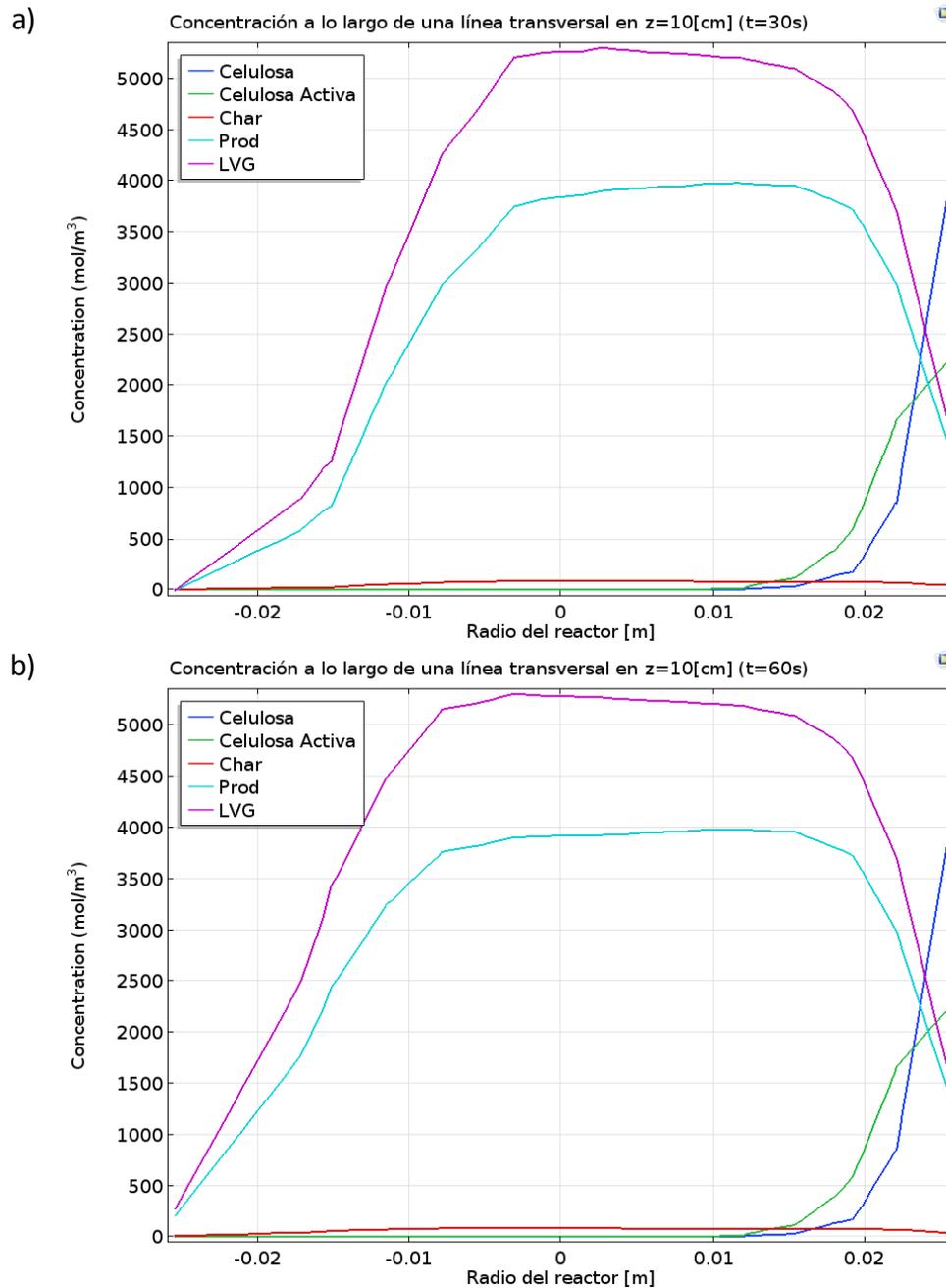
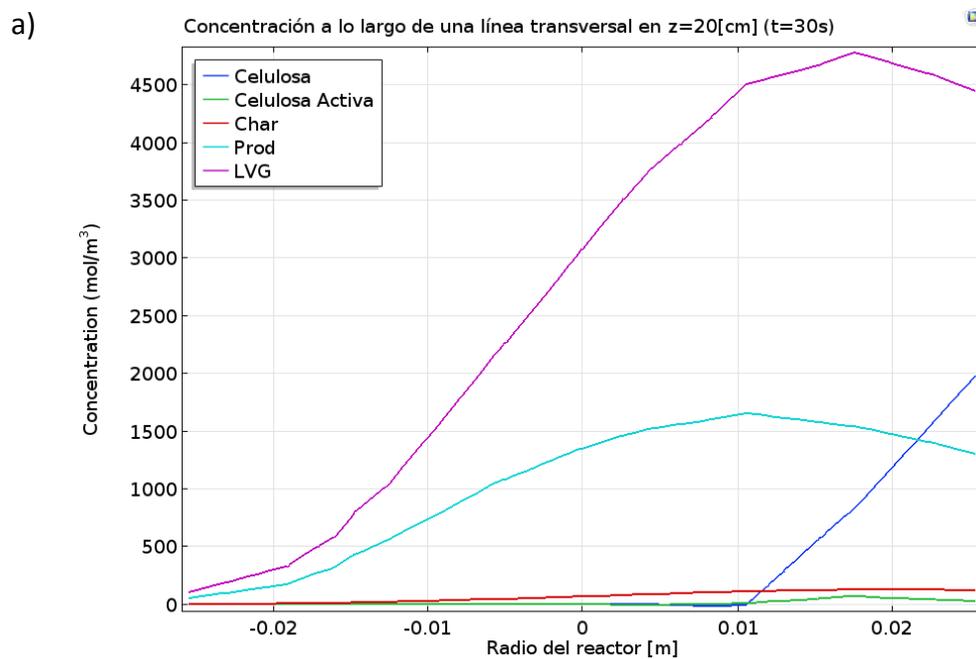


