



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación del proceso de torrefacción de tusa y fibra de palma africana (*Elaeis guineensis*)

Gabriel Fernando Talero Rojas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C., Colombia
2018

Evaluación del proceso de torrefacción de tusa y fibra de palma africana (*Elaeis guineensis*)

Gabriel Fernando Talero Rojas

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería - Ingeniería Mecánica

Directora:

Dr.-Ing. Sonia Lucia Rincón Prat

Codirector:

Dr.-Ing. Alexander Gómez Mejía

Línea de Investigación:

Tratamientos termoquímicos de biomasa - Torrefacción

Grupo de Investigación:

Biomasa y Optimización Térmica de Procesos - BIOT

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C., Colombia
2018

Tesis aprobada por la Facultad de Ingeniería en cumplimiento de los requisitos exigidos para otorgar el título de **Magíster en Ingeniería - Ingeniería Mecánica**

Dr.-Ing. Sonia Lucia Rincón Prat
Directora

Dr.-Ing. Alexander Gómez Mejía
Co-director

Dr. Guillermo San Miguel
Jurado

Dr. Farid Chejne Janna
Jurado

Dedicado a mis padres. Sin ellos, en un sentido absoluto, llegar a este punto no hubiera sido posible.

“El saber es el único espacio de libertad del ser”.

Michel Foucault

Agradecimientos

El autor agradece el acompañamiento y el apoyo brindado al Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos – BIOT de la Universidad Nacional de Colombia. También se resalta todo el apoyo técnico y ejecutivo a los diferentes laboratorios tanto de la Universidad Nacional de Colombia como las demás instituciones que apoyaron la labor investigativa, particularmente al Laboratorio de Transmisión de Calor y los Laboratorios de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería. Se reconoce el apoyo en el proyecto a la planta de beneficio Unipalma S.A., al suministrar el material de Tusa y Fibra utilizado en la experimentación del proyecto. Finalmente se agradece por el soporte y parte de la financiación del proyecto a la Federación Colombiana de Cultivadores de Palma – Fedepalma, y a Regeneración Ltda., por la participación conjunta en el proyecto.

Resumen

El cultivo de palma africana en Colombia genera cerca de 1,5 millones ton/año de residuos sólidos. Estos residuos pueden aprovecharse para producción energética pero sus características en estado virgen no son óptimas para este uso. Mediante tecnologías como la torrefacción es posible mejorar sus propiedades para su disposición en combustión o gasificación. Sin embargo, la información específica del proceso para la tusa y fibra es limitada. En el presente trabajo se evalúan los parámetros de operación (temperatura de torrefacción, tiempo de residencia y tasa de calentamiento) de la torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite de variedades colombianas caracterizando el efecto en sus productos. La experimentación se realiza en los montajes termobalanza y retorta. La torrefacción se realiza entre 220 °C y 270 °C, 0 min y 60 min de tiempo de residencia y tasas de calentamiento de 5 K/min a 15 K/min. Los productos son caracterizados evaluando su composición elemental, próxima, estructural y poder calorífico. Se determinan los parámetros cinéticos de la torrefacción y se implementa un modelo numérico para simular la torrefacción en la retorta. Se concluye que es posible realizar torrefacción de tusa y de fibra generando un material torrefacto con un poder calorífico entre 21 MJ/kg y 24 MJ/kg. Se identifica como parámetro más influyente la temperatura de torrefacción.

Palabras clave: Biomasa, torrefacción, palma de aceite, tusa y fibra, rendimiento másico, cinética de reacción, transformación termoquímica.

Abstract

The oil palm crop is a growing market in Colombia that generates almost 1,5 million tons/year of solid waste. These wastes are usable for energy production but their properties are not optimal for this uses. With technologies like torrefaction is possible to upgrade some properties. Nevertheless, detailed information for the torrefaction of EFB and fiber is limited. The present document studies the torrefaction of EFB and Fiber and the effect of the process parameters (torrefaction temperature, residence time and heat rate) on the product's properties. Experimentation is carried out in two set ups: thermobalance and retort. Torrefaction is performed between temperatures 220 °C and 270 °C, residence time from 0 min to 60 min and heat rate from 5 K/min to 15 K/min. Torrefaction products are characterized by ultimate, proximate and lignocellulosic analysis and heating value are determined. A reaction kinetic's model is performed and a numerical modeling is implemented for the simulation of the torrefaction in retort. Results indicates that torrefaction of EFB and Fiber is possible with a high heating value of the torrefied EFB and fiber between 21 MJ/kg and 24 MJ/kg. The most relevant parameter is found as the torrefaction temperature.

Keywords: Biomass, torrefaction, oil palm, empty fruit bunches and fiber, mass yield, reaction kinetics, thermochemical transformation.

Contenido

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Lista de símbolos	xxv
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema	4
2.1. Materias primas: tusa y fibra de palma de aceite	4
2.2. Torrefacción	9
2.2.1. Tecnologías de torrefacción a escala laboratorio	11
2.2.2. Tecnologías de torrefacción a escala industrial	13
2.2.3. Torrefacción de residuos de palma	15
2.3. Metodología de investigación	17
3. Fundamentos teóricos de la torrefacción	20
3.1. Transformación termoquímica de la biomasa durante la torrefacción	21
3.2. Productos de la torrefacción	25
3.3. Parámetros de la torrefacción	26
3.3.1. Parámetros operativos de la torrefacción	26
3.3.2. Propiedades de la biomasa	30
3.4. Balance de masa y energía de la torrefacción	32
3.5. Modelos cinéticos de torrefacción	37
4. Procedimiento experimental	41
4.1. Preparación de materias primas	46
4.2. Pruebas en termobalanza	47
4.2.1. Montaje experimental	47
4.2.2. Procedimiento experimental	50
4.2.3. Manejo de información	51
4.3. Pruebas en retorta	53
4.3.1. Montaje experimental	53
4.3.2. Procedimiento experimental	55
4.3.3. Plan experimental	57

4.3.4.	Manejo de información	57
4.4.	Caracterización de materias primas y productos	58
4.4.1.	Análisis próximo	58
4.4.2.	Análisis elemental	59
4.4.3.	Caracterización estructural material sólido	60
4.4.4.	Contenido de extractivos en biomasa	62
4.4.5.	Poder calorífico superior	62
4.4.6.	Contenido de humedad por titulación de Karl Fischer	64
4.4.7.	Cromatografía de gases de producto gaseoso	65
4.4.8.	Cromatografía de gases de producto líquido	65
4.4.9.	Determinación de compuestos orgánicos menores	66
4.4.10.	Caracterización de cenizas	67
4.4.11.	Distribución de tamaño de partícula material sólido	69
4.4.12.	Densidad a granel material sólido	70
4.4.13.	Densidad energética volumétrica de sólidos	70
4.4.14.	Fracción másica de productos por unidad de masa de biomasa - $x_{b,db,i}$	71
5.	Presentación y análisis de resultados	72
5.1.	Caracterización de materias primas	72
5.1.1.	Caracterización fisicoquímica	74
5.1.2.	Caracterización de cenizas	77
5.2.	Resultados en termobalanza	79
5.2.1.	Análisis de experimento central	79
5.2.2.	Efecto de la temperatura de torrefacción	81
5.2.3.	Efecto del tiempo de residencia	84
5.2.4.	Efecto de la tasa de calentamiento	87
5.3.	Resultados en retorta	91
5.3.1.	Perfiles de temperatura en experimentos retorta	91
5.3.2.	Balance de masa	93
5.3.3.	Caracterización de productos	95
5.3.4.	Balance de energía y entalpía de reacción	112
5.4.	Comparación entre termobalanza y retorta	114
6.	Análisis cinético de la torrefacción	119
6.1.	Modelo cinético y velocidad de reacción	119
6.1.1.	Ecuación de cinética formal de reacción	120
6.1.2.	Modelo cinético de tres pseudo-componentes	121
6.2.	Determinación de parámetros cinéticos	122
6.2.1.	Plan experimental	122
6.2.2.	Resultados de pirolisis de tusa y fibra	123

6.2.3. Cálculo de parámetros cinéticos y manejo experimental	124
6.3. Parámetros cinéticos de pirolisis y torrefacción	129
6.3.1. Parámetros cinéticos de pirolisis	129
6.3.2. Parámetros cinéticos de pirolisis en proceso de torrefacción	135
7. Modelamiento matemático de retorta	143
7.1. Planteamiento matemático del modelo	144
7.1.1. Procesos de transferencia de calor y de masa	145
7.1.2. Ecuaciones de balance	147
7.2. Propiedades físicas y coeficientes de transferencia de calor y de masa	150
7.2.1. Coeficientes de transferencia de calor y de masa	150
7.2.2. Fase sólida	151
7.2.3. Fase gaseosa	152
7.3. Solución del modelo matemático	154
7.3.1. Mallado de retorta y lecho	154
7.3.2. Esquema de solución del modelo	155
7.4. Resultados del modelo	157
7.4.1. Variaciones de temperatura en el lecho	161
7.4.2. Variaciones de rendimiento másico de productos	161
8. Perspectivas	169
9. Conclusiones y recomendaciones	172
9.1. Conclusiones	172
9.2. Recomendaciones	176
A. Anexo: Ficha técnica de palma de aceite de Unipalma S.A.S.	178
B. Anexo: Parámetros de cinética intrínseca en termobalanza.	179
C. Anexo: Curvas de calibración de cromatógrafo Shimadzu GC2010	182
D. Anexo: Control estadístico pruebas termobalanza y registro producción de CO y CO₂ en gases de torrefacción	185
E. Anexo: Control estadístico pruebas en retorta y detalles caracterización de pro- ductos	190
Bibliografía	194

Lista de Figuras

2-1. Partes de la fruta de la palma de aceite <i>Elaeis</i> : a) Vista general de planta de palma con tronco, follaje y racimos de fruta fresca; b) Racimo de fruta fresca con frutos tipo drupa (tusa con frutos); c) Fruto de palma con tres zonas principales: epicarpio, mesocarpio o fibra, endocarpio o cuesco y semilla o almendra.	5
2-2. Variación de masa de producto sólido y su derivada con respecto al tiempo junto con la generación de producto líquido y gaseoso durante la pirolisis de madera de haya [30].	10
2-3. Clasificación de tecnologías de torrefacción a escala industrial en función del tipo de calentamiento [44]. Reactor tipo Auger corresponde una variación de un reactor tubular con tornillo sinfín.	13
2-4. Diagrama de flujo de la metodología de investigación	19
3-1. Esquematización de las bases utilizadas los resultados experimentales: (ad) - Como se determina, (db) - Base seca, (daf) - Base seca libre de ceniza [10]. . .	20
3-2. Evolución de descomposición de biomasa en función de la temperatura en etapas de secado no destructivo, secado destructivo y secado reactivo. Análisis termogravimétrico de celulosa, hemicelulosa, lignina y biomasa con contenidos iguales de componentes estructurales. Modificado de Tumuluru et al. [7]. . .	23
3-3. Microscopia SEM de sección transversal de pino torrefacto en función de la temperatura. Modificado de Peláez [57]. Observaciones: A - superficie interna de pared celular lisa; B - separación ligera entre pared celular y lamela; C - separación acentuada entre pared celular y lamela; D - superficies esféricas sobre pared celular; E - Reducción de la espesor de pared celular; F - colapso leve de estructura celular; G - aglomeración de líquidos de lignina; H - colapso substancial de estructura celular; I - material superficial de pared celular altamente lignificado.	24
3-4. Balance de masa en forma de diagrama de Sankey para la torrefacción de biomasa (elaborado a partir de información presentada en [58] y datos propios).	25
3-5. Secuencia de calentamiento típica durante la torrefacción de biomasa y análisis termogravimétrico de productos sólido, líquido y gaseoso. Temperatura de torrefacción (T_{torr}), el tiempo de residencia (t_{torr}) y la tasa de calentamiento (dT/dt). Modificado de Bergman [34].	27

3-6. Efecto de la temperatura de torrefacción y tiempo de residencia en la torrefacción de leucaena en las fracciones másicas de productos de torrefacción. Torrefacción a 10 K/min con nitrógeno. Modificado fuente de Wannapeera [63].	28
3-7. Efecto de la tasa de calentamiento en el comportamiento de pérdida de masa mediante análisis termogravimétrico. Torrefacción de Pino a 275 °C con tiempo de residencia de 60 minutos con nitrógeno como gas inerte. Modificado de Janssen [62].	29
3-8. Efecto de atmosfera de reacción en productos de torrefacción de cuesco de palma a 250 °C - 30 minutos - 10 K/min [67].	30
3-9. Comportamiento de diferentes biomásas con las mismas condiciones de torrefacción a 250 °C - 60 min - 10 K/min - N ₂ . Modificado de Granados [9].	31
3-10. Efecto del tamaño de partícula en el rendimiento másico, energético y poder calorífico del producto sólido durante la torrefacción de madera de álamo a 250 °C - 60 min - 40 K/min con nitrógeno como gas inerte. Modificado de Basu [75].	32
3-11. Balance de masa evaluando la composición próxima de la biomasa y de los productos de la torrefacción así como componentes mayoritarios de gases y líquidos.	34
3-12. Volumen de control para balance de energía de torrefacción [73].	36
4-1. Protocolo de experimentación durante la investigación desde recolección de materias primas hasta comparación de resultados en montajes experimentales.	41
4-2. Diagrama de experimentación en termobalanza y retorta con factores experimentales a evaluar.	42
4-3. Labores de recolección de residuos de tusa y fibra de palma de aceite en planta de beneficio: a) Zona recolección fibra posterior al prensado, b) zona de recolección de tusa posterior al prensado y picado, c) zona de almacenamiento tusa y fibra en planta de beneficio.	46
4-4. Esquema de montaje de la termobalanza. Numeración: 1) cilindro de nitrógeno, 2 y 3) reguladores de flujo másico de nitrógeno, 4) balanza, 5) tapa superior reactor, 6) reactor de cuarzo, 7) horno circular eléctrico, 8) crisol de cuarzo, 9) termopar tipo K, 10) soporte crisol, 11) intercambiador de calor 1, 12) intercambiador de calor 2, 13) filtros de lana de vidrio, 14) válvula reguladora de caudal, 15) analizador O ₂ , 16) analizador CO y CO ₂ , 18) bomba de diafragma, 19) medidor de flujo volumétrico, 20) controlador de temperatura, 21) balón de vidrio. Modificado de Fernández [85].	48
4-5. Definición de escalas de tiempos de rendimientos másicos en una prueba de torrefacción en termobalanza en función de la rutina de calentamiento (curvas de variación de masa tomadas de experimento T270-10-30-RE).	51

4-6.	Esquema de montaje de retorta: a) montaje general de retorta con componentes principales, Retorta, erlenmeyer, codo en L de vidrio, filtro, tubo en U, tanque con agua sal, baño de agua fría y válvula para control de presión; b) detalle de retorta con tapa, termopares y lecho. Termopar de control - TC, termopar de pared - TP, termopar de centro - TCe y termopar de centro bajo - TCeB.	54
4-7.	Comparación del poder calorífico superior de resultados experimentales con calculados según la Ecuación 3.15, y relación de $HHV_{experimental} / HHV_{calculado}$. V y FC son respectivamente la fracción másica de materia volátil y carbono fijo.	63
5-1.	Aspecto general de tusa y fibra utilizados en la experimentación durante las etapas: virgen (como se recibe); seca y molida (previo a la torrefacción); posterior a la torrefacción en termobalanza (250 °C durante 30 minutos y 10 K/min); y ceniza.	73
5-2.	Distribución de tamaño de partícula de fibra y tusa seca, molida y tamizada entre 0,25 mm y 1 mm.	76
5-3.	Temperaturas de fusión de cenizas de tusa y fibra estimadas a partir de modelo de Holubick [61] y Ecuación 4-39.	78
5-4.	Resultados de experimentos centrales T250-30-10-TB (semi continua) y F250-30-10-TB (punteada) para torrefacción de tusa y fibra en termobalanza con pérdida de masa y velocidad de reacción. a). Producto sólido. b). Producto gaseoso. a). Producto líquido.	80
5-5.	Resultados de experimentos T220-30-10-TB, T250-30-10-TB y T270-30-10-TB para torrefacción de tusa en termobalanza con efecto de temperatura. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).	82
5-6.	Resultados de experimentos F220-30-10-TB, F250-30-10-TB y F270-30-10-TB para torrefacción de fibra en termobalanza con efecto de temperatura. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).	83
5-7.	Resultados de experimentos T250-0-10-TB, T250-30-10-TB y T250-60-10-TB para torrefacción de tusa en termobalanza y efecto de tiempo de residencia. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).	85

5-8. Resultados de experimentos F250-0-10-TB, F250-30-10-TB y F250-60-10-TB para torrefacción de fibra en termobalanza y efecto del tiempo de residencia. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).	86
5-9. Resultados de experimentos T250-30-5-TB, T250-30-10-TB y T250-30-15-TB para torrefacción de tusa en termobalanza y efecto de tasa de calentamiento. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).	88
5-10. Resultados de experimentos F250-30-5-TB, F250-30-10-TB y F250-30-15-TB para torrefacción de fibra en termobalanza y efecto de tasa de calentamiento. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).	89
5-11. Resultados de experimentos de torrefacción de tusa (color azul) y fibra (color negro) en termobalanza con efecto de tasa de calentamiento definida en el tiempo de torrefacción y con escala de pérdida de masa de torrefacción. 5 K/min (línea punteada), 10 K/min (línea discontinua) y 15 K/min (línea continua).	90
5-12. Variación de temperatura en lecho para experimento T250-30-10-RE comparado con temperatura de control TC (color gris) y experimento en termobalanza T250-30-10-TB (color azul). Termopar de pared - TP (línea continua), termopar centro - TCe (línea discontinua) y termopar centro bajo - TCeB (línea punteada).	91
5-13. Balance de productos sólido, líquido, gaseoso y diferencia de masa $dm_{otros,db}$ en función de los parámetros de torrefacción para tusa y fibra.	94
5-14. Aspecto general de productos sólido y líquido de torrefacción para “efecto de temperatura de torrefacción”, de tusa (izquierda) y fibra (derecha).	96
5-15. Caracterización próxima producto sólido - $x_{b,db}$ acorde con Ecuación 4-43. Sumatoria de componentes igual al rendimiento másico del producto sólido. .	98
5-16. Caracterización elemental producto sólido - $x_{b,db}$ acorde con Ecuación 4-43. Sumatoria de componentes igual al rendimiento másico del producto sólido. .	99
5-17. Diagrama de Van Krevelen de torrefacción de tusa (marcador triangular) y fibra (marcador circular) en retorta con efecto temperatura de torrefacción (colores naranjas), tiempo de residencia (colores azules) y tasa de calentamiento (colores verdes). Biomasa virgen con marcador de color negro.	100
5-18. Poder calorífico del producto sólido - HHV_{db}	102

5-19. Densidad a granel $\rho_{sol,db}$ y densidad energética DE_{db} del producto sólido de torrefacción de tusa (color azul) y fibra (color gris) en retorta comparados con biomasa virgen y con tratamiento seca-molida.	103
5-20. Composición elemental del producto líquido - $w_{db,i}$	106
5-21. Composición química de compuestos orgánicos presentes en producto líquido para parámetros de torrefacción. Resultados reportados en fracción másica de biomasa.	108
5-22. Perfiles de temperatura en termobalanza (color rojo) y retorta (color negro - tusa y color azul - fibra). (a) Efecto de temperatura de torrefacción. (b) Efecto de tiempo de residencia. (c) Efecto de tasa de calentamiento. Nivel superior (línea continua), Nivel central (línea discontinua), Nivel inferior (línea punteada).	115
6-1. Balance de masa para un elemento de volumen dV	120
6-2. Modelo de tres reacciones paralelas independientes [25].	122
6-3. Perfiles experimentales de pirolisis de tusa - T550-0-10-Piro. a) Fracción másica productos, b) velocidad de reacción.	125
6-4. Perfiles experimentales de pirolisis de fibra - F550-0-10-Piro. a) Fracción másica productos, b) velocidad de reacción.	126
6-5. Ejemplo de regresión lineal para determinación de parámetros cinéticos de reacción 3 (T mayor a 400 °C).	127
6-6. Perfiles de sólido experimentales y calculados con parámetros cinéticos (Tabla 6-1) para la pirolisis de: a) Tusa, b) Fibra. “ <i>exper</i> ”, significa experimental y “ <i>calc</i> ”, es calculado. Tasa de calentamiento de 10 K/min y temperatura final de 550 °C.	132
6-7. Perfiles de CO experimentales y calculados con parámetros cinéticos (Tabla 6-1) para la pirolisis de: a) Tusa, b) Fibra. “ <i>exper</i> ”, significa experimental y “ <i>calc</i> ”, es calculado. Tasa de calentamiento de 10 K/min y temperatura final de 550 °C.	133
6-8. Perfiles de CO ₂ experimentales y calculados con parámetros cinéticos (Tabla 6-1) para la pirolisis de: a) Tusa, b) Fibra. “ <i>exper</i> ”, significa experimental y “ <i>calc</i> ”, es calculado. Tasa de calentamiento de 10 K/min y temperatura final de 550 °C.	134
6-9. Perfiles experimentales de torrefacción (T250-60-10-TB y F250-60-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de Tabla 6-1 para rendimiento másico $Y_{M,daf}$ rendimiento de biomasa w_{BM} , y velocidad de reacción $dy_{M,daf}/dt$. a) Tusa, b) Fibra.	137
6-10. Perfiles de experimentales de torrefacción (T250-60-10-TB y F250-60-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de Tabla 6-1 y Tabla 6-2 para $dw_{gas,daf}/dt$ la velocidad de reacción de los gases. a) Tusa, b) Fibra.	139