Figura 18. Concentración de especies a lo largo de una línea transversal en la cama de reacción a una altura de 10[cm]. a) Concentración en $t=30s$. b) Concentración en $t=60s$. Pico de concentración de celulosa en el extremo derecho del reactor. LVG y productos de descomposición de celulosa activa, presentes en mayor concentración a lo largo de la línea transversal, pero en el extremo izquierdo la concentración es casi nula. Se infiere que la celulosa se descompone mayormente al ingresar al reactor.



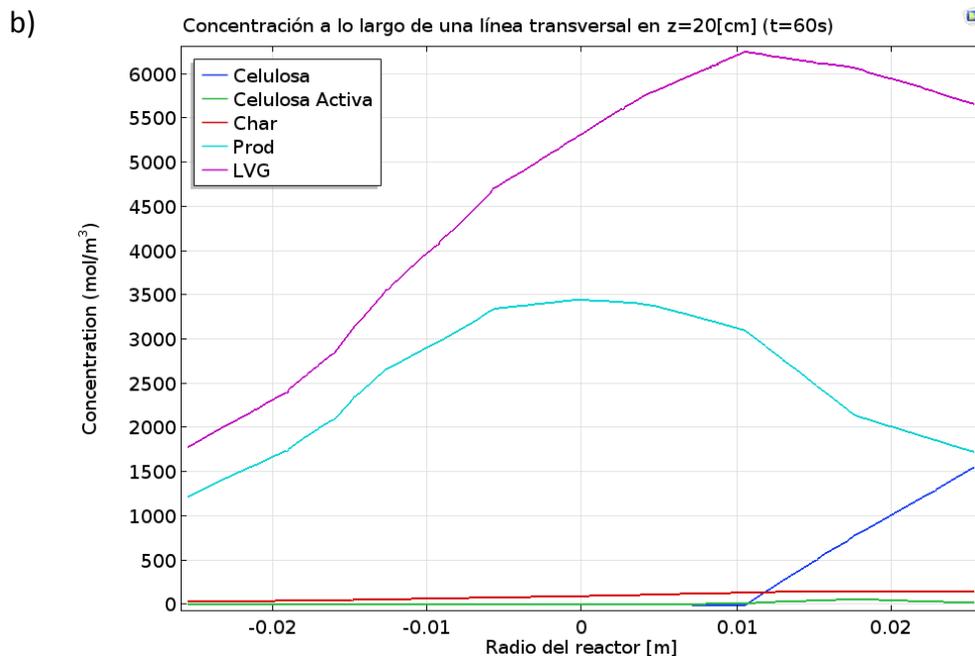
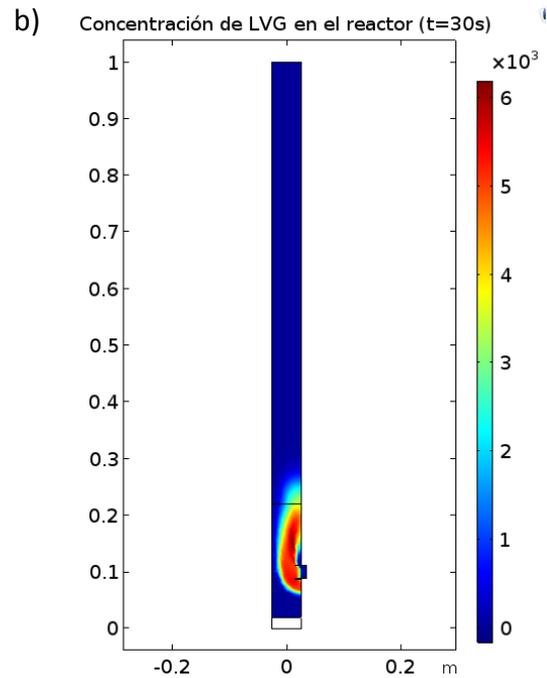
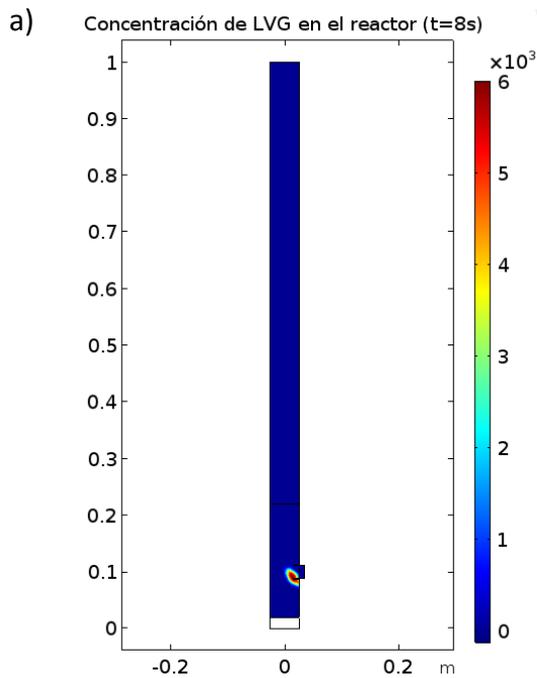


Figura 19. Concentración de especies a lo largo de una línea media transversal en la cama de reacción a una altura de 20[cm]. a) Concentración en t=30s. b) Concentración en t=60s.

Pico de concentración de celulosa en el extremo derecho del reactor. LVG y productos de descomposición de celulosa activa, presentes en mayor concentración hacia la derecha de la línea transversal. Se infiere que la celulosa se descompone mayormente al ingresar al reactor y los compuestos van subiendo lentamente por el reactor.

Para complementar lo observado en las Figuras 16, 18 y 19, se realizó un gráfico de superficie del plano medio del reactor a distintos tiempos los cuales se muestran en la Figura 20, todos basados en la concentración de levoglucosan. La Figura 20.a. muestra la concentración de LVG a los 8s, se observa que la cantidad de compuesto es mínima y concentrada sobre una sección debajo de la alimentación de celulosa. En la Figura 20.b. el plano medio presenta la concentración del compuesto a los 30s del estudio en estado transitorio, existe mayor cantidad de compuesto alrededor de la entrada de celulosa, sin

embargo, se observa que la concentración es negativa en todo el extremo izquierdo del plano. Por último, se graficó la concentración de levoglucosan al final del estado transitorio, es decir, a los 60s, se observa claramente que esta especie está en mayor concentración en el extremo derecho del reactor, además ha alcanzado una altura mayor que en la Figuras 20 a y b.