6-11. Perfiles experimentales de torrefacción de tusa (T270-30-10-TB, T250-30-10-TB y T220-30-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de modelo para rendimiento másico y velocidad de reacción, a) producto sólido de torrefacción y modelo de 3 pseudo-componentes (de Tabla 6-1), b) producto gaseoso de torrefacción y modelo de 1 reacción global (de Tabla 6-2).	140
6-12. Perfiles experimentales de torrefacción de fibra (F270-30-10-TB, F250-30-10-TB y F220-30-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de modelo para rendimiento másico y velocidad de reacción, a) producto sólido de torrefacción y modelo de 3 pseudo-componentes (de Tabla 6-1), b) producto gaseoso de torrefacción y modelo de 1 reacción global (de Tabla 6-2).	141
7-1. Detalle geométrico de la retorta: a) geometría real de retorta con lecho y tapa, b) geometría simplificada para modelo matemático con volúmenes de control.	144
7-2. Diagrama simplificado de modelo de transferencia de calor en retorta frontera entre volúmenes.	146
7-3. Diagrama simplificado de modelo de transferencia de calor en retorta con condiciones de frontera generales.	146
7-4. Esquema de malla implementada en modelo para balance de energía y masa.	155
7-5. Diagrama de flujo resumido de programa computacional.	155
7-6. Variación en el tiempo de la potencia suministrada por las resistencias eléctricas para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min. Valor de $\dot{Q}_{in} = \dot{q}A_{res}$ con área de trasferencia de calor de resistencias A_{res} igual a 78,5 cm ² . T_M es la temperatura en el nodo M, TP es la temperatura en el termopar pared.	157
7-7. Valores de temperatura de sólido en la retorta para torrefacción a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min en tiempo final $t_{prueba} = 70$ mín : izquierda tusa, derecha fibra.	158
7-8. Variación en el tiempo de la humedad en el lecho de biomasa para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min.	159
7-9. Variación en el tiempo de temperatura de fase sólida T_s y gaseosa T_g para nodo TP (coordenadas $r = 20mm, z = 45mm$) durante torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min.	160
7-10. Variaciones de temperatura de sólido en la retorta en el tiempo y el espacio para torrefacción a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: a) tusa, b) fibra.	162
7-11. Variaciones de rendimiento másico de producto sólido y de gases de torrefacción en el lecho de biomasa respecto al tiempo y el espacio para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: a) producto sólido, b) producto gaseoso.	164

7-12. Variaciones de rendimiento másico de producto sólido y de gases de torrefacción en el lecho de biomasa respecto al tiempo y el espacio para torrefacción de fibra a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: a) producto sólido, b) producto gaseoso.	165
7-13. Variación de rendimiento másico de producto sólido y gaseoso en el lecho de biomasa para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: izquierda producto sólido, derecha generación de gases para la tusa.	166
7-14. Variación de rendimiento másico de producto sólido y gaseoso en el lecho de biomasa para torrefacción de fibra a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: izquierda producto sólido, derecha generación de gases para la tusa.	166
A-1. Ficha técnica de palma de aceite de Unipalma S.A.S.	178
B-1. Efecto del tamaño de partícula y tamaño de muestra en el rendimiento másico del producto sólido durante la torrefacción de tusa a 270 °C durante 30 minutos con tasa de calentamiento de 10 K/min y flujo de nitrógeno de 1500 scfm. . .	180
D-1. Control estadístico de pruebas de torrefacción en termobalanza para tusa (línea continua) y fibra (línea discontinua) con valores máximo (color negro) - mínimo (color gris) y coeficiente de variación (color azul).	186

Lista de Tablas

2-1. Caracterización fisicoquímica de residuos de palma de aceite según literatura.	7
2-2. Propiedades y técnicas utilizadas en un análisis térmico [38]	12
2-3. Resumen de autores y literatura de torrefacción de palma de aceite.	16
3-1. Balance de masa y energía productos de torrefacción cedro [29]	33
3-2. Resumen de modelos cinéticos de torrefacción de biomasa.	38
4-1. Parámetros experimentales y variables para la torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite en termobalanza.	43
4-2. Tratamientos experimentales de torrefacción en termobalanza. TB hace referencia a termobalanza.	43
4-3. Parámetros experimentales y variables respuesta para la torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite en retorta.	44
4-4. Tratamientos experimentales de torrefacción en retorta. RE hace referencia a retorta.	45
4-5. Coeficientes de Ecuación 4-35 para calcular la concentración de compuestos orgánicos menores [89].	67
4-6. Coeficientes de Ecuación 4-39 para calcular las temperaturas de fusión de ceniza según modelo de Holubick [61].	69
5-1. Caracterización fisicoquímica de tusa y fibra de palma de aceite en estado virgen y seca - molida.	75
5-2. Caracterización de cenizas de tusa y fibra por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X.	77
5-3. Caracterización estructural de producto sólido. * Calculado por diferencia.	104
5-4. Poder calorífico superior de producto líquido de torrefacción.	105
5-5. Caracterización producto gaseoso de torrefacción de tusa y fibra en retorta reportado en fracción másica del producto. * Concentración determinada por diferencia.	110
5-6. Balance de energía del proceso de torrefacción y entalpia de reacción para la tusa y fibra variando la temperatura de torrefacción, el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento.	112
5-7. Entalpia de compuestos orgánicos del producto líquido para la torrefacción de tusa y fibra variando la temperatura de torrefacción.	114

5-8. Tabla comparativa entre resultados de rendimiento másico de productos de torrefacción en termobalanza y en retorta en función de la biomasa y de los parámetros del proceso.	117
6-1. Parámetros cinéticos formales de pirolisis de tusa y fibra con modelo de tres pseudo-componentes (Ecuaciones 6-7, 6-14 y 6-15). R1, R2 y R3 corresponde a las reacciones 1, 2 y 3 respectivamente. Refinamiento de 150 °C a 550 °C. .	130
6-2. Parámetros cinéticos formales de pirolisis de tusa y fibra con modelo global de una reacción (Ecuaciones 6-16 y 6-17). Refinamiento: 150 °C a 300 °C. . .	131
6-3. Error relativo entre resultados experimentales de torrefacción y calculados con modelos cinéticos para tusa y fibra con especies “producto sólido - $Y_{M,daf}$ ”, y “gases - $Y_{gas,daf}$ ”, mediante variación de temperatura de torrefacción.	142
7-1. Condiciones de frontera y condición inicial para el balance de energía en lecho .	148
7-2. Condición inicial para el balance de masa en lecho.	149
7-3. Condiciones de frontera y condición inicial para el balance de energía en aluminio.	150
7-4. Condiciones de frontera e condición inicial para el balance de energía en volumen libre.	150
7-5. Parámetros y coeficientes de transferencia de calor y de masa.	151
7-6. Propiedades termodinámicas de producto sólido y aluminio de retorta. . . .	152
7-7. Propiedades termodinámicas de gases de retorta.	153
7-8. Coeficientes para determinar calor específico de gases en lecho. N.D. = rango no especificado [112].	153
7-9. Comparación de resultados experimentales en retorta (-RE) y modelados con simulación (-Modelo) para rendimiento másico del producto sólido, líquido y gaseoso. * Producto líquido calculado por diferencia.	167
E-1. Control estadístico de experimentos centrales T250-30-10-RE y F250-30-10-RE de tusa y fibra en retorta con coeficiente de variación de cada producto. .	190
E-2. Caracterización productos sólido y líquido de torrefacción de tusa en retorta en fracción másica de producto.	192
E-3. Caracterización productos sólido y líquido de torrefacción de fibra en retorta en fracción másica de producto.	193

Lista de símbolos

Símbolos con letras latinas y griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Contenido de ceniza	1	EN 14775
a	Coefficiente estequiométrico producto sólido	1	$\frac{m_i}{m_{BM}}$
$A_{c,i}$	Área integrada de cromatograma	Vs	Anexo C
A_i	Coefficiente pre exponencial	1/s	Eq. 6.11 y 6.13
b	Coefficiente estequiométrico producto líquido	1	$\frac{m_i}{m_{BM}}$
C	Contenido de carbono	1	EN 15104
c	Concentración	mol/m ³	Eq. 7.3 y 7.4
c_p	Calor específico	J/kgK	Tabla 7-6
d	Coefficiente estequiométrico compuestos orgánicos	1	$\frac{m_i}{m_{BM}}$
d	Diámetro de partícula	m	Eq. 4.40
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectivo en lecho	m ² /s	Eq. 7.13
D_{ix}	Índice de dolomita	1	Eq. 4.36
DE	Densidad energética volumétrica	J/ m ³	Eq. 4.42
$\frac{dw}{dt}$	Velocidad de reacción	1/s	Eq. 4.9
e	Coefficiente estequiométrico producto gaseoso	1	$\frac{m_i}{m_{BM}}$
$\frac{dY_M}{dt}$	Velocidad de reacción producto sólido	1/s	Eq. 4.8
E_A	Energía de activación	kJ/mol	Eq. 6.11
f_{CMK}	Factor CMK	1	Eq. 4.37
f_{PH}	Factor de pH	1	Eq. 4.38
FC	Contenido de carbono fijo	1	Eq. 4.21

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
H	Contenido de hidrogeno	1	EN 15104
ΔH_R	Entalpia de reacción	MJ/kg	Eq. 3.19
h_c	Coficiente de calor por convección	W/m ² K	Tabla 7-5
h_{GP}	Coficiente de calor sólido - liquido	W/m ² K	Eq. 7.8
HHV	Poder calorífico superior	MJ/kg	ASTM D240
k_i	Constante de velocidad de reacción	1/s	Eq. 6.4
LHV	Poder calorífico inferior	MJ/kg	Eq. 4.27
M	Contenido de humedad	1	EN 14774-3
m	Masa	g	DF
M_r	Peso molecular	g/mol	UD
N	Contenido de nitrógeno	1	EN 15104
n	Orden de reacción	1	Eq. 6.11 y 6.13
N	Numero de datos en serie	1	Eq. 4.1
O	Contenido de oxigeno	1	Eq. 4.25
P	Presión	Pa	UD
R	Constante universal de gases ideales	J/K mol	8,3144
r_i	Velocidad de reacción	1/s	Eq. 6.6
$RF_{c,i}$	Factor de corrección cromatografía	1	Tabla 4-5
S	Contenido de azufre	1	ASTM D516
t	Tiempo	s	DF
T	Temperatura	K	UD, DF
V	Contenido de material volátil	1	DIN 15148
V	Volumen	m ³	DF
\dot{V}	Caudal de gases - condiciones estándar	m ³ /s	UD
w	Fracción másica	1	$\frac{m_i}{m_{BM}}$
X	Conversión de producto sólido	1	Tabla 3-2
y_E	Rendimiento energético producto sólido	1	Eq. 3.2
y_i	Fracción másica pseudo-componente	1	Eq. 6.11
y_M	Rendimiento másico producto sólido	1	Eq. 3.1
ϵ_b	Porosidad del lecho	1	Tabla 7-6

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
κ	Tasa de calentamiento	K/min	Eq. 6.8
λ	Coefficiente conductividad por conducción	W/mK	Tabla 7-6
ρ_b	Densidad a granel	kg/m ³	Eq. 4.41
ϕ	Fracción volumétrica	1	$\frac{V_i}{V_T}$

Subíndices

Subíndice	Término
0	Valor inicial
ad	Base como se determina
Al	Aluminio
amb	Condiciones ambientales
BM	Biomasa
C	Carbono
carb	Material solido torrefacto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
crom	En cromatografía
daf	Base seca libre de ceniza
db	Base seca
E	Energético
erlen	Erlenmeyer en prueba retorta
ep	Área específica de transferencia de masa en lecho
gas	Gases de torrefacción
gen	Generación / fuente / sumidero
global	Tiempo de experimento global
H ₂ O	Agua
H ₂ O, piro	Agua de pírolisis
iso	2-propanol

Subíndice	Término
liq	Producto líquido
libre	Volumen de control libre
M	Másico
M	En nodo M
mix	Mezcla de producto líquido con 2-propanol
mv	Medio volumétrico
O ₂	Oxígeno
org	Compuestos orgánicos de torrefacción
p	Material de pirolisis
prueba	Experimento sin pre secado
recip	Recipiente de medición de densidad
recipiente	Recipientes en vidrio retorta
ret	Tiempo de retención en cronograma
sol	Biomasa o material sólido torrefacto
t	En el instante t
T	En temperatura T
torr	Torrefacción
∞	En tiempo infinito

Superíndices

Superíndice	Término
*	Sin reacción $i-1$ en Eq. 6.12 y Eq. 6.13
sol	Fase sólida en lecho de biomasa
g	Fase gaseosa en lecho de biomasa
libre	Volumen de control - libre en retorta

Abreviaturas

Abreviatura	Término
DF	Dimensión fundamental
EFB	Racimo de fruta vacío
Eq.	Ecuación
et al.	Y otros
FID	Detector de llama infrarrojo
ISO	International Standards Organization
n.d.	No determinado
n.i.	No indicado
RFF	Racimos de fruta fresca
TC	Termopar de control
TCD	Detector de conductividad térmica
TCe	Termopar centro
TCeB	Termopar centro bajo
TGA	Análisis termogravimétrico
TP	Termopar de pared
UD	Unidad derivada

1. Introducción

La palma africana (*Elaeis guineensis*) es una de las especies de palma que más se cultiva en Colombia para la producción de aceite. En las últimas dos décadas el cultivo de palma africana ha aumentado de 111 380 ha en 1990 [1] a 466 185 ha en el 2015 [2], consolidándose como el cuarto cultivo de mayor extensión del país, después del café, el plátano y la caña de azúcar. De estadísticas reportadas por el Centro de Investigación en Palma de Aceite - CENIPALMA [2,3], se estima que el sector palmicultor genera cerca de 2,54 millones t/año de biomasa residual sólida. Su aprovechamiento en el sector se ve limitado por condiciones técnicas y operativas de procesos propuestos a la fecha (compostaje, combustión directa o retorno a campo), los cuales son normalmente costosos e ineficientes [4].

Por esta razón, se perfila como necesidad la evaluación de nuevas alternativas tecnológicas que permitan lograr un aprovechamiento adecuado de esta biomasa residual. Dentro de éstas alternativas, su aprovechamiento como energía renovable juega un papel primordial (tanto para la generación energética como desde el punto de vista ambiental). Sin embargo, la implementación de tecnologías de generación requiere de un extenso estudio técnico-económico y ambiental tanto en procesos de combustión como en la cadena de suministro y adecuación de combustibles.

De acuerdo a Fedepalma [5], la cosecha de palma de aceite en Colombia es estacionaria, factor que se traduce en un potencial energético variable durante el año. Esta variación puede generar el sobredimensionamiento en los sistemas de transformación energética ya que en los periodos pico se debe contar con la capacidad de procesar los subproductos disponibles, pero en los periodos valle esta capacidad sería subutilizada. Una alternativa para disminuir este efecto es implementar un sistema de almacenamiento de combustible, que garantice un abastecimiento de los subproductos sin comprometer la eficiencia del proceso.

Esta solución implica que los subproductos como la tusa o la fibra deban ser almacenados en término de semanas o meses. Sin embargo, el almacenamiento de estos residuos por prolongado tiempo compromete su calidad como combustible y ocasiona problemas ambientales debido a su degradación biológica (formación de hongos y volatilización de gases con potencial energético como metano) [6]. Adicionalmente, estos residuos cuentan con un alto contenido de humedad, una baja densidad a granel y adsorben la humedad del medio con facilidad [7]. Estos factores vuelven ineficiente el almacenamiento y el transporte de la tusa y la fibra.

Es en este punto donde tecnologías como la torrefacción se convierten técnica y económicamente interesantes para el sector palmicultor. El secado a altas temperaturas característico de la torrefacción elimina la humedad presente en la biomasa, ocasionando una reducción considerable en su descomposición biológica y posibilitando su almacenamiento por largos periodos de tiempo (en muchos casos en el orden de años) [7]. La tecnología de torrefacción ha tenido un rápido desarrollo de la etapa de investigación y desarrollo a montajes comerciales alrededor del mundo. A la fecha cuenta con una capacidad de producción mundial cercana a 696 mil toneladas año de material torrefacto [8].

Aunque autores como Uemura et. al [8] y Granados et al. [9], han reportado trabajos sobre la torrefacción de residuos de palma de aceite de variedades malasias y colombianas, no se cuenta con información detallada sobre el proceso de torrefacción con variedades colombianas. Tampoco se cuenta con información detallada sobre el efecto de los parámetros del proceso (tiempo de torrefacción, temperatura y tasa de calentamiento) en las propiedades fisicoquímicas de sus productos sólido, líquido y gaseoso.

El propósito de esta tesis de maestría (desarrollada en el marco de las labores investigativas del Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Proceso - BIOT de la Universidad Nacional de Colombia); es realizar una evaluación del comportamiento de la torrefacción de tusa y fibra de especies colombianas de palma de aceite provenientes del oriente del país. Para ello se lleva a cabo una labor experimental de torrefacción de tusa y fibra en laboratorio con el fin de determinar el efecto de los parámetros del proceso en los productos: material sólido torrefacto, compuestos orgánicos líquidos y gases.

La labor experimental se ejecuta en dos montajes de laboratorio: termobalanza y retorta. La torrefacción en termobalanza (tamaño de muestras cercano a 1 g) permite estudiar el proceso en condiciones de cinética intrínseca (los efectos de transferencia de masa y calor se minimizan). La torrefacción en retorta (tamaño de muestras cercano a 20 g) además de generar la cantidad de producto sólido, líquido y gaseoso necesario para su caracterización fisicoquímica, permite evaluar la influencia de efectos de transferencia de calor y de masa en el proceso (al comparar estos resultados con los obtenidos en la termobalanza). En este estudio también se abarcan temas de aplicación de resultados experimentales como: la evaluación de la cinética de reacción de la torrefacción de tusa y fibra; y la implementación de un modelo matemático que permite simular el comportamiento de la torrefacción en la retorta.

Los resultados parciales de la presente tesis se encuentran publicados en el artículo “Torrefacción de tusa y fibra de palma africana (*Elaeis guineensis*) procedente de los llanos orientales de Colombia: Determinación del efecto de la temperatura de torrefacción en las

características de los productos”, publicado en la revista Palmas 38 (2017) p 26-47, el artículo “Peletización de tusa y fibra de palma africana torrefacta: Evaluación del efecto de la temperatura de peletización y de torrefacción en la peletización y la calidad de los pellets”, publicado en la revista Palmas 38 (2017) p 63-84, y en el artículo “Torrefacción de tusa prensada y fibra de palma africana (*Elaeis oleifera*) - Determinación de los rendimientos másico, energético y la composición proxima de los productos”, publicado en las memorias del “X Congreso Nacional y V Internacional del Carbón y Combustibles Alternativos”, realizado en la ciudad de Medellín del 18 al 20 de agosto de 2015.

Estas publicaciones [10,11,12] son tomadas en este documento como estudios previos de torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite colombiana. La información experimental presentada en dichas publicaciones corresponde a resultados iniciales del proyecto que sirvieron como base para realizar el presente estudio.

2. Planteamiento del problema

En el presente capítulo se expone el estado del arte, la justificación y la metodología de la investigación. Se presenta el contexto de los residuos de la extracción de aceite de palma en Colombia y las materias primas a utilizar (tusa y fibra de palma de aceite). Posteriormente se expone el estado actual de la tecnología de torrefacción definiendo los principios teóricos del proceso; los montajes experimentales a escala laboratorio e industrial y estudios previos de torrefacción de residuos de palma de aceite. Al finalizar este capítulo se presentan los objetivos y la metodología de investigación empleada.

2.1. Materias primas: tusa y fibra de palma de aceite

La palma de aceite o palma aceitera, es una planta perenne propia de regiones tropicales calurosas (selva húmeda tropical por debajo de 500 msnm) y es cultivada principalmente para la extracción de aceite. Esta planta es de clave monocotiledónea y de orden Palmales, perteneciente a la familia Palmae y clasificada en el género *Elaeis* [13]. De acuerdo a Schultes [14], el género *Elaeis* tiene su origen en Guinea y data de la Era cenozoica cuando África y Suramérica estaban unidas por un puente terrestre. Desde entonces el género *Elaeis* ha proliferado en estos continentes y presenta dos especies principales: *Elaeis guineensis* (originaria de África occidental) y *Elaeis oleifera* (considerada común en toda la América tropical) [15].

La labor agronómica humana y la dispersión natural de esta planta en el mundo ha ocasionado cruces entre la *Elaeis guineensis* y la *Elaeis oleifera*, generando especies híbridas que presentan un mejor comportamiento frente a plagas y producción de aceite [14]. Estas especies presentan una amplia gama de variedades clasificadas principalmente en función del tamaño del endocarpio: dura, pisífera, tenera. La variedad más cultivada en el mundo desde 1961 para fines industriales es la especie híbrida *Elaeis guineensis* con *Elaeis oleifera* de variedad tenera [13].

Todas las especies del género *Elaeis* poseen un tronco alto y único con inflorescencias grandes de tipo pinnado compuesto (ver Figura 2-1). Los frutos tipo drupa se agrupan en un racimo o fruticencia conocido como racimo de fruta fresca - RFF. El fruto está compuesto por: el epicarpio (tejido ceroso que protege el fruto); el mesocarpio (capa intermedia tipo pulpa fibrosa); y el endocarpio (capa interior dura y redonda que recubre la semilla o almendra) [16].

La denominación agronómica del mesocarpio y del endocarpio de la palma de aceite corresponde a la fibra del mesocarpio y al cuesco respectivamente. Cuando el racimo de fruta fresca es desprovisto de los frutos durante la extracción del aceite es denominado tusa o racimo de fruta vacío [17].

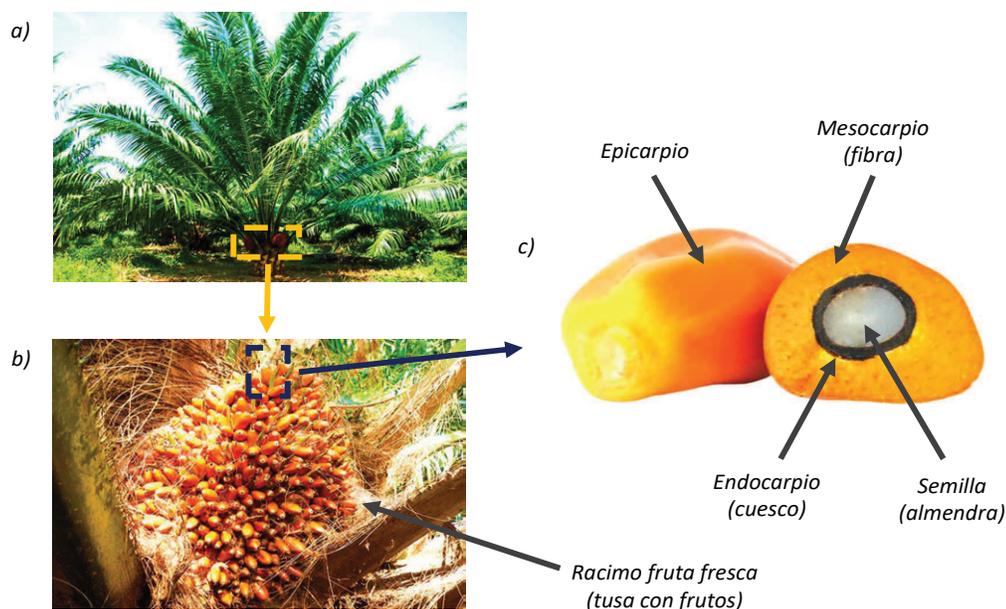


Figura 2-1. Partes de la fruta de la palma de aceite *Elaeis*: a) Vista general de planta de palma con tronco, follaje y racimos de fruta fresca; b) Racimo de fruta fresca con frutos tipo drupa (tusa con frutos); c) Fruto de palma con tres zonas principales: epicarpio, mesocarpio o fibra, endocarpio o cuesco y semilla o almendra.

La palma de aceite es el quinto mayor cultivo utilizado en el mundo para la extracción de aceite vegetal, superado por los cultivos de soja, semilla de algodón, semilla de canola y semilla de girasol [18]. La palma de aceite es considerada como el cultivo oleaginoso más eficiente y productivo con un rendimiento cercano a 4 t/ha por año. De acuerdo al Foreign Agriculture Service [19], se estima que en 2015 el área mundial sembrada de palma de aceite fue 16,4 millones ha, con una producción global de aceite de palma de 59,37 millones t y un incremento en producción del 10,3 % desde el 2008. Los mayores productores y exportadores de aceite de palma en el mundo son Indonesia, Malasia, Tailandia, Colombia y Nigeria, los cuales contribuyen al 91,4 % de la producción mundial [19]. Colombia aporta el 2 % de la producción mundial de aceite de palma y aproximadamente el 60 % de su producción es considerada orgánica [19].

En Colombia, la palma de aceite es el cuarto cultivo de mayor extensión del país después del café, el plátano y la caña de azúcar [1]. Solo en las últimas dos décadas el área cultivada con esta especie ha aumentado de 111 380 ha en 1990 [1] a 450 131 ha en el 2014 [20]. Según datos del Centro de Investigación en Palma de Aceite - CENIPALMA, en 2014 la producción de racimos de fruta fresca - RFF fue cercana a 6,2 millones t. Aproximadamente el 41 % del RFF se considera biomasa sólida residual y de este porcentaje el 48 % corresponde a tusa o racimos vacíos; el 34 % a fibra de mesocarpio y el 14 % a cuesco. El restante 4 % correspondiente a cenizas, residuos de tolva y lodos del tridecanter [2].

Cerca del 15 % de estos residuos son devueltos a los proveedores de fruto, mientras el restante 85 % es utilizado en la planta de extracción. De la tusa, el 64 % es dispuesto en el campo mientras el 24,8 % es utilizado en procesos de compostaje. La fibra y el cuesco son frecuentemente utilizados en procesos de combustión para las calderas (cerca al 72 %) y en menor proporción en procesos de compostaje, disposición en campo o venta [17]. De acuerdo a González et al. [20], del 2008 al 2013 el sector palmicultor logró aumentar el aprovechamiento de sus residuos de un 78 % a un 94 % a causa de un mejor manejo de la tusa. Sin embargo se reporta un aumento del 5 % de tusa y fibra dispuesta en botaderos o rellenos sanitarios, ocasionando serios problemas ambientales y biológicos en las plantaciones.

A diferencia del cuesco, la tusa y la fibra presentan una menor disposición adecuada como residuos. La principal causa de esta tendencia son las dificultades técnicas y operativas percibidas por el sector palmicultor al momento de aprovecharlos. La baja densidad a granel de estos residuos y su alto contenido de humedad dificulta procesos de transporte y combustión directa [11]. En procesos de compostaje se han presentado dificultades por la baja productividad del proceso, altos costos operativos y una baja calidad final del producto (el contenido final de nitrógeno y de carbono suele reducirse considerablemente debido a la formación de amoníaco y dióxido de carbono) [4]. Si estos residuos son utilizados para fines energéticos se estima un potencial de generación cercano a 625 TJ/mes, (equivalente al suministro energético mensual de 1 millón de hogares con un consumo promedio residencial de 250 kWh/mes) [11].

La Tabla 2-1 resume la caracterización termoquímica de la tusa, fibra y cuesco de variedades colombianas [10] y malasias [8] reportada en la literatura. Las características termoquímicas reportadas para la tusa, la fibra y el cuesco indican un alto potencial para ser usadas con fines energéticos (en procesos de combustión, gasificación o pirólisis). Su poder calorífico superior oscila entre 17 y 20 MJ/kg en base seca. El contenido de carbono en base seca de estos residuos oscila entre el 42 y 52 %. La tusa y la fibra presentan un alto contenido de humedad inicial (superior a 30 %) en comparación con el cuesco.

Tabla 2-1. Caracterización fisicoquímica de residuos de palma de aceite según literatura.

Biomasa	Autor	País / Origen	Composición próxima				Composición elemental				Composición estructural ^{dar} Libre de extractivos			HHV _{db, BM}
			$M_{ar, BM}$	$V_{ar, BM}$	$FC_{ar, BM}$ *	$A_{ar, BM}$	$C_{db, BM}$	$H_{db, BM}$	$N_{db, BM}$	$O_{db, BM}$ *	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ / kg
Tusa	Uemura et al. [8]	Malasia	57,20	n.i.		5,10	45,53	5,46	0,45	43,40	39,97	36,84	23,18	17,02
	Wahid [8]	Malasia	65,00	n.i.		7,30	48,80	6,30	0,20	36,70	44,20	33,50	20,40	19,10
	Shariff et al. [22]	Malasia	61,10	30,54	6,80	2,09	44,65	5,71	0,95	43,56	57,80	21,20	22,80	19,52
	Ramírez y Silva [17]	Colombia	62,55	27,72	7,14	2,59	47,71	6,82	0,85	38,13	n.i.			17,93
	Talero et al. [10]**	Colombia	65,46	27,75	5,69	1,10	48,19	5,19	1,04	42,40	n.i.			17,94
Fibra	Uemura et al. [8]	Malasia	37,20	n.i.		3,32	46,92	5,89	1,12	42,66	37,61	34,77	27,63	19,61
	Wahid [8]	Malasia	42,00	n.i.		8,40	47,20	6,00	1,40	36,70	n.i.			18,80
	Vassilev et al. [23]	Malasia	36,40	46,30	12,00	5,30	48,77	6,16	1,14	37,41	n.i.			n.i.
	Khanday y Kabir [24]	Malasia	38,38	43,00	17,97	0,64	44,55	10,89	0,99	41,58	44,44	22,22	33,33	17,71
	Gómez et al. [25]	Malasia	39,60	50,33	6,75	3,31	46,17	5,97	0,65	42,09	n.i.			18,40
	Granados et al. [9]	Colombia	38,14	50,56	6,39	4,71	42,50	6,40	1,00	42,60	n.i.			16,95
Talero et al. [10]**	Colombia	36,95	47,94	11,68	3,44	49,49	5,87	0,01	39,18	n.i.			17,77	
Cuesco	Uemura et al. [8]	Malasia	21,40	n.i.		4,38	46,68	5,86	1,01	42,01	22,17	23,77	54,05	19,78
	Wahid [8]	Malasia	17,00	n.i.		3,20	52,40	6,30	0,60	37,30	n.i.			20,10
	Vassilev et al. [23]	Malasia	11,00	68,80	15,60	4,60	48,65	6,20	2,58	37,68	n.i.			n.i.
	Gómez et al. [25]	Malasia	11,20	70,15	17,40	1,24	52,06	5,62	0,99	39,93	n.i.			18,74
	Gómez [26]	Colombia	12,24	67,98	17,75	2,03	50,97	6,35	0,73	41,85	n.i.			n.i.

* Valor determinado por diferencia.

** Datos tomas de resultados parciales de tesis en publicación. Valores de tabla diferentes a los reportados en esta tesis.

n.i. - No reportado por la fuente.

En el año 2014, el Congreso de la Republica de Colombia promulgó la Ley 1715 de 2014 por la cual se establece el marco legal para la integración de las energías renovables no convencionales al sistema energético nacional [21]. La Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite - FEDEPALMA ve dicha ley como una oportunidad para incentivar el uso de los residuos de tusa y fibra con fines energéticos. Sin embargo, dicha implementación requiere superar una gran variedad de retos tecnológicos tanto en las etapas de suministro y acondicionamiento, como en transporte, almacenamiento y transformación energética.

De acuerdo a Fedepalma [5], en el primer semestre del año el volumen de RFF procesado es 30 % mayor que en el segundo semestre (para el 2014 se reporta un máximo de 624 200 t en el mes de marzo y un mínimo de 394 200 t en noviembre). Este comportamiento indica que la cosecha de palma de aceite en Colombia es estacionaria y que se cuenta con un potencial energético variable durante el año. Dicha estacionalidad puede ocasionar el sobredimensionamiento de los equipos de transformación energética, ya que en los periodos pico se debe contar con la capacidad de procesar los residuos disponibles, pero en los periodos valle este proceso se subutilizaría.

Una alternativa para evitar estas variación de disponibilidad energética consiste en implementar un sistema de almacenamiento que garantice un abastecimiento de los residuos sin comprometer la eficiencia del proceso (esto implica almacenar residuos de tusa y fibra en término de semanas o meses). Sin embargo, el almacenamiento de estos residuos por largos periodos de tiempo compromete su calidad como combustible debido a su degradación biológica (formación de hongos y volatilización de gases con potencial energético) [7]. Estos residuos cuentan con un alto contenido de humedad, una baja densidad a granel y absorben la humedad del medio con facilidad; parámetros que vuelven ineficiente y costoso el almacenamiento de tusa y fibra, aparte de reducir su calidad final como combustible.

La implementación de pretratamientos como la torrefacción de biomasa puede solucionar este problema. El secado a altas temperaturas característico de la torrefacción disminuye súbitamente la humedad de la biomasa, ocasionando una reducción considerable en su descomposición biológica. Esto posibilita el almacenamiento de estos residuos durante largos periodos de tiempo (en muchos casos en el orden de años) [7]. La torrefacción también aumenta el poder calorífico de la biomasa hasta valores de 24 MJ/kg, incrementando considerablemente la densidad energética de estos residuos y optimizando procesos como almacenamiento, transporte, molienda y combustión [12].

2.2. Torrefacción

La torrefacción es un proceso termoquímico en el cual se calienta la biomasa con una tasa de calentamiento menor a 50 °C/min hasta una temperatura entre 200 °C y 300 °C, con una etapa posterior de sostenimiento de la temperatura (durante aproximadamente 1 h). Este calentamiento se realiza en ausencia de oxígeno a presión atmosférica [7]. Debido a las condiciones de operación de la torrefacción, este proceso puede considerarse como una pirólisis a baja temperatura. Por esta razón algunos autores denominan este proceso como pirólisis suave (soft pyrolysis) o carbonización parcial [27]. El término torrefacción proviene del “café torrado o torrefacto”, proceso donde se calientan los granos de café con algo de azúcar para caramelizarlos y acentuar sus aceites como bebida [28].

Este proceso migra en los años 30's al sector industrial y metalúrgico europeo, donde se realiza el mismo calentamiento a algunas maderas con el fin de generar un combustible ligeramente carbonizado (que presentaba mejores características de combustión en equipos de quema). Solo hasta la última década este proceso es retomado por investigadores del sector energético. Al igual que el café, el material sólido torrefacto es más fácil de moler (debido a la carbonización que se genera en el proceso). Por esta razón, esta tecnología ha tenido un amplio desarrollo en la última década, especialmente en proyectos de co-combustión y sustitución de combustibles fósiles como carbón por biomasa [7].

Durante la torrefacción se generan tres productos principales: producto sólido, producto líquido y producto gaseoso [29]. La Figura 2-2 presenta el rango de operación de la torrefacción comparada con la pirólisis hasta 500 °C para madera de haya con sus productos sólido, líquido y gaseoso [30]. Comparado con un proceso de pirólisis a mayor temperatura, la pérdida de masa sólida observada en la torrefacción es menor (con rendimientos máximos superiores al 70%, dependiendo de la biomasa). A diferencia de la pirólisis a alta temperatura, en la torrefacción el material sólido es el principal producto del proceso y es en este producto donde se almacena gran parte de la energía inicial de la biomasa [7].

En la torrefacción ocurre una degradación de la estructura celular de la biomasa (principalmente de la hemicelulosa), evaporando por completo la humedad de la biomasa y liberando parte de su material volátil [31]. El contenido de carbono fijo no varía considerablemente durante el proceso y el contenido de ceniza no se considera reactivo en los rangos de operación de la torrefacción. Estas transformaciones en la composición próxima de la biomasa modifican su contenido de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno, generando un material sólido con un alto contenido de carbono (el material sólido remanente presenta relaciones O/C y H/C similares a las del lignito o la turba) y un mayor poder calorífico comparado con la biomasa (entre 20 MJ/kg y 24 MJ/kg dependiendo de la materia prima y las condiciones de torrefacción) [28].

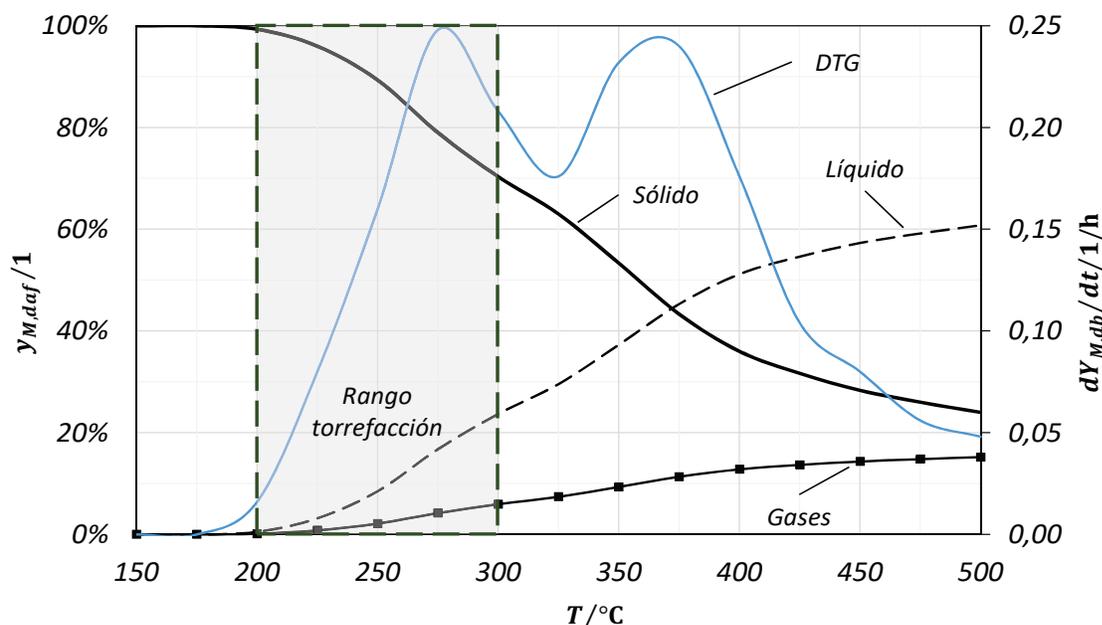


Figura 2-2. Variación de masa de producto sólido y su derivada con respecto al tiempo junto con la generación de producto líquido y gaseoso durante la pirolisis de madera de haya [30].

Según Tumuluru et al. [7], los parámetros de la torrefacción se clasifican en dos ramas principales: parámetros referentes al proceso como la temperatura de torrefacción, el tiempo de residencia, la tasa de calentamiento, y el tipo de atmosfera de reacción; y los parámetros referentes a la características iniciales de la biomasa como su humedad, composición química (elemental, lignocelulósica, y próxima) y tamaño de partícula. En el Capítulo 3 se presenta detalladamente el efecto de estos parámetros en el proceso.

Autores como Bergman y Kiel [7], reportan una reducción hasta del 90% en la demanda energética durante el molido del producto sólido de la torrefacción. En estudios realizados por Phanphanich y Sudhagar [32] se reportan mejoras considerables en la fluidización del producto sólido de torrefacción molido, factor favorable para procesos de combustión con carbojet [33] o de gasificación en lecho fluidizado. En trabajos realizados por Bergman [34] sobre el comportamiento hidrofóbico del material sólido torrefacto, se reporta una reducción hasta del 25% en la capacidad de absorber humedad comparado con la biomasa sin tratar. Esto facilita el almacenamiento del material sólido torrefacto a nivel industrial, al reducir sobrecostos en empaques o cubiertas en la zona de almacenamiento.

El proceso de torrefacción se ha investigado en diferentes áreas de aplicación industrial como peletización, co-combustión; co-gasificación o combustión directa [35]. La peletización del material sólido torrefacto tiene un alto interés tecnológico y económico ya que al integrar estas tecnologías es posible aumentar hasta 10 veces la densidad energética de la biomasa, optimizando considerablemente su almacenamiento y transporte [12].

La tecnología de torrefacción cuenta con un alto potencial tecnológico y económico para su implementación en el sector palmicultor colombiano. En las siguientes secciones se presentan los avances tecnológicos de esta tecnología tanto a escala laboratorio como a nivel industrial. Adicionalmente, se presentan estudios de torrefacción de palma de aceite en el mundo, los cuales permiten validar el potencial de la torrefacción de residuos de palma de aceite en Colombia.

2.2.1. Tecnologías de torrefacción a escala laboratorio

Siendo la torrefacción un proceso termoquímico, su caracterización en laboratorio presenta retos y requerimientos similares a los observados en otras reacciones termoquímicas como la pirólisis [36]. La Tabla 2-2 resume las propiedades más relevantes medidas en un análisis térmico con las técnicas, métodos e instrumentos de medición más frecuentes [37].

En la literatura [39] se reportan algunos montajes experimentales de torrefacción utilizados frecuentemente: micro-termobalanza (tamaño de muestra inferior a 100 mg), macro-termobalanza (tamaño de muestra cercana a 1 g) y hornos tubulares o tube furnace (tamaño de muestra entre 1 y 100 g). Montajes experimentales como reactores de flujo de arrastre (entrained flow reactor) o de lecho fluidizado no son frecuentemente utilizados para estudiar la torrefacción a escala laboratorio debido a las altas tasas de calentamiento (superiores a 100 K/min) [37].

Una termobalanza es el equipo utilizado para realizar un análisis termogravimétrico, el cual permite realizar la medición de tres propiedades simultáneamente: cambios de masa, temperatura y cambios de temperatura [40]. La medición de la masa se realiza mediante una balanza de alta precisión (balanza analítica o micro-balanza dependiendo del tamaño de la muestra). La muestra sólida se retiene en un crisol el cual está suspendido a la balanza. El calentamiento se realiza en un horno o mufia, el cual puede ser programado con una rutina de calentamiento deseada. La temperatura de la muestra es medida mediante uno o varios termopares ubicados en un punto cercano a la muestra. La cámara de calentamiento de la termobalanza permite el flujo de gases o agentes de reacción (argón, nitrógeno o CO₂ para el caso de torrefacción).