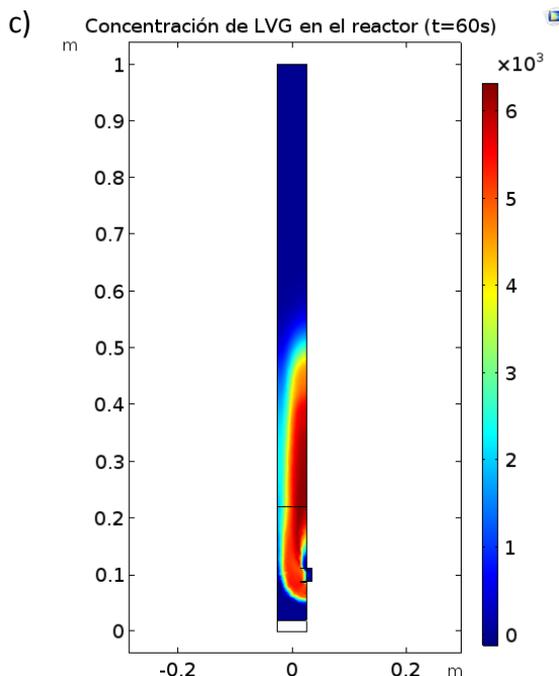


Figura 20. Evolución de LVG en el plano medio del reactor. a) Concentración de LVG en t=8s.

b) Concentración de LVG en t=30s. c) Concentración de LVG en t=60s.

A mayor tiempo de estudio, más concentración de LVG existe en el reactor, sin embargo, en los tres casos se observa que la concentración es mayor hacia el extremo derecho del reactor. Además, el compuesto sube lentamente por el reactor aumentando así su concentración.

Por último, a partir del estudio en estado transitorio, se calculó la concentración de especies en 5 puntos de la cama de reacción una vez concluidos los 60s de simulación y se obtuvo la concentración promedio de estas. La Figura 21 muestra el valor promedio para las especies estudiadas. El LVG es el compuesto presente en mayor cantidad con un porcentaje de 56.58wt%, el cual no llega a ser el esperado en este estudio, no obstante, se sabe que, al momento de concluir el estudio en estado transitorio, la celulosa sigue ingresando al reactor y ésta no se ha descompuesto totalmente.

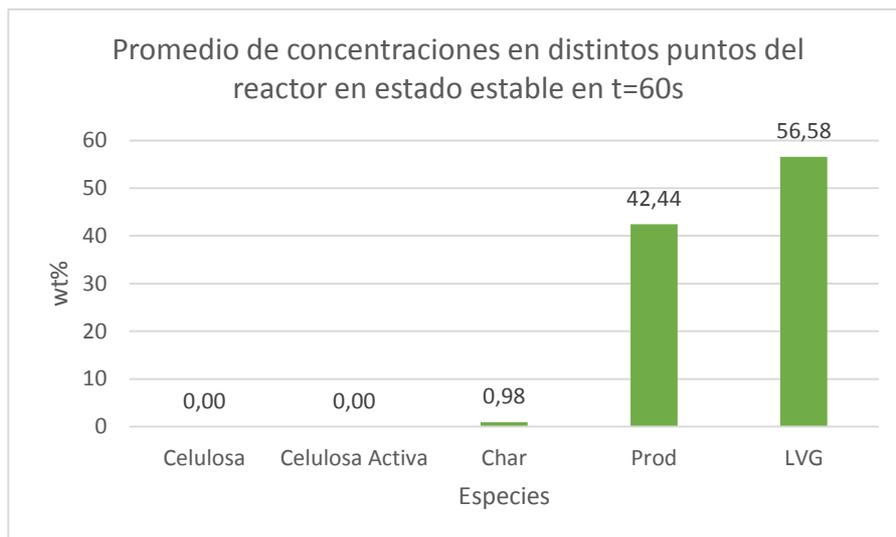


Figura 21. Concentración promedio de celulosa, celulosa active, char, productos de descomposición de celulosa, y levoglucosan una vez culminado el estudio en estado transitorio (t=60s).

2. Estudio estado estable

El estudio en estado estable del reactor es un complemento al estado transitorio. Este estudio permite obtener resultados cuando todo el sistema se ha estabilizado y por lo tanto la concentración de las especies no varía de un tiempo a otro. Se realizó el estudio en estado estable debido a que el estudio en estado transitorio requiere de un alto tiempo de procesamiento para obtener los resultados.