Tabla 2-2. Propiedades y técnicas utilizadas en un análisis térmico [38]

Propiedad	Técnica/ abreviatura	Método	Instrumentos
Temperatura	Termometría	Curvas de análisis de calentamiento y enfriamiento	Termómetro o termopar
Masa	Termogravimetría / TGA	Análisis termogravimétrico (thermogravimetric analysis)	Termobalanza
Diferencia de temperatura	Termometría diferencial / DTA	Análisis térmico diferencial (differential thermal analysis)	Termobalanza
Composición de gases	Espectrometría de gases / EGA	Análisis de gases evolventes (evolved gas analysis)	Espectrómetro de masa, cromatógrafo de gases,
Propiedades ópticas	Termo- optometría	Análisis termo - optométrico (thermo-optometric analysis)	Microscopio de estado caliente

Debido al tamaño de la muestra y a la simultaneidad en el monitoreo de la masa y temperatura, la termobalanza es ampliamente utilizada para evaluar la cinética de reacción de torrefacción en régimen intrínseco (eliminando fenómenos de transporte de calor y masa en el lecho) [39]. Sin embargo, el tamaño de la muestra en estos equipos limita la caracterización del material sólido o de los productos líquido y gaseoso obtenidos en el proceso. Por esta razón, diferentes autores también realizan experimentación con montajes a escalas más grandes (normalmente con tamaños de muestra superiores a 5 g).

Un horno tubular (o tube furnace), es un reactor de permite realizar la torrefacción de la muestra mediante un calentamiento externo con mufla o resistencias eléctricas. Normalmente se monitorea y controla la temperatura de la muestra durante la experimentación así como el flujo de gases y agentes de reacción; pero no se monitorea la masa de la muestra en continuo (se realiza una medición de masa inicial y final de cada producto). Los hornos tubulares son utilizados frecuentemente en la torrefacción a escala laboratorio debido a la cantidad de material producido (en las diferentes fases de los productos), factor que facilita su posterior cuantificación y caracterizado mediante diferentes técnicas como cromatografía de gases, espectrometría, u otras (ver Tabla 2-2).

En la literatura también se reporta el uso de un montaje tipo retorta, el cual es una variación de un horno tubular y esta estandarizado bajo la norma ISO 647 “Brown coals and lignites - Determination of the yield of tar, water, gas and coke residue by low temperature distillation” [41]. El uso de este montaje facilita la comparabilidad de resultados con otros autores y centros de investigación debido a que es una prueba estandarizada. El montaje consiste en un recipiente de aluminio o retorta donde se almacena una muestra de 50 g. La retorta es calentada de acuerdo a un perfil de temperatura especificado por la norma. Los volátiles generados son condenados en un erlenmeyer para su posterior caracterización y al finalizar la prueba se realiza un control de la masa de carbonizado y líquidos generados [41].

2.2.2. Tecnologías de torrefacción a escala industrial

De acuerdo al World Bioenergy Association [42], la tecnología de torrefacción ha tenido un rápido desarrollo de la etapa de investigación y desarrollo a plantas comerciales. Se estima una capacidad de producción mundial cercana a 696 000 t/año de material torrefacto. Los mayores productores de material torrefacto en el mundo son: Países Bajos, Reino Unido, Estados Unidos, Suecia y Bélgica. La planta comercial de torrefacción más grande del mundo pertenece a la empresa Topell Energy de Países Bajos, con una capacidad instalada de 6,8 t/h de material torrefacto [43].

Parte de la tecnología de torrefacción a escala industrial ha sido desarrollada a partir de reactores y equipos utilizados en procesos de pirólisis o secado. De acuerdo a Dhungana [44], los reactores de torrefacción a escala industrial se clasifican en función de su forma de calentamiento en reactores de calentamiento indirecto y reactores de calentamiento directo. En los reactores de calentamiento indirecto existe una barrera física que evita el contacto del fluido caliente o la fuente de calor con la biomasa [45]. Por el contrario, en reactores de calentamiento directo el fluido de calentamiento entra en contacto con la biomasa, aumentando la transferencia de calor con el lecho. En la Figura 2-3 se resumen las tecnologías de torrefacción a escala industrial en función del tipo de calentamiento.

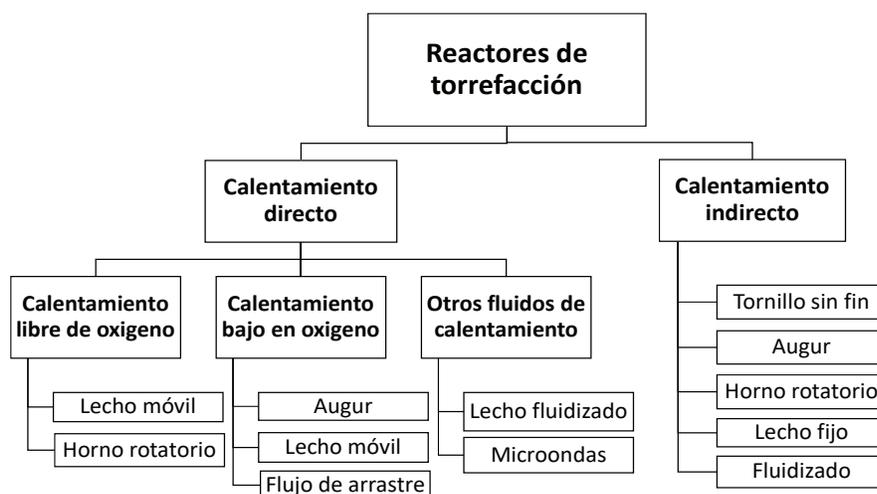


Figura 2-3. Clasificación de tecnologías de torrefacción a escala industrial en función del tipo de calentamiento [44]. Reactor tipo Augur corresponde una variación de un reactor tubular con tornillo sin fin.

La tecnología de torrefacción más sencilla a escala industrial corresponde a reactores de lecho fijo. Estos reactores operan por calentamiento indirecto y en bache. Un reactor de lecho fijo está compuesto por: un recipiente cilíndrico o tambor (normalmente metálico) donde se

deposita y calienta la materia prima; un sistema de calentamiento externo con quemadores de gas o resistencia eléctrica; y una chimenea utilizada para liberar los gases del proceso. El mayor inconveniente de los reactores de lecho fijo son los altos gradientes de temperatura dentro del reactor, factor que reduce considerablemente la homogeneidad del producto sólido. Por esta razón, algunos equipos cuentan con un sistema de agitación o rotación del tambor. Su fácil operación y bajo costo facilita su amplio uso en procesos de tostado de café y otros procesos industriales de baja productividad.

Un reactor de torrefacción de lecho móvil es similar al utilizado en procesos de pirólisis o gasificación a escala industrial. Estos reactores operan por calentamiento directo en continuo, alimentados mediante dosificadores en la zona superior y calentando el producto a lo largo del reactor hasta la recepción del material torrefacto en la zona inferior (Downdraft Reactor) [46]. Actualmente, empresas como Airex de Canadá, Bioenergy Development and Products de Escocia, el ECN - Energy Resource Center of Netherlands de Países Bajos y New Earth Renewable Energy Fuels de Estados Unidos utilizan esta tecnología [44].

La tecnología de tornillo sin fin es quizás la más utilizada en proyectos a escala piloto, ya que permite controlar fácil y precisamente las variables del proceso de torrefacción. Esta tecnología opera por calentamiento directo o indirecto y el movimiento de las partículas dentro del reactor se realiza mediante el uso de tornillos sin fin. La mayor desventaja de estos equipos es su baja productividad a nivel industrial. Actualmente empresas como New Biomass Energy de Estados Unidos, Biomass Technology Group, BioLake B.V. y FoxCoal B.V. de Países Bajos aplican esta tecnología en escala piloto debido a su baja productividad.

Los hornos rotatorios son un tipo de reactor por calentamiento directo o indirecto frecuentemente utilizado en proyectos a escala comercial debido a la alta homogeneidad del producto torrefacto. En estos equipos la transferencia de calor y el movimiento de las partículas aumenta mediante la rotación axial de un tambor, el cual cuenta con un sistema de calentamiento externo normalmente con quemadores de gas o de biomasa [47]. Actualmente, empresas como AtomsClean SA de Suiza, Heyl and Patterson de Países Bajos, Bio Energy Development de Suecia aplican esta tecnología a escala comercial [44].

La selección de una tecnología de torrefacción a escala industrial es un proceso complejo debido a la poca experiencia previa sobre este proceso a escala industrial. Duhngana et al. [45] reportan estudios de torrefacción a escala piloto comparando la calidad del producto torrefacto con diferentes reactores. Según este estudio, bajo las mismas condiciones de operación el rendimiento energético del material torrefacto reportado en hornos rotatorios es mucho menor al de reactores con lecho fluidizado, pero mayor al reportado para reactores de lecho fijo o lecho móvil [35].

2.2.3. Torrefacción de residuos de palma

La torrefacción de biomasa ha sido estudiada con una amplia variedad de residuos agroindustriales y maderables. Sin embargo, la literatura referente a torrefacción de residuos de palma de aceite es limitada. Los autores más relevantes en la torrefacción de residuos de palma de aceite son Uemura et al. [8], Poudel et al. [48] y Chew et al. [49], quienes han realizado estudios de torrefacción con tusa, fibra de mesocarpio y cuesco de *Elaeis guineensis* de origen malasio.

La literatura disponible sobre torrefacción de residuos de palma de aceite de especies colombianas es más limitada. Solo autores como Granados et al. [9] y Talero et al. [10] han reportados estudios previos de torrefacción con variedades colombianas de palma de aceite. La Tabla 2-3 resume los resultados más relevantes en estudios previos de torrefacción de palma de aceite a nivel mundial.

Dentro de los parámetros evaluados en la literatura, se realiza una extensa investigación sobre el efecto de la temperatura de torrefacción en casi todos los estudios. Autores como Poudel et al. [48] y Chew et al. [49] evalúan el efecto del tiempo de residencia y la tasa de calentamiento en el rendimiento másico y energético del producto sólido. Uemaru et al. [50] presenta varias publicaciones sobre el efecto de la atmosfera de torrefacción con nitrógeno, CO₂ y mezcla aire y CO₂. En estos estudios se reporta que la presencia de oxígeno en la reacción de torrefacción disminuye hasta en un 10% el rendimiento másico de la tusa, la fibra y el cuesco torrefacto [50].

Referente a la caracterización de los productos de torrefacción, todos los autores reportan el análisis elemental y el rendimiento másico del producto sólido. Propiedades del producto sólido como su caracterización próxima, poder calorífico o rendimiento energético son evaluadas en trabajos donde el tamaño de la muestra es superior a 5 g. Pocos autores realizan la caracterización de los productos líquido y gaseoso.

Talero et al. [10] realizan estudios previos de torrefacción de residuos colombianos de tusa y fibra, reportando una extensa caracterización de los productos sólido, líquido y gaseoso como la composición de gases, el contenido de agua en compuestos orgánicos líquidos y el balance de energía de los productos del proceso (resultados de publicación diferentes a los reportados en el presente documento). Sin embargo, no se reporta información experimental sobre el efecto de la tasa de calentamiento o del tiempo de residencia.

Tabla 2-3. Resumen de autores y literatura de torrefacción de palma de aceite.

Autor	Origen especie	Residuos / biomasa	Montaje	Parámetros experimentales					Propiedades caracterizadas	Fuente
				Tamaño muestra	Rangos temperatura de torrefacción	Tiempos de torrefacción	Tasa de calentamiento	Gas inerte		
				g	°C	min	K/min			
Uemura et al.	Malasia	Tusa, fibra y cuesco	Horno tubular	6	220 - 250 - 300	30	10	Nitrógeno, CO ₂ , aire con CO ₂	Composición próxima y elemental sólidos, HHV, rendimiento máxico y energético, caracterización gases	[8], [51], [50], [52], [53]
Poudel et al.	Malasia	Tusa, fibra y cuesco	Horno tubular	20	250 - 300 - 350	0 - 50	10 - 20 - 30	Nitrógeno	Composición próxima y elemental sólidos, HHV, rendimiento máxico y energético	[48]
Chew et al.	Malasia	Tusa, fibra y cuesco	Termobalanza	10 mg	220 - 250 - 270 - 300	5 horas	25	Nitrógeno	Rendimiento máxico, cinética de reacción, microscopia SEM, DTG	[49]
Granados et al.	Colombia	Fibra de palma, raquis banana y otros	Termobalanza	10 mg	250	30	10	Nitrógeno	Rendimiento máxico, composición elemental sólidos, HHV, balance energía y exergía	[9]
Talero et al.	Colombia	Tusa y fibra	Termobalanza y retorta	1 y 20	220 - 270	30	10	Nitrógeno	Composición próxima y elemental sólidos, HHV, rendimiento máxico y energético sólido, líquido y gases, caracterización gases y líquidos	[10], [11]
Chen et al.	Malasia	Fibra de palma y eucalipto	Horno tubular	10	250 - 275 - 300 - 325 - 350	60	30	Nitrógeno y aire	Composición próxima y elemental sólidos, HHV, rendimiento máxico y energético.	[54], [55]
Shariff et al.	Malasia	Tusa de palma	Horno tubular	100	550	60	5	Nitrógeno	Composición próxima y elemental sólidos, rendimiento máxico, microscopia SEM, DTG	[22]

De acuerdo a Uemaru et al. [8] y Talero et al. [10], se observa una mayor reactividad de la tusa en los rangos de 250 °C a 270 °C, mientras residuos como fibra y cuesco son menos reactivos en este rango. El material torrefacto a partir de tusa de palma de aceite también reporta un mayor poder calorífico (cerca a 24 MJ/kg en condiciones de torrefacción a 270 °C, 30 min y 10 K/min). Autores como Chew et al. [49] y Uemura et al. [52] reportan parámetros cinéticos de torrefacción de tusa, fibra y cuesco a partir de análisis termogravimétrico, concluyendo que la tusa también presenta la mayor velocidad de reacción durante la torrefacción (comparada con la torrefacción de fibra y cuesco).

Autores como Granados et al. [9], Chen et al. [54] y Shariff et al. [22] realizan un análisis másico y energético de los productos del proceso de torrefacción de fibra de palma de aceite con otros residuos como cascara de banano, bagazo de caña, cascarilla de arroz y eucalipto. Estos estudios concluyen que la fibra torrefacta presenta el menor incremento de su poder calorífico y un rendimiento másico y energético intermedio, comparado con los demás residuos evaluados.

Aunque la información disponible en la literatura abarca buena parte de los parámetros del proceso y se realiza una caracterización del producto sólido de torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite, no se cuenta con información extensa sobre las características fisicoquímicas de los productos líquido y gaseoso. Tampoco se realiza un estudio detallado sobre el efecto de los parámetros del proceso en estos productos. Finalmente, no se cuenta con información sobre el efecto del tiempo de retención o la tasa de calentamiento para especies colombianas de palma de aceite.

2.3. Metodología de investigación

La información sobre la torrefacción de tusa y fibra de variedades colombianas de palma de aceite es limitada, por lo que es necesario realizar una comprobación experimental del comportamiento de estos residuos a escala laboratorio.

El objetivo general de la investigación es “evaluar el comportamiento de la tusa y la fibra de variedades colombianas de palma de aceite (*Elaeis Guineensis*) en un proceso de torrefacción a escala de laboratorio variando los parámetros del proceso y evaluando su influencia en las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos”.

Los objetivos específicos de la investigación son:

- Realizar la caracterización fisicoquímica de la tusa y la fibra de palma de aceite previo a la torrefacción.
- Diseñar y llevar a cabo un plan experimental de torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite en termobalanza que permita determinar la cinética de reacción del proceso en régimen intrínseco (con fenómenos de transporte minimizados).
- Diseñar y llevar a cabo un plan experimental de torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite en una retorta, el cual permita determinar el balance másico y energético del proceso así como la caracterización fisicoquímica de los productos obtenidos.
- Generar un criterio técnico sobre la posibilidad de aplicar un proceso de torrefacción a la tusa y la fibra de palma de aceite mediante la comparación de las características de dichos residuos sin torrefactar y torrefacto, identificando las condiciones operativas en las que se obtienen las mejores propiedades para su aprovechamiento energético.

La metodología de investigación se presenta en la Figura 2-4 y consta de cinco fases: Preparación, caracterización de residuos, pruebas en termobalanza, pruebas en retorta y análisis de resultados.

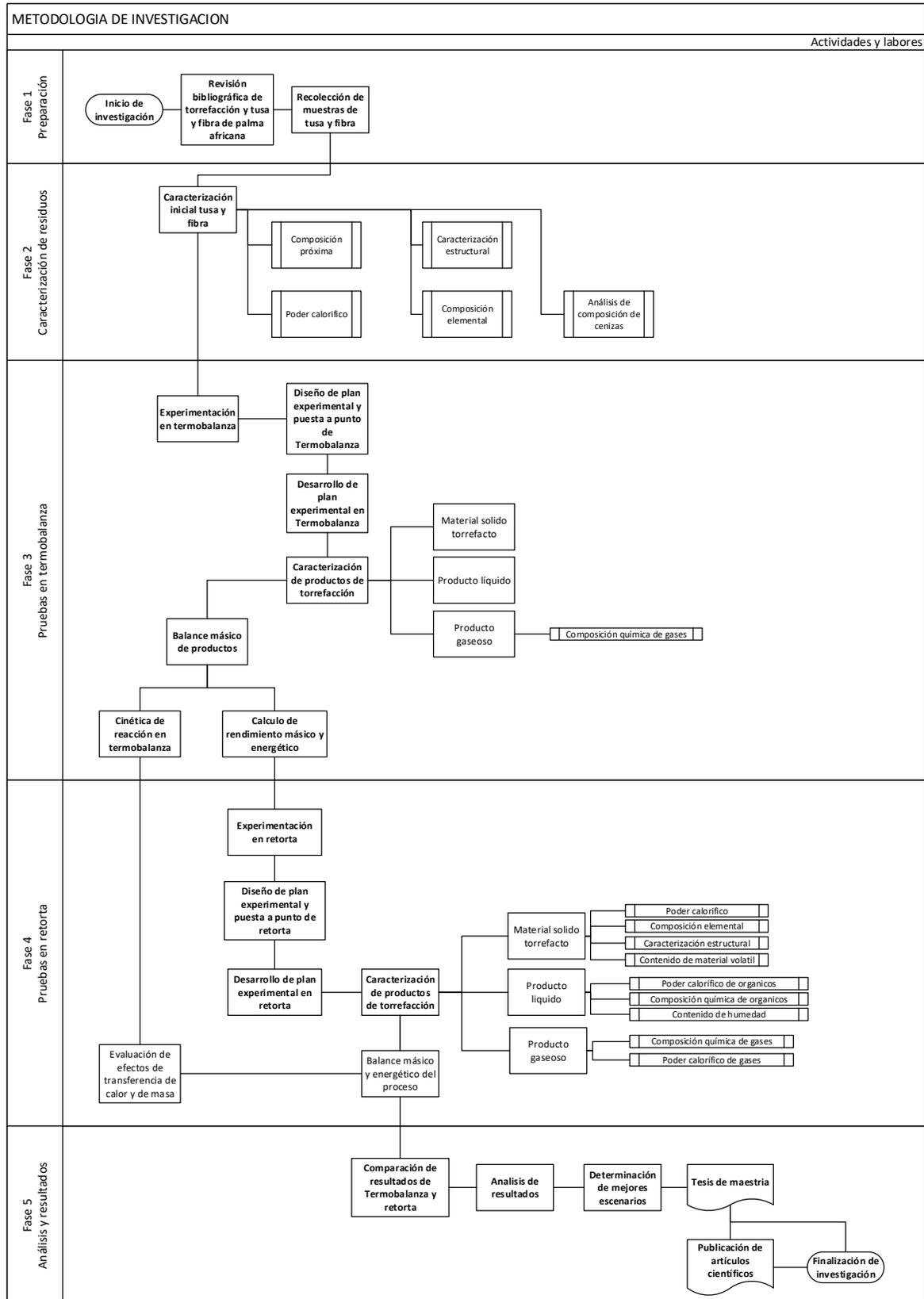


Figura 2-4. Diagrama de flujo de la metodología de investigación

3. Fundamentos teóricos de la torrefacción

En el presente capítulo se exponen los fundamentos teóricos de la torrefacción. Se inicia con la explicación de la transformación termoquímica de la biomasa durante el proceso. Se presentan los productos y parámetros de la torrefacción de acuerdo a la literatura y se expone el balance de masa y energía del proceso. La última sección presenta los modelos cinéticos de torrefacción utilizados en la literatura. Previo al desarrollo del capítulo, es necesario definir algunos fundamentos y parámetros de rendimiento utilizados en la literatura para la presentación de resultados experimentales.

Los datos reportados en la literatura se presentan en las bases: como se determina (*ad*), base seca (*db*) y base seca libre de ceniza (*daf*), las cuales se esquematizan en la Figura 3-1 [10]. La base como se determina (*ad*) corresponde a las características de la biomasa o los productos de la torrefacción incluyendo todos los componentes presentes en el momento de la caracterización. La base seca (*db*) corresponde a la composición de la biomasa o del respectivo producto eliminando su humedad. Finalmente la base seca libre de ceniza (*daf*) corresponde a la composición sin humedad y ceniza. El procedimiento de cálculo para las diferentes bases se realiza de acuerdo a la norma ASTM D3180 “Standard Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases”.

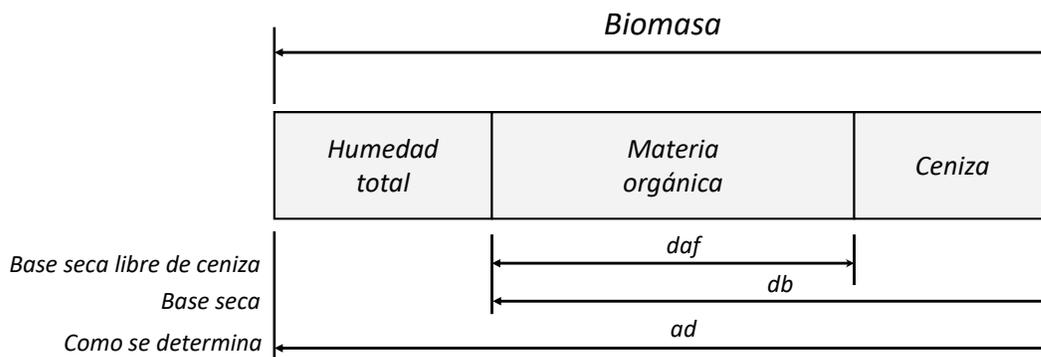


Figura 3-1. Esquematización de las bases utilizadas los resultados experimentales: (*ad*) - Como se determina, (*db*) - Base seca, (*daf*) - Base seca libre de ceniza [10].

Los parámetros de rendimiento del proceso más utilizados en la torrefacción para determinar el grado de conversión térmica del producto sólido son: el rendimiento de masa - y_M (*mass yield*); y el rendimiento de energía - y_E (*energy yield*) [34]. El rendimiento másico y energético del producto sólido se definen como la relación entre la masa y la energía final del carbonizado respecto a la masa y energía inicial de la biomasa, respectivamente. Estos parámetros se presentan en las Ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$y_{M,daf} = \left(\frac{m_{torr}}{m_{BM}} \right)_{daf} = w_{daf,carb} \quad (3-1)$$

$$y_{E,daf} = \left(\frac{m_{torr} LHV_{torr}}{m_{BM} LHV_{BM}} \right)_{daf} = y_{M,daf} \left(\frac{LHV_{torr}}{LHV_{BM}} \right)_{daf} \quad (3-2)$$

3.1. Transformación termoquímica de la biomasa durante la torrefacción

El proceso de transformación termoquímica de la biomasa durante la torrefacción es un mecanismo complejo en el cual ocurren una gran variedad de reacciones químicas y cambios estructurales altamente dependientes de la composición de la materia a reaccionar y de la temperatura del proceso [7]. La biomasa está compuesta por células y tejidos vegetales los cuales presentan una estructura celular compleja y desempeñan un papel fundamental en el crecimiento de la planta [56]. Las células están recubiertas por una serie de capas flexibles denominadas pared celular primaria y pared celular secundaria, las cuales están compuestas de una amplia variedad de polímeros como azúcares, resinas y grasas.

Estos polímeros pueden agruparse dependiendo de su función en la pared celular y de su composición química en tres compuestos mayoritarios: celulosa, hemicelulosa y lignina [31]. La celulosa es un polímero formado por moléculas de glucosa y es el constituyente principal de las células vegetales (entre el 40 y 50 % de la biomasa). La hemicelulosa es un polisacárido que recubre la superficie de las fibras de la celulosa. Está compuesto por varios tipos de monómeros (principalmente xilosa, glucuronoxilano y arabinoxilano) y permite el enlace con la pectina (heteropolisacárido encargado de regular el pH). La lignina es un polímero fenólico reticulado que proporciona la rigidez de la pared celular y asegura la protección contra agentes atmosféricos. El contenido de hemicelulosa en la biomasa oscila entre el 20 y 40 %, mientras el contenido de lignina oscila entre el 5 y 30 % [31].

De acuerdo a Tumuluru et al. [7], la torrefacción es un proceso que puede dividirse en 4 etapas principales: pre secado o secado no reactivo, secado reactivo, secado destructivo y en-

friamiento. La Figura 3-2 presenta la forma cómo reaccionan los componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) y las demás sustancias presentes en la biomasa (humedad, extractivos y cenizas) durante estas etapas. Los límites presentados en dicha figura pueden variar en función de la biomasa. El secado no reactivo, corresponde a la primera etapa del proceso y se divide en dos grupos principales: secado de humedad superficial (50 °C a 100 °C); y secado total y suavizado de lignina (100 °C a 150 °C). En la etapa de secado superficial la biomasa pierde principalmente agua y se genera un efecto de pérdida de volumen (encogimiento del lecho).

A temperaturas entre 100 °C y 150 °C, la lignina se fluidiza y suaviza, generando un punto óptimo para realizar procesos de densificación como peletizado o briquetado. En esta etapa no se generan emisiones considerables de sustancias químicas (volatilización de cantidades insignificantes de terpenos). En la etapa de secado reactivo (rango de temperaturas entre 150 °C y 200 °C), inicia el proceso de despolimerización de la hemicelulosa a causa de las reacciones químicas que ocasionan el rompimiento de enlaces hidrogeno - carbono. En esta etapa inicia la deformación de la estructura celular de la biomasa. A causa de las bajas temperaturas, gran parte del material volatilizado se re-condensa, depositándose y acomodándose en la estructura sólida. En el secado reactivo y etapas posteriores, la biomasa pierde la capacidad de retener agua si se humecta nuevamente.

En la etapa de secado destructivo (de 200 °C a 300 °C), se acelera la degradación de la hemicelulosa, generando la carbonización y devolatilización de la biomasa y ocasionando una completa destrucción de la estructura celular y su naturaleza fibrosa. El material sólido cambia su coloración a tonos más oscuros debido al aumento en el contenido de carbono. La mayoría de los compuestos orgánicos líquidos y gases de torrefacción se generan en esta zona. Se realiza el rompimiento de la mayoría de los enlaces C-C y C-O de la hemicelulosa, generando productos químicos hidrófilos, ácidos carboxílico, alcoholes, aldehídos, éter y gases como CO, CO₂ y CH₄.

Previo a 250 °C la pérdida de masa es mínima, a causa de la limitada devolatilización y carbonización de la hemicelulosa; después de los 250 °C, la hemicelulosa se descompone rápidamente en productos líquidos y gases. La celulosa y la lignina presentan valores limitados de depolimerización y devolatilización. Si el producto sólido sigue calentándose a temperaturas superiores a 300 °C la pérdida de masa aumenta dramáticamente, disponiendo gran parte de la energía inicial de la biomasa en los productos líquidos y gaseosos. De acuerdo al análisis termogravimétrico de la Figura 3-2, la hemicelulosa es el componente estructural con mayor pérdida de masa en el rango de temperatura de la torrefacción, seguido de la celulosa y la lignina.

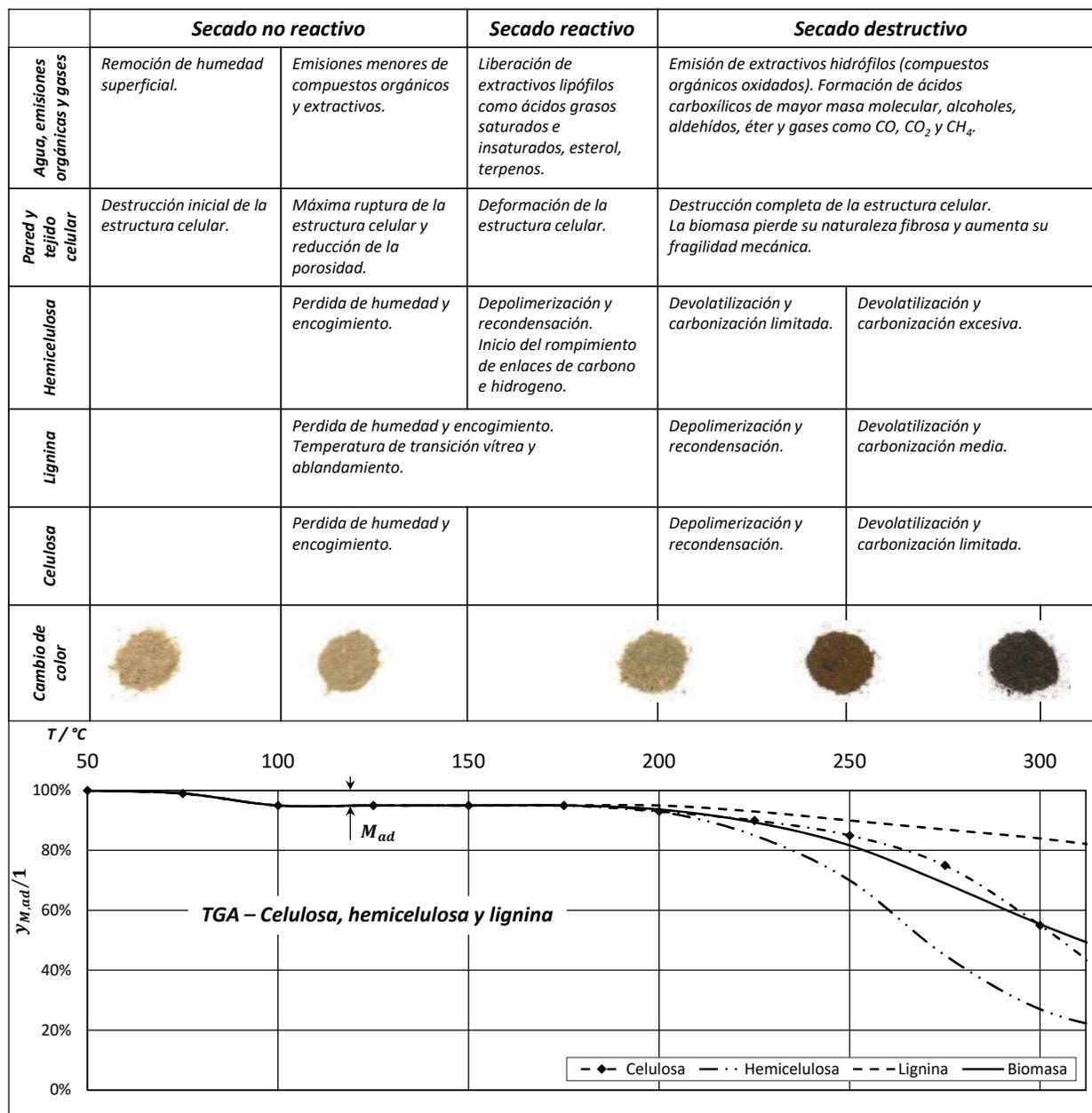


Figura 3-2. Evolución de descomposición de biomasa en función de la temperatura en etapas de secado no destructivo, secado destructivo y secado reactivo. Análisis termogravimétrico de celulosa, hemicelulosa, lignina y biomasa con contenidos iguales de componentes estructurales. Modificado de Tumuluru et al. [7].

Estudios de torrefacción realizados por Peláez et al. [57], reportan la transformación de la estructura celular de la biomasa mediante microscopía SEM. Los resultados son resumidos en la Figura 3-3. En este estudio se evalúa la morfología de las células de la biomasa (pino ponderoso) y del material torrefacto a diferentes temperaturas de torrefacción (225 °C a 325 °C),

explicando la forma como colapsa su estructura celular al aumentar la temperatura de torrefacción. En la microscopia a 105 °C, se observa que la superficie interna de la pared celular es lisa (flecha A) además de una pequeña separación o desprendimiento entre la pared celular y la lamela (estructuras en forma de disco presentes en el tejido y la célula) debido al secado de la biomasa (flecha B).

Al aumentar la temperatura a 225 °C se observa un desprendimiento considerable de la pared celular con la lamela (flecha C). Adicionalmente se observan superficies esféricas sobre la pared celular (flecha D), debidas a la fluidización y al goteo de la lignina por fuerzas hidrofóbicas o efectos de capilaridad. Cuando se torrefacta a 275 °C, se observa una reducción considerable del espesor de la pared celular como resultado de reacciones de devolatilización (flecha E). Esta reducción del espesor y la simultánea degradación de la celulosa y hemicelulosa, conlleva al colapso de algunas paredes celulares (flecha F).

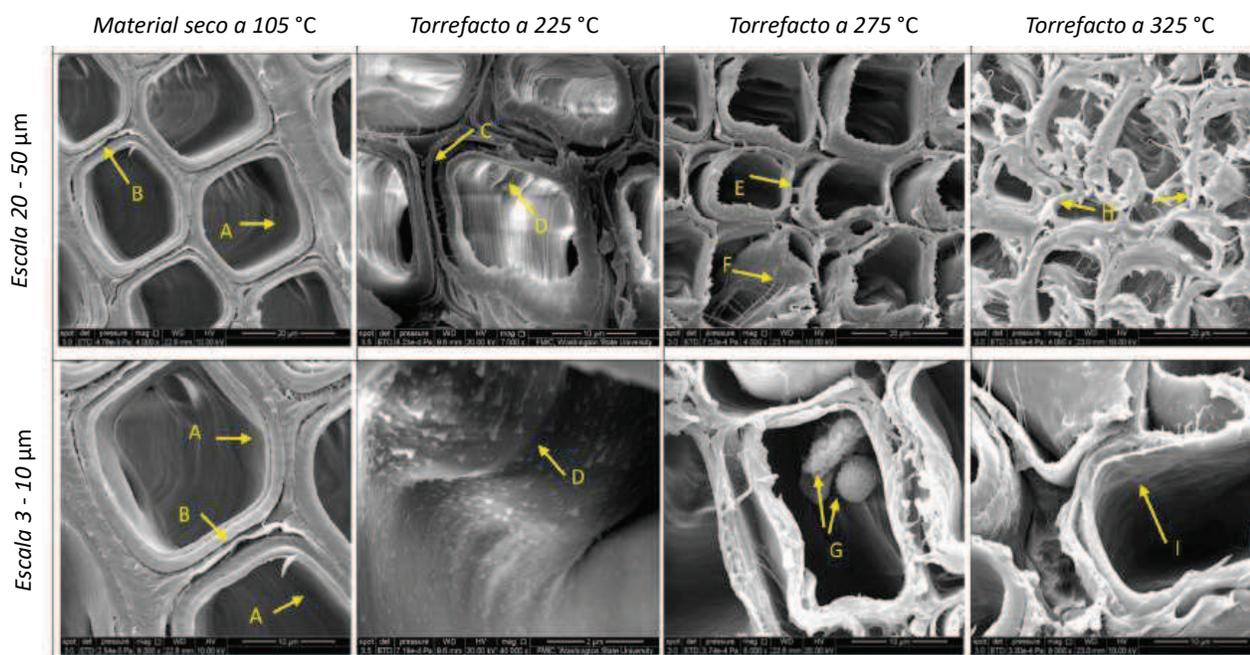


Figura 3-3. Microscopia SEM de sección transversal de pino torrefacto en función de la temperatura. Modificado de Peláez [57]. Observaciones: A - superficie interna de pared celular lisa; B - separación ligera entre pared celular y lamela; C - separación acentuada entre pared celular y lamela; D - superficies esféricas sobre pared celular; E - Reducción de la espesor de pared celular; F - colapso leve de estructura celular; G - aglomeración de líquidos de lignina; H - colapso substancial de estructura celular; I - material superficial de pared celular altamente lignificado.

También se observa a 275 °C un goteo y recondensación de lignina (flecha G), la cual no ha sido volatilizada completamente pero fluye y se almacena en algunas zonas de la pared celular. Al aumentar la temperatura a 325 °C, se acelera la volatilización de las diferentes estructuras de la biomasa. Esto ocasiona el colapso súbito de las paredes celulares observadas (flecha H). Adicionalmente, la superficie de la pared celular presenta un alto contenido de lignina que no ha sido degradada térmicamente (flecha I). Peláez no reporta la microscopia SEM a 350 °C, sin embargo hace la aclaración que a esta temperatura se observa una estructura más similar a un carbonizado que a una biomasa sin tratar.

3.2. Productos de la torrefacción

En el proceso de transformación termoquímica de la biomasa se generan unos productos como resultado de las reacciones de descomposición, devolatilización y recondensación. Estos productos se pueden agrupar en tres fases: Producto sólido o material sólido torrefacto, producto líquido o volátiles condensables y producto gaseoso o volátiles no condensables [7, 29, 28]. La Figura 3-4 presenta el balance de masa del proceso de torrefacción mediante un diagrama Sankey. Al proceso de torrefacción ingresa biomasa con humedad y cenizas. A medida que se realiza el calentamiento de la biomasa con las condiciones de torrefacción se generan los productos en diferentes fases.

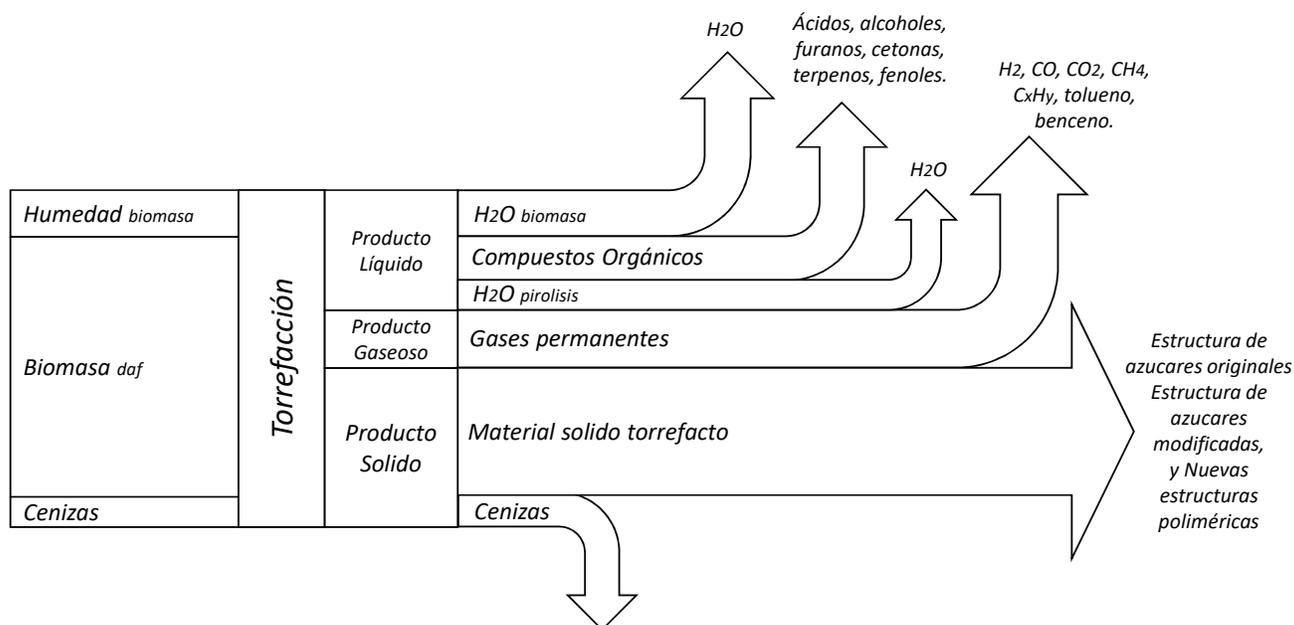


Figura 3-4. Balance de masa en forma de diagrama de Sankey para la torrefacción de biomasa (elaborado a partir de información presentada en [58] y datos propios).

Los productos en fase sólida corresponden al material sólido torrefacto y ceniza [59]. La ceniza está compuesta de minerales como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O y Fe_2O_3 [60]. La ceniza no se considera reactiva en las temperaturas de torrefacción [61]. El material sólido torrefacto está compuesto por estructuras de azúcar modificados y nuevas estructuras poliméricas libres de agua [58]. De acuerdo a Tumuluru et al. [7] y Peláez et al. [57], el contenido de carbono y nitrógeno presente en el material sólido torrefacto es mayor comparado con el presente en la biomasa, pero el contenido de hidrogeno y oxigeno disminuye. El material sólido torrefacto también contiene una menor cantidad de material volátil.

Los productos en fase líquida corresponden a la humedad inicial de la biomasa ($\text{H}_2\text{O}_{\text{biomasa}}$), compuestos orgánicos y agua generada en las reacciones de pirólisis durante la torrefacción ($\text{H}_2\text{O}_{\text{pirólisis}}$). Los compuestos orgánicos generados en la torrefacción son principalmente hidrocarburos oxigenados como ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), ácido fórmico (CH_2O_2), furfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$), metanol (CH_4O), ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) y fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) [58]. Los productos en fase gaseosa corresponden a compuestos químicos no condensables a temperatura ambiente tales como dióxido de carbono CO_2 , monóxido de carbono CO y en menores proporciones trazas de hidrogeno H_2 , metano CH_4 , tolueno y benceno además de pequeñas cantidades de hidrocarburos más pesados como propano y butano [7].

3.3. Parámetros de la torrefacción

De acuerdo a Tumuluru et al. [7] y Bergman et al. [34], los parámetros de la torrefacción se dividen en dos grupos principales: parámetros referentes al proceso como la temperatura de torrefacción (T_{torr}), el tiempo de residencia (t_{torr}), la tasa de calentamiento (dT/dt), la atmosfera utilizada; y parámetros referentes a la características iniciales de la biomasa como su humedad, composición química (elemental, próxima y estructural) y su tamaño de partícula.