El principal objetivo del estudio en estado estable es obtener la concentración final de celulosa activa, char, otros productos y LVG, dentro del reactor cuando toda la celulosa se ha descompuesto, para esto, se analizaron los mismos puntos al final del estudio en estado estable y se graficó la concentración de las especies mostradas en la Figura 21. La concentración de LVG en este caso es la esperada en este estudio, y ha aumentado en comparación con la obtenida una vez realizado el estudio transitorio (Figura 21).

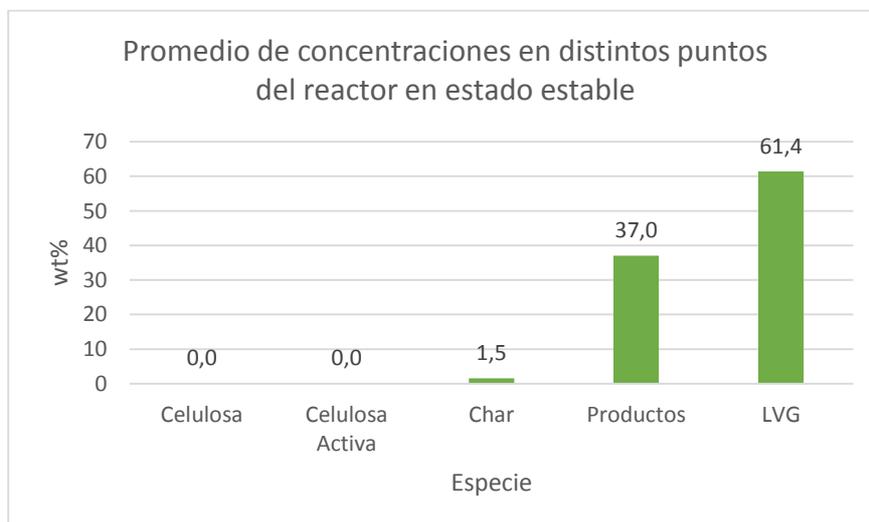


Figura 22. Concentración promedio de celulosa, celulosa activa, char, productos de descomposición de celulosa, y levoglucosan una vez culminado el estudio en estado estable.

Comparación de resultados entre modelo de partícula única y simulación CFD del reactor

Para comparar los resultados obtenidos de los dos estudios realizados, modelo de partícula única (SPM) y simulación CFD del reactor de lecho fluidizado (CFD), es importante diferenciar los parámetros utilizados para cada estudio debido a que estos influyen en la solución obtenida. En la Tabla 10, se muestran los parámetros más importantes utilizados en cada estudio. En el modelo de partícula única era necesario analizar la descomposición de celulosa y la tasa de calentamiento a lo largo del radio de la partícula, por lo que se lo realizó en 1D; adicionalmente el mallado utilizado fue uno fino ya que el tiempo de análisis no tenía mayor variación entre un mallado fino y uno normal. Por otro lado, para resolver el modelo se utilizó el solucionador (“solver”) directo MUMPS para la tolerancia al error se dejó el valor predeterminado del programa que era de 0.1, de igual forma, el paso de tiempo fue el predeterminado de 0.1s. En el caso de la simulación CFD del reactor, se la realizó en 3D para tener una mejor solución de los módulos utilizados y observar de mejor manera la evolución del sistema; el mallado utilizado fue un mallado normal, en comparación con un mallado grueso, éste daba mejores resultados en lo que respecta a las concentraciones de especies, pero frente a un mallado fino los resultados tenían error a pesar del tiempo de estudio era menor que fue el factor influyente para seleccionar este mallado. Al utilizarse distintos módulos, el programa automáticamente define tres solucionadores, dos directos (MUMPS y PARDISO) y uno iterativo (GMRES), para una geometría relativamente grande, como es el caso del reactor, es mejor utilizar un solucionador iterativo que reduzca la memoria utilizada. Para disminuir el tiempo de procesamiento se tuvo que aumentar la tolerancia al error a 1 junto con el paso de tiempo que fue de 1 segundo.

Tabla 9. Comparación de parámetros utilizados para el modelo de partícula única y la simulación CFD del reactor de lecho fluidizado

Parámetro	SPM	CFD
Dimensión	1	3
Mallado	Fino	Normal
Solucionador	Directo (MUMPS)	Directo (MUMPS y PARDISO) Iterativo (GMRES)
Tolerancia	0.1	1
Paso de tiempo [1/s]	0.1	1

Los resultados del modelo de partícula única son considerados ideales, tanto para la descomposición de celulosa y producción de levoglucosan, como para la tasa de calentamiento; los resultados de este estudio son comparados con los de la simulación CFD. En la Tabla 11, se muestran los resultados de ambos estudios. En lo que respecta a la tasa de calentamiento, para el modelo CFD se tomó el valor más alto para una partícula de la Tabla 8 equivalente a 1159.33[K/s], en el caso del CFD la tasa de calentamiento obtenida fue de 1209[K/s], por lo que la variación entre el modelo de partícula única y la simulación CFD fue de 4.11%. Para el rendimiento de LVG se tomaron los valores tanto para el estado transitorio como para el estado estable que fueron 56.58% y 61.40% respectivamente; el rendimiento de LVG para el SPM fue de 62.15%, por lo que el porcentaje de variación entre el SPM y el CFD en estado transitorio fue de 9.01%, y entre el SPM y el CFD en estado estable 1.21%. Se esperaría que los resultados para los dos estudios fuesen los mismos, sin embargo, los parámetros utilizados en ambos casos influyeron en los resultados obtenidos,

además, en el caso de la simulación CFD se tenía una geometría completa en conjunto con el estudio de un sistema de partículas de celulosa.

Tabla 10. Comparación de resultados entre el modelo de partícula única y la simulación CFD del reactor

Resultado	SPM	CFD Transitorio	CFD Estable
Tasa de calentamiento [K/S]	1209	1159.33	-
Rendimiento LVG [%]	62.15	56.58	61.4

CONCLUSIONES

La simulación de un reactor de lecho fluidizado para la pirólisis de biomasa realizada a lo largo de este estudio permitió estudiar los fenómenos de descomposición de celulosa que no se pueden analizar experimentalmente debido a la dificultad que presenta colocar sensores dentro del reactor. El presente estudio constó de dos partes: modelo de partícula única y simulación CFD, las cuales se complementan entre sí y permitieron obtener los resultados esperados.

El modelo de partícula única fue una aproximación de los resultados que debieron obtenerse en la simulación CFD del reactor. A partir de este modelo se determinó que la partícula ideal a utilizar en el reactor debía tener un diámetro de 0.15mm ya que tenía la tasa de calentamiento más alta, lo cual concordaba con los principios de un reactor de lecho fluidizado. Además, se concluyó que el porcentaje en peso de levoglucosan para esta partícula sometida a una temperatura de 500°C estaba alrededor de 60wt%, el cual debía ser el valor esperado de acuerdo con distintos artículos científicos estudiados, en los cuales se observa que a pesar de que el rendimiento teórico del LVG en la descomposición de celulosa debería ser 100wt%, el rendimiento real es menor al 70%.

Con los resultados obtenidos en el modelo de partícula única, se realizó la simulación del reactor de lecho fluidizado, y se dividió este estudio en dos sub-estudios. El primer estudio consistió en el análisis en estado transitorio del reactor a partir del cual se obtuvo la tasa de calentamiento promedio de las partículas y se obtuvo un valor de 1087.73K/s, con un porcentaje de error del 10% con respecto a la tasa de calentamiento obtenida en el SPM.

Mediante el análisis CFD del reactor, se observó la evolución de los compuestos cuando estos ingresan al reactor de lecho fluidizado. Utilizando los parámetros determinados en el modelo de partícula única se obtuvo que el rendimiento de levoglucosan en un reactor con las características de 1m de alto y 5cm de diámetro era de 60wt% aproximadamente, que era el rendimiento esperado en este proyecto. Los resultados obtenidos en este estudio posteriormente serán comprobados experimentalmente con el reactor escala de laboratorio construido para la carrera de Ingeniería Mecánica en la Universidad San Francisco de Quito.