3.3.1. Parámetros operativos de la torrefacción

La Figura 3-5 presenta una secuencia típica de calentamiento durante la torrefacción de biomasa donde se evidencian los parámetros operativos del proceso y se reporta la correspondiente pérdida de masa sólida y generación de gases y líquidos durante el proceso. De acuerdo a Janssen [62], la torrefacción presenta tres zonas de calentamiento: pre-secado, zona de aumento de temperatura y zona de sostenimiento de temperatura. El pre-secado se realiza para eliminar la humedad inicial de la biomasa. La zona de aumento de temperatura inicia después del pre-secado y termina cuando el tiempo de residencia es cero ($t_{\text{torr}} = 0$). En esta zona la biomasa es calentada con una tasa de calentamiento (dT/dt) definida hasta la temperatura T_{torr} . La zona de calentamiento a temperatura constante inicia en el instan-

hasta la zona de enfriamiento donde la biomasa es enfriada hasta temperatura ambiente.

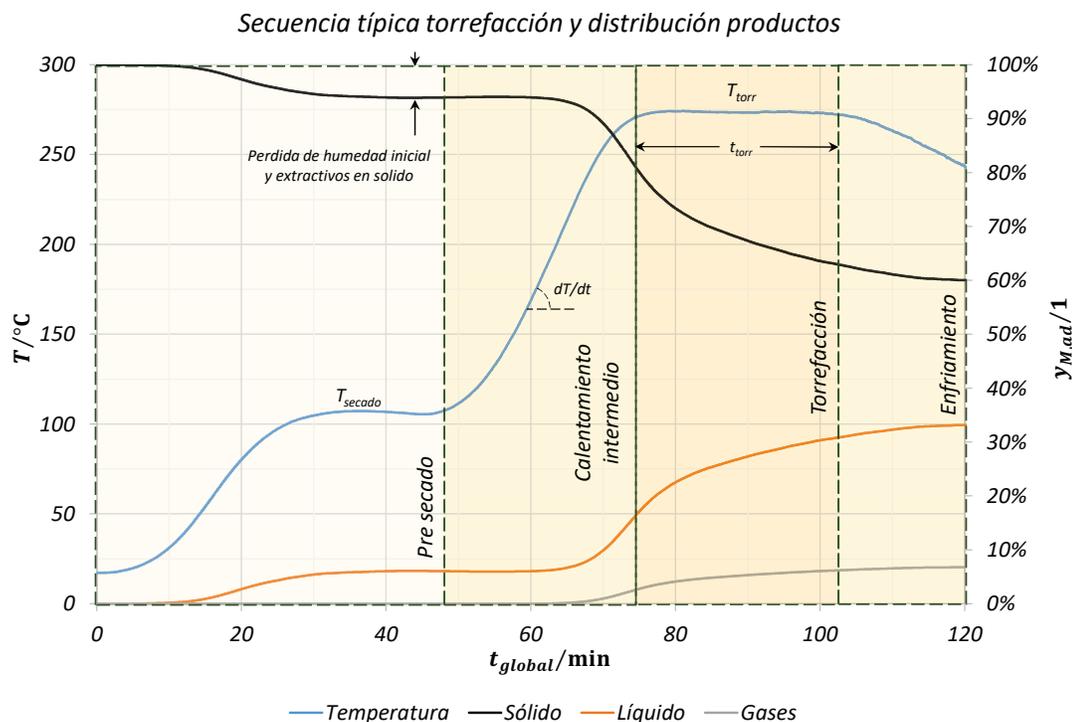


Figura 3-5. Secuencia de calentamiento típica durante la torrefacción de biomasa y análisis termogravimétrico de productos sólido, líquido y gaseoso. Temperatura de torrefacción (T_{torr}), el tiempo de residencia (t_{torr}) y la tasa de calentamiento (dT/dt). Modificado de Bergman [34].

De acuerdo a Bergman et al. [34] y Tumuluru et al. [7], la temperatura de torrefacción (T_{torr}) es el parámetro operativo más influyente durante la torrefacción. La temperatura es una medida de la energía disponible en el proceso para que la biomasa reaccione. Al aumentar la temperatura de torrefacción aumenta la energía disponible. Por esta razón el aumento en la temperatura del proceso aumenta la degradación térmica de la biomasa y disminuye la cantidad de material sólido. Al aumentar la temperatura la cantidad de producto líquido y gases aumenta.

El tiempo de residencia (t_{torr}) corresponde al tiempo en el que la materia prima es mantenida a la temperatura T_{torr} . Según Peláez et al. [57] y Stelt et al. [29] al incrementar el tiempo de torrefacción aumenta la degradación térmica de la biomasa y la generación de productos líquidos y gaseosos. En la Figura 3-6 se presenta el efecto de la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia en los productos sólido, líquido y gaseoso durante la torrefacción de leucaena, utilizando nitrógeno como gas inerte y una tasa de calentamiento de 10 K/min.

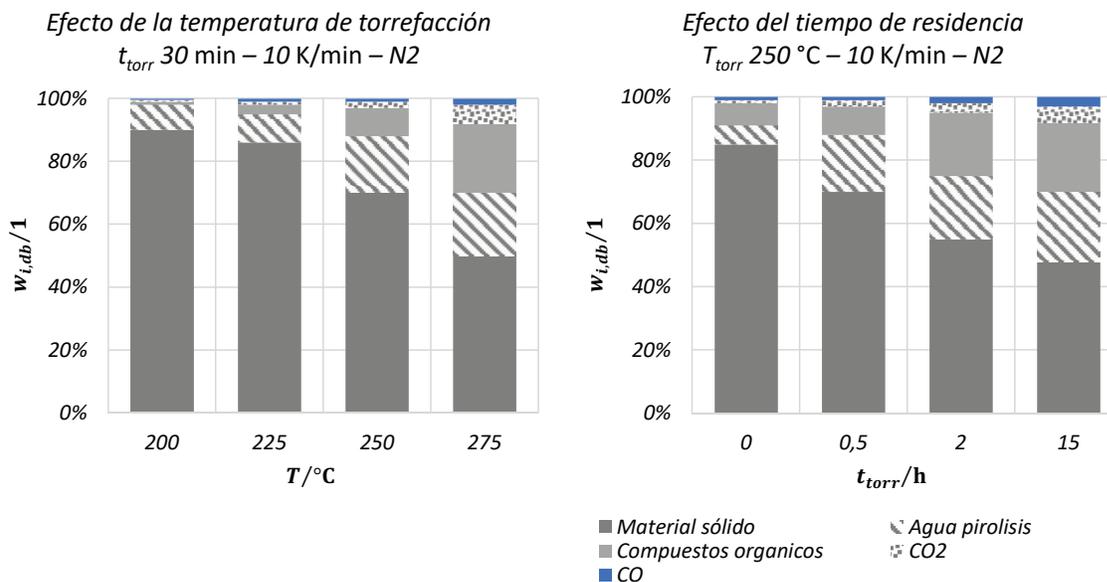


Figura 3-6. Efecto de la temperatura de torrefacción y tiempo de residencia en la torrefacción de leucaena en las fracciones másicas de productos de torrefacción. Torrefacción a 10 K/min con nitrógeno. Modificado fuente de Wannapeera [63].

La temperatura de torrefacción ocasiona incrementos considerablemente en la degradación térmica de la biomasa (reduciendo la cantidad de material sólido y aumentando la cantidad de compuestos orgánicos, agua de pírolisis y gases como CO y CO₂). Este mismo comportamiento es observado al aumentar el tiempo de residencia. Sin embargo, es necesario calentar la biomasa durante aproximadamente 15 horas para observar la misma reducción en la cantidad de material sólido variando la temperatura de 200 a 275 °C [63].

La tasa de calentamiento (dT/dt) es un parámetro operativo que presenta un efecto más complejo durante la torrefacción [39]. Poudel et al. [48] y Janssen [62] concluyen que el efecto de la tasa de calentamiento es proporcional a la suma de los efectos parciales en la zona de aumento de temperatura y la zona de sostenimiento de temperatura. Según Gómez et al. [25], durante la zona de aumento de temperatura el incremento en la tasa de calentamiento ocasiona una mayor producción de líquidos y la reducción de producto sólido.

Según Blasi y Lanzetta [39], en la zona de mantenimiento de la temperatura la velocidad de reacción es más dependiente de la cantidad de biomasa disponible para reaccionar en el instante $t_{\text{torr}} = 0 \text{ min}$. La Figura 3-7 presenta resultados TGA de torrefacción con pino a 275 °C durante 60 min a diferentes tasa de calentamiento: 5 K/min, 15 K/min y 35 K/min [62].

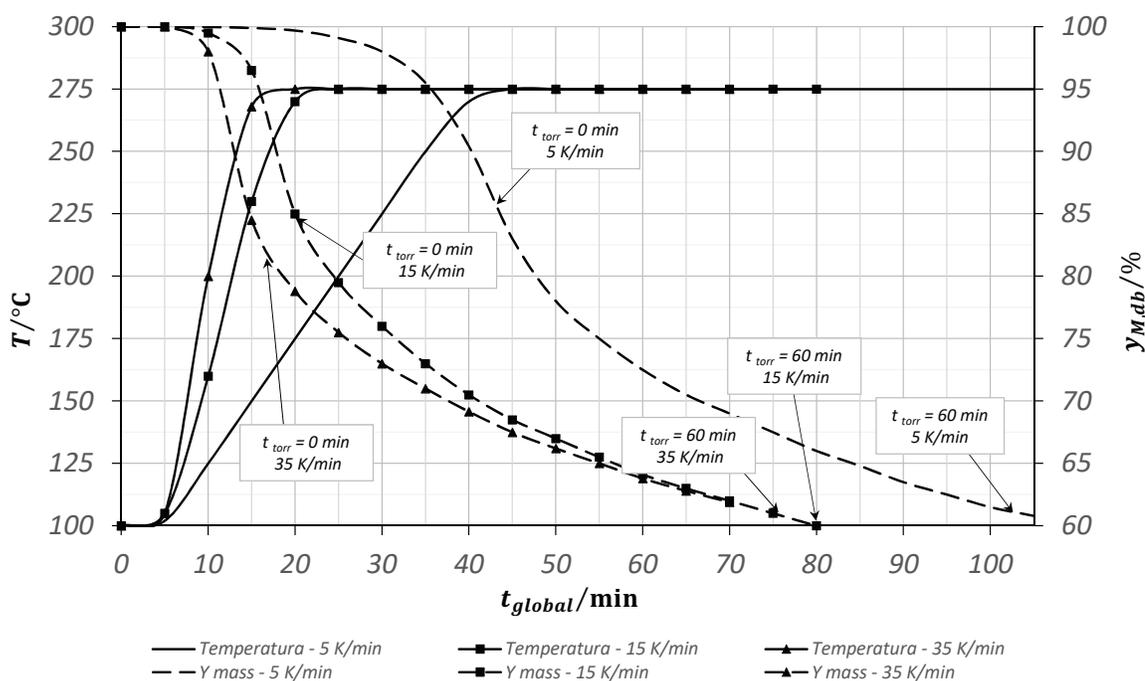


Figura 3-7. Efecto de la tasa de calentamiento en el comportamiento de pérdida de masa mediante análisis termogravimétrico. Torrefacción de Pino a 275 °C con tiempo de residencia de 60 minutos con nitrógeno como gas inerte. Modificado de Janssen [62].

En la zona de aumento de temperatura ($t_{torr} < 0$), al incrementar la tasa de calentamiento aumenta la velocidad de reacción y se reduce la cantidad de sólido en el instante $t_{torr} = 0$. Esta observación es acorde con la información presentada por Gómez et al. [25]. Cuando inicia la zona de mantenimiento de la temperatura ($t_{torr} > 0$), las muestras con baja tasa de calentamiento cuentan con una mayor cantidad de masa para reaccionar (en $t_{torr} = 0$ min) y la velocidad de reacción es mayor en esta etapa. Esto ocasiona que el menor rendimiento másico registrado (en $t_{torr} = 60$ min) sea para el experimento con 15 K/min.

La atmosfera de reacción utilizada durante la torrefacción según Lu et al. [55] y Eseltine et al. [64] se divide en: gases inertes como argón o nitrógeno; gases no inertes como CO_2 , H_2O , O_2 y gases de torrefacción (mezcla de CO_2 y CO con compuestos orgánicos generados en el mismo proceso). De acuerdo Eseltine et al. [65] la torrefacción de biomasa con gases inertes como argón o nitrógeno no reporta una diferencia significativa entre gases. El nitrógeno es el gas inerte más utilizado en la literatura para realizar torrefacción a escala laboratorio.

Según Bach et al. [66] la torrefacción con gases no inertes ocasiona un aumento en la velocidad de reacción y un menor rendimiento másico del producto sólido debido a posibles reacciones

de oxidación adicionales a las de pírolisis. La Figura 3-8 presenta el efecto de la atmosfera de reacción en el rendimiento másico de los productos para la torrefacción de cuesco de palma con nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno [67].

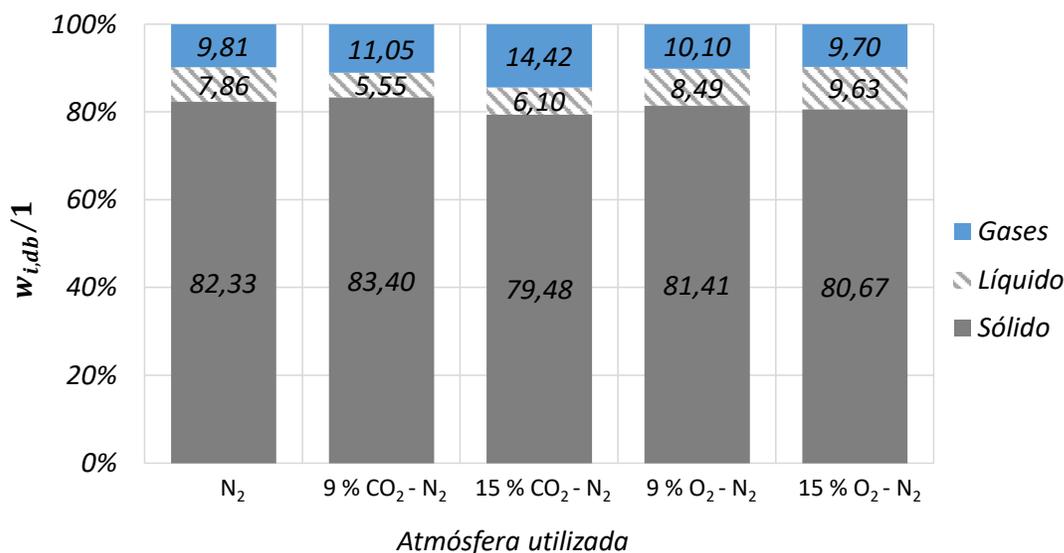


Figura 3-8. Efecto de atmosfera de reacción en productos de torrefacción de cuesco de palma a 250 °C - 30 minutos - 10 K/min [67].

El uso de altas concentraciones de dióxido de carbono en la torrefacción ocasiona una reducción en el producto sólido y un aumento en la cantidad de gases generados. La torrefacción en presencia de oxígeno ocasiona un aumento en los productos líquidos y una reducción en el producto sólido. Bach et al. [66] también realiza pruebas de torrefacción con vapor de agua como atmósfera, concluyendo que este gas también ocasiona un aumento en la velocidad de reacción.

3.3.2. Propiedades de la biomasa

Las propiedades termoquímicas de la biomasa (composición estructural, elemental y próxima) varían considerablemente dependiendo del tipo de planta, características taxonómicas y origen. Estas variaciones afectan la forma como reacciona cada biomasa durante la torrefacción, modificando tanto la velocidad de reacción como la proporción de productos sólido, líquido y gaseoso. La Figura 3-9 resume el análisis termogravimétrico de la torrefacción de diferentes tipos de biomasa a 250 °C durante 60 min con una tasa de calentamiento de 10 K/min y nitrógeno como gas inerte [9].

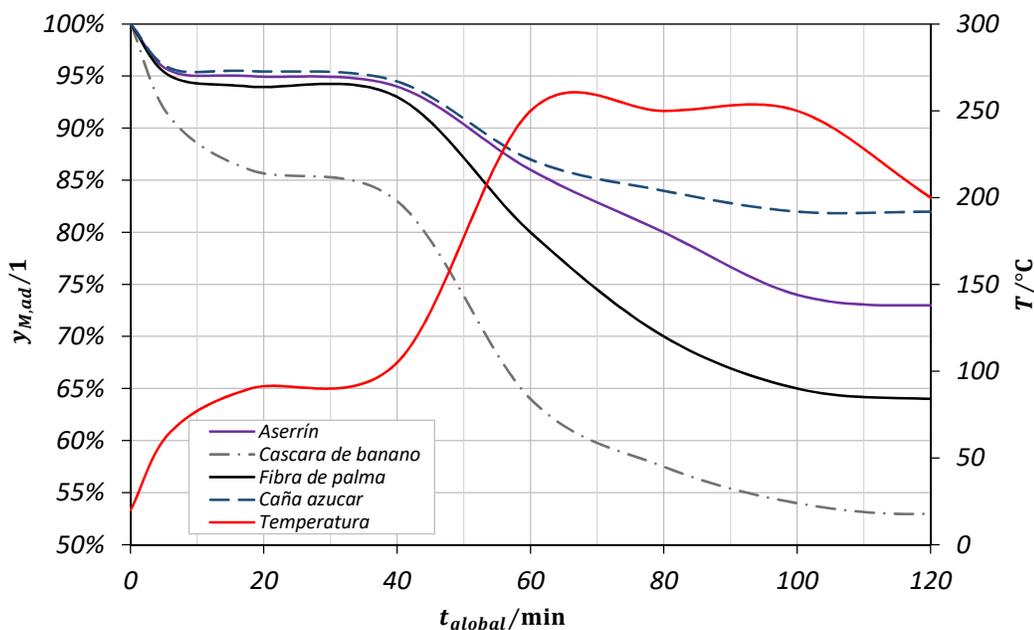


Figura 3-9. Comportamiento de diferentes biomásas con las mismas condiciones de torrefacción a 250 °C - 60 min - 10 K/min - N₂. Modificado de Granados [9].

De acuerdo a Granados et al. [9], es posible observar diferencias en el rendimiento másico hasta del 20 % solo variando el tipo de biomasa. Residuos como la fibra de palma y el café son más reactivos que la cascarilla de arroz o la caña de azúcar. Estudios realizados por Peng et al. [68] concluyen que los residuos maderable presentan un mayor rendimiento másico y energético comparado con residuos agroindustriales, debido al mayor contenido de lignina y celulosa en las primeras materias primas [34].

La humedad inicial de la biomasa es una propiedad que varía considerablemente dependiendo del tipo de biomasa. Residuos agroindustriales como la tusa de palma o las cáscaras de plátano presentan valores de humedad superiores al 50 %, mientras residuos maderables como madera de haya o el aserrín presentan valores normalmente inferiores al 25 % [23]. La variación en el contenido de humedad inicial en la biomasa afecta principalmente la demanda energética del proceso, ya que se requiere de una mayor energía para evaporar agua y garantizar que la biomasa alcance las temperaturas deseadas [69]. Durante la experimentación en laboratorio, la humedad de la biomasa es evaporada del producto sólido en la etapa de pre-secado (según la Figura 3-5) y no se considera influyente durante las reacciones de torrefacción [70].

De acuerdo a Baerns [71] y Fogler [72], el tamaño de partícula de la biomasa afecta la velocidad de reacción al modificar las condiciones de transferencia de calor y de masa tanto en el lecho como dentro de la partícula. En reacciones como la torrefacción, al disminuir el

tamaño de partícula de la biomasa aumenta la velocidad de reacción y disminuye el rendimiento másico final de la fase sólida [71]. En la Figura 3-10 se presenta este comportamiento reportado por autores como Basu [73] y Anca y Zobel [74].

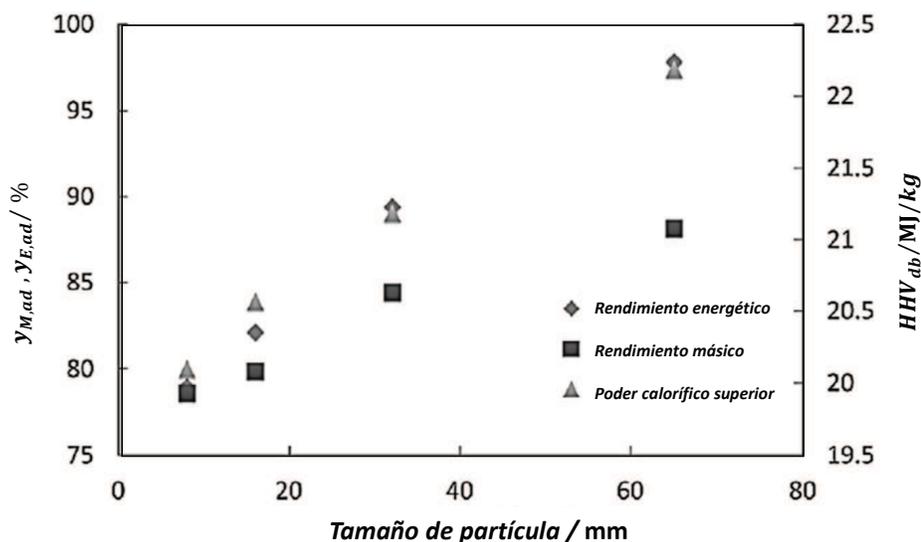


Figura 3-10. Efecto del tamaño de partícula en el rendimiento másico, energético y poder calorífico del producto sólido durante la torrefacción de madera de álamo a 250 °C - 60 min - 40 K/min con nitrógeno como gas inerte. Modificado de Basu [75].

Según Basu [75], la torrefacción con tamaños de partícula mayores a 5 mm aumenta hasta un 10 % el rendimiento másico del producto sólido comparado con tamaños de partícula inferiores a 5 mm. Al utilizar tamaños de partícula cercanos a 65 mm se reduce significativamente la velocidad de reacción debido a fenómenos de difusión, ocasionando un rendimiento másico hasta 30 % mayor que el observado sin fenómenos de transporte o reacciones secundarias.

3.4. Balance de masa y energía de la torrefacción

De acuerdo a los productos presentados en la Figura 3-4 y a los parámetros de la torrefacción, es posible formular un balance de masa y energía del proceso. La Tabla 3-1 resume un balance de masa y energía reportado por Stelt et al. [29], para la torrefacción de cedro a 250 °C y 300 °C durante 30 min con una tasa de calentamiento de 10 K/min.

En los rangos de operación de la torrefacción la cantidad de producto sólido oscila entre el 86 % y 66 %, de producto líquido entre 9 % y 28 % y de producto gaseoso entre 3 % y 5 %. El producto sólido contiene la mayor cantidad de energía inicial de la biomasa (entre el 96 % y

Tabla 3-1. Balance de masa y energía productos de torrefacción cedro [29] .

		Temperatura torrefacción		250 °C		300 °C	
		Unidad		Masa	Energía	Masa	Energía
				% m/m _{bm db}	kJ/kg _{bm db}	% w/w _{bm db}	kJ/kg _{bm db}
Producto sólido	Material sólido torrefacto		85,90	16883		65,50	14067
	Cenizas		1,30	0		1,30	0
	Total solido		87,20	16883		66,80	14067
Producto líquido	Agua pírolisis		5,70	0		6,60	0
	Ácido acético		2,10	300		7,20	1001
	Otros compuestos orgánicos		1,80	258		14,20	2280
	Total líquidos		9,60	558		28,00	3281
Producto gaseoso	Dióxido de carbono		2,84	0		3,89	0
	Monóxido de carbono		0,30	30		1,20	121
	Hidrogeno		0,01	1		0,03	1
	Metano		0,05	0		0,08	2
	Total gases		3,20	31		5,20	124

65 % de la energía inicial de la biomasa), mientras los compuestos orgánicos contenidos en el producto líquido y el monóxido de carbono con otros gases contienen entre el 3 % y 30 % de dicha energía.

Tanto la biomasa como los productos de torrefacción pueden ser caracterizados mediante diferentes técnicas que permiten cuantificar: sus elementos químicos mayoritarios (carbono, hidrogeno, nitrógeno, oxígeno y azufre), su composición estructural (contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina), su composición próxima (contenido de carbono fijo, material volátil, ceniza y humedad) o sus compuestos químicos (azucares, aceites, ácidos o moléculas más pesadas). El balance de masa de la torrefacción evaluando la composición próxima de la biomasa y los componentes mayoritarios de los productos del proceso es presentado en la Figura 3-11.

La biomasa está compuesta por cantidades iniciales de humedad, material volátil, carbono fijo y cenizas. Durante la torrefacción, la cantidad de ceniza presente en la biomasa no reacciona y se conserva en el producto sólido. Una pequeña cantidad del carbono fijo presente en la biomasa reacciona durante la torrefacción y por esta razón gran parte de este componente permanece en el producto sólido. El material volátil de la biomasa es el componente más reactivo durante la torrefacción y se transforma en compuestos orgánicos líquidos, agua de pírolisis y gases de torrefacción. El material volátil que no reacciona durante la torrefacción permanece en el producto sólido.

Del balance presentado en la Figura 3-11 se observa que la humedad del producto líquido corresponde al agua de pírolisis y al agua inicial de la biomasa. De acuerdo a Tumuluru [7], los gases de torrefacción están compuestos principalmente por CO y CO₂. Los demás gases

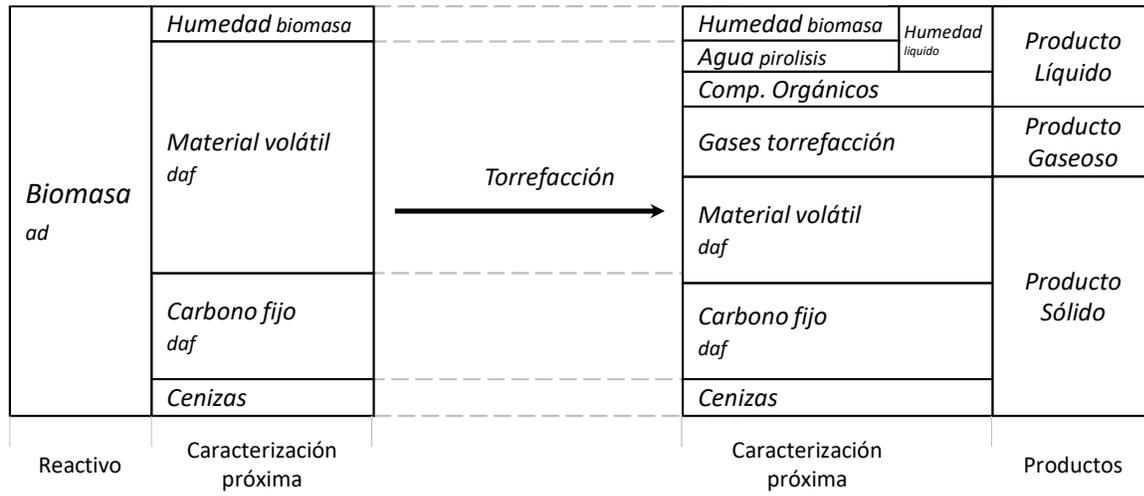
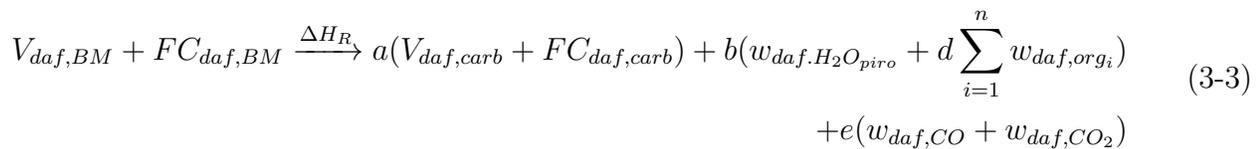


Figura 3-11. Balance de masa evaluando la composición próxima de la biomasa y de los productos de la torrefacción así como componentes mayoritarios de gases y líquidos.

como el H_2 y CH_4 suelen despreciarse debido a su baja concentración. De la Figura 3-10 es posible formular una reacción global de torrefacción en función de la caracterización próxima y los componentes mayoritarios de la torrefacción, presentada en la Ecuación 3.3.



Los coeficientes estequiométricos a , b , d y e corresponden respectivamente a las fracciones másicas de los productos sólido, producto líquido, compuestos orgánicos y gases por unidad de masa de biomasa ($m_{daf,i}/m_{daf,BM}$). De la Ecuación 3.3 es posible definir un balance de masa (base seca libre de ceniza) para las diferentes especies del proceso: biomasa, producto sólido, líquido y gaseoso; acorde respectivamente con las Ecuaciones 3.4 a 3.7.

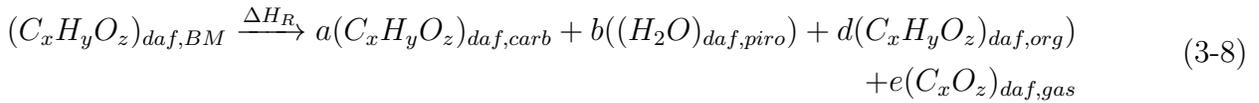
$$w_{daf,BM} = V_{daf,BM} + FC_{daf,BM} = w_{daf,carb} + w_{daf,liq} + w_{daf,gas} \quad (3-4)$$

$$w_{daf,carb} = a(V_{daf,carb} + FC_{daf,carb}) \quad (3-5)$$

$$w_{daf,liq} = b(w_{daf,H_2O_{piro}} + d \sum_{i=1}^n w_{daf,org_i}) \quad (3-6)$$

$$w_{daf,gas} = e(w_{daf,CO} + w_{daf,CO_2}) \quad (3-7)$$

Para determinar el balance de masa de los componentes elementales en la torrefacción es necesario formular una reacción de torrefacción global en función de su composición elemental. Según Granados et al. [9], dicha reacción corresponde a la presentada en la Ecuación 3.8. Se supone que la cantidad de nitrógeno presente en la biomasa es despreciable y los compuestos orgánicos presentes en el producto líquido son hidrocarburos oxigenados que contienen solamente elementos químicos C, H y O.



De acuerdo a Fu et al [76], durante la torrefacción de especies como cascarilla de arroz o paja de algodón se reporta la producción de ácido cianhídrico - HCN después de 250 °C, pero su concentración es tan baja que en ocasiones es posible despreciarlos. Para la composición química de gases se supone la presencia de los elementos C y O debido a la presencia mayoritaria de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂).

Considerando los coeficientes estequiométricos a, b, d y e como las fracciones másicas de cada especie (en $m_{daf,i}/m_{daf,BM}$) y realizando un balance de masa por elemento (carbono, hidrogeno y oxigeno) se obtienen las Ecuaciones 3.9 a 3.11

$$m_{daf,BM}C_{daf,BM} = m_{daf,carb}C_{daf,carb} + m_{daf,gas} \left(\frac{M_{r,C}}{M_{r,CO}}w_{daf,CO} + \frac{M_{r,C}}{M_{r,CO_2}}w_{daf,CO_2} \right) + m_{daf,org}C_{daf,org} \quad (3-9)$$

$$m_{daf,BM}H_{daf,BM} = m_{daf,carb}H_{daf,carb} + m_{daf,org}H_{daf,org} + m_{daf,H_2O_{piro}} \frac{M_{r,H}}{M_{r,H_2O}} \quad (3-10)$$

$$m_{daf,BM}O_{daf,BM} = m_{daf,carb}O_{daf,carb} + m_{daf,org}O_{daf,org} + m_{daf,H_2O_{piro}} \frac{M_{r,O_2}}{M_{r,H_2O}} + m_{daf,gas} \left(\frac{M_{r,O}}{M_{r,CO}}w_{daf,CO} + \frac{M_{r,O_2}}{M_{r,CO_2}}w_{daf,CO_2} \right) \quad (3-11)$$

Para determinar las fracciones másicas del carbono, hidrógeno y oxigeno presentes en los compuestos orgánicos de los productos líquidos (base seca libre de ceniza) se despejan de las Ecuaciones 3.9, 3.10 y 3.11 las incógnitas $C_{daf,org}$, $H_{daf,org}$ y $O_{daf,org}$. Las Ecuaciones 3.12 a 3.14 presentan la forma de cálculo de dichos elementos en los compuestos orgánicos [10].

$$C_{daf,org} = \frac{m_{daf,BM}C_{daf,BM} - m_{daf,carb}C_{daf,carb} - m_{daf,gas} \left(\frac{M_{r,C}}{M_{r,CO}} w_{daf,CO} + \frac{M_{r,C}}{M_{r,CO_2}} w_{daf,CO_2} \right)}{m_{daf,liq}(1 - w_{daf,H_2O_{piro}})} \times 100 \quad (3-12)$$

$$H_{daf,org} = \frac{m_{daf,BM}H_{daf,BM} - m_{daf,carb}H_{daf,carb} - \frac{1}{9}m_{daf,liq}w_{daf,H_2O_{piro}}}{m_{daf,liq}(1 - w_{daf,H_2O_{piro}})} \times 100 \quad (3-13)$$

$$O_{daf,org} = 100 - C_{daf,org} - H_{daf,org} \quad (3-14)$$

El balance de energía de la reacción de torrefacción se realiza acorde con las siguientes consideraciones: los compuestos orgánicos y el agua de pírolisis son agrupados en los productos líquidos; el dióxido de carbono y el monóxido de carbono son agrupados en los productos gaseosos; la entalpia de formación de los reactivos y los productos corresponde solamente a al poder calorífico de cada especie (el calor latente ocasionado por variaciones de temperatura en el proceso se desprecia). De acuerdo estas suposiciones, se define un volumen de control para el balance de energía de la reacción de torrefacción mostrado en la Figura 3-12.

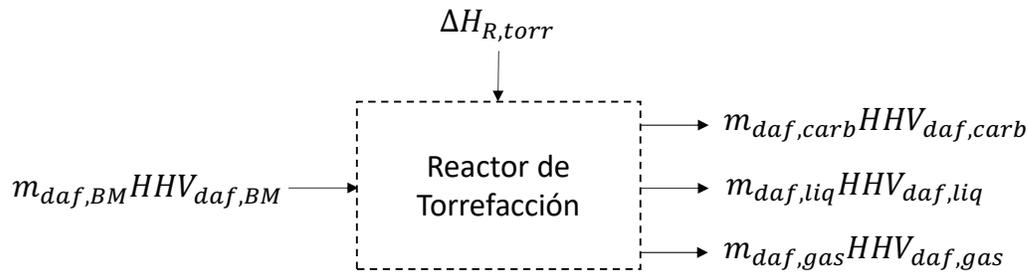


Figura 3-12. Volumen de control para balance de energía de torrefacción [73].

El poder calorífico de las muestras sólidas puede determinarse de manera experimental o a partir de las correlaciones experimentales reportadas por Demirbas [77] y Sheng y Azevedo [78], las cuales se presentan en las Ecuaciones 3-15 y 3-16. Dichas correlaciones permiten determinar el poder calorífico superior en base seca libre de ceniza (daf) a partir de la composición próxima de la materia prima (de acuerdo a Demirbas [77] estas correlaciones tienen un error relativo entre el 0,1 y el 4% [77]).

Aunque en la literatura es frecuente el uso de correlaciones experimentales en base a la composición última o elemental [77], durante el análisis de resultados del presente estudio se registra un buen ajuste entre los valores experimentales de poder calorífico y los calculados con la Ecuación 3-15 (análisis presentado en el Capítulo 4).

Para la determinación del poder calorífico de los gases de torrefacción se utiliza la Ecuación 3.17, donde $HHV_{daf,gas}$ es el poder calorífico del gas (el valor 10,100 MJ/kg corresponde al poder calorífico superior del CO) [10].

$$HHV_{daf,sol} = 0,312FC_{daf,sol} + 0,1534V_{daf,sol} \quad (3-15)$$

$$HHV_{daf,sol} = -3,0368 + 0,2218V_{daf,sol} + 0,2601FC_{daf,sol} \quad (3-16)$$

$$HHV_{daf,gas} = 10,100w_{daf,CO} \quad (3-17)$$

$$HHV_{daf,org} = 0,3409C_{daf,org} + 1,3220H_{daf,org} + 0,1199O_{daf,org} \quad (3-18)$$

El poder calorífico de los compuestos orgánicos puede determinarse experimentalmente o utilizando correlaciones experimentales como la presentada en la Ecuación 3.18, la cual corresponde a una correlación experimental para alquitranes propuesta por Li y Suzuki [79]. De la Figura 3-12 se formula el balance de energía de la reacción de torrefacción, presentada en la Ecuación 3.19. La entalpía de reacción se define como la diferencia entre la energía de los productos menos la energía de los reactivos. El signo de la entalpía de reacción indica si el proceso de torrefacción es endotérmico o exotérmico.

$$\frac{\Delta H_{R,torr}}{m_{daf,BM}} = w_{daf,carb}HHV_{daf,carb} + w_{daf,liq}HHV_{daf,liq} + w_{daf,gas}HHV_{daf,gas} - HHV_{daf,BM} \quad (3-19)$$

3.5. Modelos cinéticos de torrefacción

Debido a que la torrefacción presenta un complejo conjunto de reacciones de depolimerización, devolatilización y carbonización (características de la pirolisis de biomasa), es frecuente la aplicación de modelos cinéticos formales. Según Blasi et al. [39] y Prins et al. [80] los modelos cinéticos más utilizados para la pirolisis de biomasa son: modelos de una reacción global sencilla y modelos de múltiples reacciones.

Debido a los diferentes regímenes de calentamiento durante la torrefacción (presentados en la Figura 3-5), varios autores reportan modelos cinéticos para la zona de sostenimiento de la temperatura (o etapa a temperatura constante) y para la zona de aumento de temperatura (temperatura variable con una tasa de calentamiento) [27]. La Tabla 3-2 presenta un resumen de los modelos cinéticos utilizados en la literatura.

Tabla 3-2. Resumen de modelos cinéticos de torrefacción de biomasa.

Autores	Mecanismo cinético	Muestra	Especies	Parámetros cinéticos	Rango
W.-H. Chen [81]	Una reacción global en zona de sostenimiento. $B \xrightarrow{k} C$ $(1 - X)^{1-n} - (1 - X_0)^{1-n} = k(n - 1)(t - t_0)$ $X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$ $k = A_0 \exp(-E_A/RT)$	Celulosa, hemicelulosa, lignina y xilosa	Materia prima y producto sólido	Celulosa: $n = 3$ $E_A = 187,1 \text{ kJ/mol}$ $A_0 = 4,13 \times 10^{16} \text{ min}$ Hemicelulosa: $n = 1$ $E_A = 124,4 \text{ kJ/mol}$ $A_0 = 2,86 \times 10^9 \text{ min}$	200 a 300 °C - 10 K/min - 60 minutos
Di Blasi y Lanzetta [39] / M.J. Prins et al. [80]	Dos etapas con reacciones paralelas en zona de sostenimiento. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k} C$ $A \xrightarrow{k_{v1}} V_1$ $B \xrightarrow{k_{v1}} V_2$ $\frac{m_t}{m_0} = \left(1 + \frac{[k_1 K_1 - k_1 k_2]}{[K_1(K_2 - K_1)]}\right) e^{-K_1 t} + \frac{[k_1 K_2 - k_1 k_2]}{[K_2(K_2 - K_1)]} e^{-K_2 t} + \frac{k_1 k_2}{K_1 K_2}$ $K_1 = k_1 + k_{v1}$ $K_1 = k_2 + k_{v2}$	Xilosa / Madera - Sauco	Biomasa, producto sólido y volátiles*	M.J. Prins et al. $k_1 = 2,8 \times 10^4 \exp\left(\frac{-75,97}{RT}\right)$ $k_{v1} = 3,23 \times 10^7 \exp\left(\frac{-114,21}{RT}\right)$ $k_2 = 1,10 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-151,71}{RT}\right)$ $k_{v2} = 1,45 K_2$	220 a 300 °C - 10 K/min - 2 horas Todas las constantes de reacción en 1/s y R en kJ/molK.
Rincón y Gómez [25] / Luo [82]	Tres reacciones paralelas en zona de calentamiento. $y_1 \xrightarrow{k_{0,1}; E_{A,1}; n_1} \text{Producto 1}$ $y_2 \xrightarrow{k_{0,2}; E_{A,2}; n_2} \text{Producto 2}$ $y_3 \xrightarrow{k_{0,3}; E_{A,3}; n_3} \text{Producto 3}$ $\frac{dw_{BM}}{dt} = -y_1 k_{0,1} e^{-\frac{E_{A,1}}{RT}} w_{BM}^{n_1} - y_2 k_{0,2} e^{-\frac{E_{A,2}}{RT}} w_{BM}^{n_2} - y_3 k_{0,3} e^{-\frac{E_{A,3}}{RT}} w_{BM}^{n_3}$ $y_1 + y_2 + y_3 = 1$	Cuesco de palma / madera de álamo	Biomasa y 3 producto sólido.	Reacción 1 (arriba [25], abajo [81]): $E_{A,1} = 186; k_{0,1} = 15,70; y_1 = 0,28$ $E_{A,1} = 107; k_{0,1} = 21,41; y_1 = 0,14$ Reacción 2 (arriba [25], abajo [81]): $E_{A,2} = 251; k_{0,2} = 19,03; y_2 = 0,32$ $E_{A,2} = 199; k_{0,2} = 36,65; y_2 = 0,35$ Reacción 3 (arriba [25], abajo [81]): $E_{A,3} = 40; k_{0,3} = 0,38; y_3 = 0,29$ $E_{A,3} = 51; k_{0,3} = 9,36; y_3 = 0,02$	120 a 520 °C - 1 a 10 K/min Todas las constantes de reacción en ln(1/s) y R en kJ/molK.
Shafizadeh [83], Thurner y Mann [46]	Tres reacciones paralelas acopladas a ocho reacciones homogéneas en zona de calentamiento. $W_{(s)} \xrightarrow{k_1} G_{(g)}$ $W_{(s)} \xrightarrow{k_2} T_{(g)}$ $W_{(s)} \xrightarrow{k_3} C_{(s)}$ $k_i = A_i \exp(-E_{A,i}/RT)$	Madera	Materia prima, producto sólido, alquitranes y gases. Especies adicionales**.	$E_{A,1} = 88,6 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,2} = 112,7 \text{ kJ/mol}$ $E_{A,3} = 106,5 \text{ kJ/mol}$ $A_1 = 1,435 \times 10^4 \text{ 1/s}$ $A_2 = 4,125 \times 10^6 \text{ 1/s}$ $A_3 = 7,377 \times 10^5 \text{ 1/s}$	200 a 500 °C - 10 K/min

*producto determinado por diferencia, no reporta parámetros cinéticos para esta especie.