Este proyecto permitió entender los fenómenos que suceden dentro de un reactor de lecho fluidizado para la descomposición de biomasa, como las tasas de calentamientos de ésta además de su descomposición una vez que entra en contacto con las partículas sólidas. Un reactor de lecho fluidizado permite la descomposición rápida de celulosa, para obtener el mayor rendimiento posible de los compuestos los cuales posteriormente son utilizados en distintas industrias además de ser utilizados como sustitutos de las energías no renovables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bertau, M. et al. (s.f.), Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, DOI: 10.1007/978-3-642-39709-7_2.
- Bidabadi, M., Moghaddam, M. R., Mostafavi, S. A., Dizaji, F. F., & Dizaji, H. B. (2015). An analytical model for pyrolysis of a single biomass particle. *J. Cent. South Univ*, 22, 350–359. <https://doi.org/10.1007/s11771-015-2529-3>
- Boateng, A. A., Daugaard, D. E., Goldberg, N. M., & Hicks, K. B. (2007). Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(7), 1891–1897. <https://doi.org/10.1021/ie0614529>
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Castro, M. (2011). *Hacia una matriz energética diversificada en Ecuador. CEDA Centro Ecuatoriano de desarrollo Ambiental*. Retrieved from <http://biblioteca.olade.org/opac-tmpl/Documentos/cg00344.pdf>
- Choi, H. S., & Meier, D. (2012). The characteristics of gas–solid flow and wall heat transfer in a fluidized bed reactor. *Heat and Mass Transfer*, 48(9), 1513–1524. <https://doi.org/10.1007/s00231-012-0997-7>
- Di Blasi, C. (1996). Kinetic and Heat Transfer Control in the Slow and Flash Pyrolysis of Solids Kinetic and Heat Transfer Control in the Slow and Flash Pyrolysis. *Society*, 35(January), 37–46. <https://doi.org/10.1021/ie950243d>
- Escudero, D. (2010). *Bed height and material density effects on fluidized bed hydrodynamics*. Iowa State University.
- Ismail, T. M., Abd El-Salam, M., Monteiro, E., & Rouboa, A. (2016). Eulerian - Eulerian CFD model on fluidized bed gasifier using coffee husks as fuel. *Applied Thermal Engineering*, 106, 1391–1402. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.102>
- Karimi, V., Karami, E., & Keshavarz, M. (2018). Climate change and agriculture: Impacts and adaptive responses in Iran. *Journal of Integrative Agriculture*, 17(1), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61794-5](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61794-5)
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Papadakis, K., Gu, S., & Bridgwater, A. V. (2009). CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors: Modelling the impact of biomass shrinkage. *Chemical Engineering Journal*, 149(1–3), 417–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.036>

- Proano-Aviles, J. (2017). *What limits the yield of levoglucosan during fast pyrolysis of cellulose?* Iowa State University. Retrieved from <http://lib.dr.iastate.edu/etd>
- Rabinovich, O. S., Borodulya, V. A., Vinogradov, L. M., & Korban, V. V. (2010). Fast pyrolysis of an ensemble of biomass particles in a fluidized bed. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 83(4), 742–752. <https://doi.org/10.1007/s10891-010-0393-4>
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., & Sommariva, S. (2008). Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy and Fuels*, 22(6), 4292–4300. <https://doi.org/10.1021/ef800551t>
- Sakatani, N., & Ogawa, K. (2012). Thermal Conductivity of Glass Beads As a Model Material of Regolith. *Lunar and Planetary ...*, 3–4. <https://doi.org/10.1007/s00404-008-0820-3>
- Wu, Y., Liu, D., Ma, J., & Chen, X. (2018). Effects of gas-solid drag model on Eulerian-Eulerian CFD simulation of coal combustion in a circulating fluidized bed. *Powder Technology*, 324, 48–61. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.013>
- Xiong, Q., & Kong, S. C. (2014). Modeling effects of interphase transport coefficients on biomass pyrolysis in fluidized beds. *Powder Technology*, 262, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.062>
- Xiong, Q., Zhang, J., Xu, F., Wiggins, G., & Stuart Daw, C. (2016). Coupling DAEM and CFD for simulating biomass fast pyrolysis in fluidized beds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.015>
- Xue, Q., Heindel, T. J., & Fox, R. O. (2011). A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 66(11), 2440–2452. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.010>