** Especies adicionales: N₂, O₂, H₂O, H₂, CH₄, CO, CO₂, ácido fórmico, ácido acético, fenol y benceno.

Los modelos de una reacción global son los más sencillos. Estos mecanismos son útiles para describir la tasa global de degradación del sólido, pero no pueden ser utilizados para predecir la distribución de los productos en la reacción (normalmente suponen una relación de carbonizado - volátiles o biomasa - carbonizado constante). Autores como Chen et al. [81] utilizan este modelo para describir la pérdida de masa durante la torrefacción en la zona de sostenimiento de temperatura. En este trabajo se reporta un error relativo máximo del 34%, comparado con resultados experimentales de torrefacción de celulosa, hemicelulosa y lignina. Según este estudio, los errores observados con este modelo son aceptables cuando la temperatura de operación evaluada es menor a 300 °C.

Los modelos de múltiples reacciones son más complejos de evaluar, debido a que consideran o múltiples reacciones simultáneas o especies intermedias que no pueden ser medidas experimentalmente con facilidad. El modelo de reacciones múltiples más utilizado en la torrefacción es el propuesto por Blasi y Lanzetta [39]. Este modelo está definido para la zona de sostenimiento de temperatura y considera dos etapas: una etapa inicial donde la biomasa (A) reacciona para formar un material sólido intermedio (B) con un bajo grado de polimerización y unos volátiles iniciales (V1); posteriormente (B) reacciona descomponiéndose en unos volátiles (V2) y un material carbonizado (C) con un mayor grado de polimerización.

Este modelo reporta un buen ajuste en la zona de sostenimiento de temperatura y es frecuentemente usado en modelamiento de reactores de torrefacción [84]. Sin embargo, este modelo no permite predecir la velocidad de reacción en condiciones de aumento de temperatura (ya que tanto su formulación matemática como su ejecución experimental requiere de elevadas tasas de calentamiento para desprestigiar la pérdida de masa en esta etapa) [39].

Autores como Shafizadeh y Chin [83] y Thurner et al. [27] utilizan modelos cinéticos de un paso o reacción global con algunas variaciones. El modelo cinético propuesto por Shafizadeh y Chin [83] es frecuentemente implementado en simulaciones numéricas, ya que permite estimar la distribución de productos sólido, líquido y gaseoso.

El modelo presentado por Gómez et al. [25] considera tres reacciones paralelas e independientes a partir de tres pseudo-componentes iniciales y_1 , y_2 y y_3 contenidos en la biomasa. El uso de tres reacciones paralelas permite ajustar los parámetros del modelo de forma precisa a la cinética de reacción evaluada experimentalmente en la zona de aumento de temperatura.

De acuerdo a Basu [73] y Bach et al. [66] durante la pirólisis de biomasa es posible evidenciar tres picos en la velocidad de reacción como los observados en la Figura 2-2. El modelo de tres pseudo-componentes relaciona dichos picos con la tasa de degradación térmica de la celulosa, hemicelulosa y lignina; considerando que ellas reaccionan de manera independiente durante pirólisis y la suma de sus pérdidas de masa corresponde a la pérdida total de la muestra

sólida [82]. En este modelo se ajustan y separan tanto la magnitud como el tiempo de cada pico observado en el análisis termogravimétrico.

La restricción más importante de este modelo es la dificultad para calcular la tasa de producción de volátiles como gases o compuestos orgánicos, ya que utiliza una relación constante de biomasa y carbonizado. Sin embargo, es posible aplicar el mismo método de evaluación de parámetros cinéticos del producto sólido a los volátiles, conociendo curvas experimentales de producción de gases o compuestos orgánicos.

Este modelo presenta un buen ajuste de los parámetros cinéticos con los resultados experimentales de pírolisis en condiciones de aumento de temperatura. Luo [82] presenta resultados de torrefacción aplicando este modelo cinético e indicando errores relativos menores al 0,5 %. Debido a la necesidad de obtener una curva termogravimétrica en un rango de temperaturas superior al evaluado en la torrefacción, este modelo no es frecuentemente utilizado en la cinética de reacción para torrefacción (para observar la totalidad de los picos de velocidad de reacción es necesario calentar la muestra hasta 600 °C).

4. Procedimiento experimental

En el presente capítulo se expone el procedimiento experimental para las pruebas de torrefacción. Las pruebas se realizan en dos montajes: termobalanza y retorta. La Figura 4-1 presenta el protocolo general de experimentación. La metodología se divide en cuatro secciones: preparación de materia prima, pruebas en termobalanza, pruebas en retorta y caracterización de materia prima y productos.

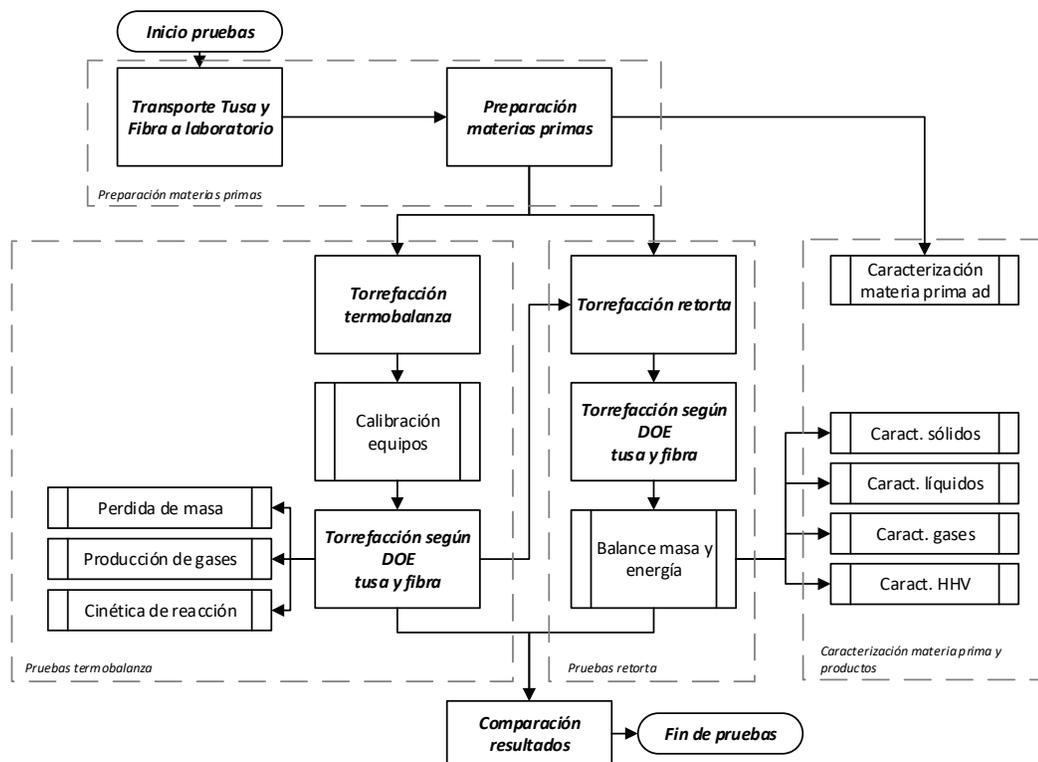


Figura 4-1. Protocolo de experimentación durante la investigación desde recolección de materias primas hasta comparación de resultados en montajes experimentales.

Aunque la labor experimental se ejecuta en dos montajes, los factores experimentales a evaluar son transversales en toda la investigación: temperatura de torrefacción T_{torr} , tiempo de residencia t_{torr} y tasa de calentamiento dT/dt . La Figura 4-2 presenta el diseño de experimentos a ejecutar en ambos montajes. Se realiza un experimento central (el cual cuenta con un control estadístico de tres replicas), y la evaluación de los parámetros se realiza utilizando

para cada factor un nivel superior e inferior (manteniendo constante las demás condiciones del proceso y ejecutado con una réplica).

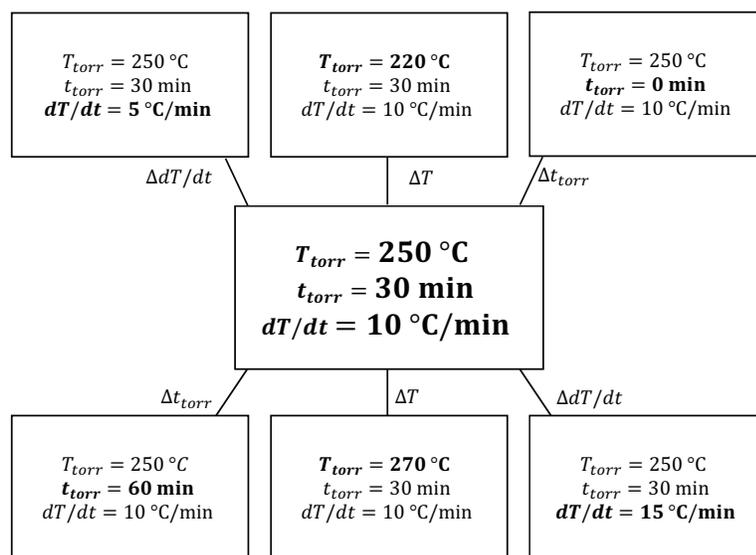


Figura 4-2. Diagrama de experimentación en termobalanza y retorta con factores experimentales a evaluar.

Para cada materia prima (tusa y fibra) se realiza un total de 7 tratamientos. En las siguientes secciones se presenta en detalle el diseño de experimentos a utilizar en cada montaje experimental con sus respectivos parámetros, factores, variables respuesta, réplicas y tratamientos.

Plan experimental en termobalanza:

Las condiciones de operación en este equipo son seleccionadas para reducir los efectos de transferencia de masa y de calor tanto en el lecho como dentro de la partícula. Dichas condiciones experimentales permiten analizar la torrefacción libre de efectos ajenos a las reacciones químicas del proceso (libres de difusión entre partículas, recondensación o gradientes de temperatura). Este tipo de análisis se conoce como análisis de cinética intrínseca [71].

Los parámetros experimentales o valores fijos en la termobalanza son el tamaño de la muestra, el tamaño de partícula y el flujo de nitrógeno. Para validar que el tamaño de la muestra y el tamaño de partícula seleccionados en la experimentación garantizan condiciones de cinética intrínseca, se realizan unas pruebas preliminares de determinación de efectos de transferencia de calor y masa. Los resultados de las pruebas preliminares son presentados en el Anexo B y permiten formular los parámetros experimentales y las variables respuesta expuesto en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Parámetros experimentales y variables para la torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite en termobalanza.

Parámetros experimentales	
Masa de muestra / g	1 ± 0,05
Tamaño de partícula / mm	0,25 - 1
Humedad de la muestra / % g/g	< 5
Flujo de nitrógeno / sccm	1500 ± 1
Presión del proceso / atm	0,72
Variables respuesta	
Curva de pérdida de masa	
Curva de producción de gases	
Balance másico de productos	
Rendimiento másico productos	

Las variables respuesta más importantes de este diseño experimental (tanto aquellas medidas experimentalmente como las calculadas a partir de datos experimentales) son: la curva de pérdida de masa, la curva de producción de gases (CO y CO₂), el balance másico de los productos (el producto líquido se estima por diferencia) y el rendimiento másico del material sólido, líquido y gaseoso, todos determinados en continuo. Los tratamientos experimentales constan de 14 experimentos de torrefacción en termobalanza y se presenta en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2. Tratamientos experimentales de torrefacción en termobalanza. TB hace referencia a termobalanza.

Tratamiento	Biomasa	Temperatura de torrefacción - T_{torr}	Tiempo de residencia - t_{torr}	Tasa de calentamiento - dT/dt
		°C	min	K/min
T270-30-10-TB	Tusa	270	30	10
T250-30-10-TB	Tusa	250	30	10
T220-30-10-TB	Tusa	220	30	10
T250-0-10-TB	Tusa	250	0	10
T250-60-10-TB	Tusa	250	60	10
T250-30-5-TB	Tusa	250	30	5
T250-30-15-TB	Tusa	250	30	15
F270-30-10-TB	Fibra	270	30	10
F250-30-10-TB	Fibra	250	30	10
F220-30-10-TB	Fibra	220	30	10
F250-0-10-TB	Fibra	250	0	10
F250-60-10-TB	Fibra	250	60	10
F250-30-5-TB	Fibra	250	30	5
F250-30-15-TB	Fibra	250	30	15

Plan experimental en retorta:

El tamaño de partícula utilizado en la retorta es el mismo al utilizado en las pruebas termobalanza. El tamaño de muestra es seleccionado en función del volumen máximo de llenado en la retorta, la densidad a granel de cada materia prima y la cantidad de producto requerido para la caracterización.

La retorta cuenta con un volumen máximo de llenado cercano a 113 mL y la biomasa con la menor densidad a granel es la tusa ($\rho_{db,sol} = 0,264 \text{ g/cm}^3$). El volumen de llenado de la retorta permite un tamaño de muestra máximo de tusa cercano a 31 g. En la retorta no es posible minimizar el efecto de fenómenos de transporte y la ocurrencia de reacciones secundarias. Por lo que los resultados obtenidos tendrán incluidos dichos efectos.

Teniendo en cuenta el volumen de llenado de la retorta se selecciona un tamaño de muestra de 20 g para la tusa y la fibra. Esta cantidad de material es suficiente para caracterizar los productos sólido, líquido y gaseoso. Debido a que el tamaño de la muestra en la retorta es mayor al utilizado en la termobalanza, es posible realizar la caracterización fisicoquímica de los productos del proceso. Los parámetros experimentales y variables respuesta utilizado en la retorta se resume en la Tabla 4-3. En la Tabla 4-4 se presentan los tratamientos experimentales desarrollados durante las pruebas en retorta.

Tabla 4-3. Parámetros experimentales y variables respuesta para la torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite en retorta.

Parámetros experimentales	
Masa de muestra / g	20 ± 0,1
Tamaño de partícula /mm	0,25 - 1
Humedad de la muestra / % g/g	< 5
Presión del proceso / atm	0,72
Variables respuesta	
Proceso	Rendimiento másico de productos
	Rendimiento energético de productos
	Perfiles de calentamiento en lecho
Producto sólido	Composición elemental
	Composición próxima
	Composición estructural
	Poder calorífico superior
Producto líquido	Composición elemental
	Contenido de humedad
	Composición de compuestos orgánicos
	Poder calorífico superior
Producto gaseoso	Composición de gases
	Poder calorífico superior

La humedad inicial de la biomasa es minimizada para reducir el tiempo de pre-secado en la retorta y la cantidad de agua de la biomasa condensada en el erlenmeyer. Para este parámetro se realizan pruebas de secado a 20 g de tusa y fibra (con una humedad cercana al 10 %) en un horno a 105 °C y se monitorea su pérdida de masa cada 10 minutos durante 1 hora. De estos experimentos previos se concluye que en 20 minutos se evapora el 95 % de la humedad inicial de la biomasa (con las condiciones indicadas).

Las variables respuesta se agrupan en variables del proceso, del producto sólido, del producto líquido y del producto gaseoso. La caracterización experimental del poder calorífico superior de sólidos y líquidos, así como el análisis elemental de líquidos solo se realiza a los

experimentos en los que varía la temperatura de torrefacción. La composición estructural del producto sólido solo se realiza al experimento central. Las demás variables respuesta (incluidas las variables del proceso) son evaluadas experimentalmente para todos los tratamientos en la retorta.

Tabla 4-4. Tratamientos experimentales de torrefacción en retorta. RE hace referencia a retorta.

Tratamiento	Biomasa	Temperatura de torrefacción - T_{torr}	Tiempo de residencia - t_{torr}	Tasa de calentamiento - dT/dt
		°C	min	K/min
T270-30-10-RE	Tusa	270	30	10
T250-30-10-RE	Tusa	250	30	10
T220-30-10-RE	Tusa	220	30	10
T250-0-10-RE	Tusa	250	0	10
T250-60-10-RE	Tusa	250	60	10
T250-30-5-RE	Tusa	250	30	5
T250-30-15-RE	Tusa	250	30	15
F270-30-10-RE	Fibra	270	30	10
F250-30-10-RE	Fibra	250	30	10
F220-30-10-RE	Fibra	220	30	10
F250-0-10-RE	Fibra	250	0	10
F250-60-10-RE	Fibra	250	60	10
F250-30-5-RE	Fibra	250	30	5
F250-30-15-RE	Fibra	250	30	15

4.1. Preparación de materias primas

Dos tipos de residuos de palma de aceite son evaluados en este estudio: racimo vacío o tusa y fibra de mesocarpio. Estos residuos son recolectados en una planta de beneficio localizada en la región de los llanos orientales en el Departamento del Meta, Colombia. La palma de aceite sembrada en esta plantación es de especie híbrida *Elaeis guineensis* con *Elaeis oleifera* de variedad tenera (información detallada de la especie presentada en el Anexo A). La Figura 4-3 expone la zona de recolección de las muestras y la presentación general de cada residuo en la planta de beneficio.

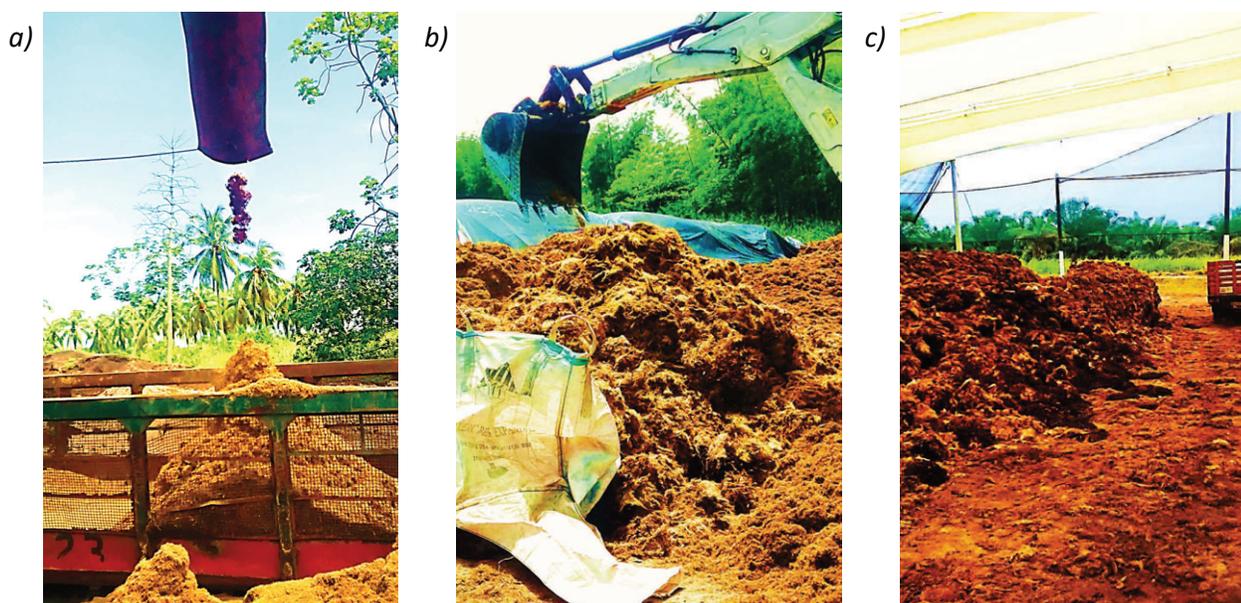


Figura 4-3. Labores de recolección de residuos de tusa y fibra de palma de aceite en planta de beneficio: a) Zona recolección fibra posterior al prensado, b) zona de recolección de tusa posterior al prensado y picado, c) zona de almacenamiento tusa y fibra en planta de beneficio.

En la planta de extracción se seleccionan 500 kg de cada uno de los residuos y de este bache se separan y seleccionan 30 kg de tusa y de fibra al azar para la caracterización de materias primas y labores experimentales. Este material se transporta al Laboratorio de Transmisión de Calor de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, donde es secado hasta un 25 % de humedad y posteriormente molida en un molino de martillos marca Agico CF420 con una malla de 4 mm (molienda gruesa).

Para los experimentos de torrefacción en termobalanza y retorta se seleccionan 3 kg de tusa y fibra al azar. Estas muestras se secan nuevamente en un horno eléctrico a 105 °C durante

18 h (la muestra alcanza una humedad inferior al 5 %). El material seco es molido en un molino de cuchillas marca Retsch SM-100 NEU con mallas de 1 mm (molienda fina) y tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 250 μm y 1000 μm . Este material es almacenado en recipientes sellados y refrigerado en una nevera convencional.

En el presente estudio no se consideran variaciones en las propiedades fisicoquímicas de la biomasa en función de la zona o fecha de recolección. De acuerdo a datos reportados en la Tabla 2-1 la variación en la composición elemental y el poder calorífico de residuos de tusa y fibra de palma para especies de Malasia y Colombia son inferiores al 5,7 % y 8,2 % respectivamente.

4.2. Pruebas en termobalanza

4.2.1. Montaje experimental

Las pruebas en termobalanza se ejecutan en una macro-termobalanza instalada en el Laboratorio de Transmisión de Calor de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Este equipo permite medir variaciones de masa, temperatura y concentración de gases en continuo. La Figura 4-4 presenta el montaje experimental con su esquema de instalación y sus componentes principales agrupados en 5 subconjuntos.

Sistema de calentamiento:

La termobalanza cuenta con un reactor vertical de cuarzo (6) en el cual se calienta controladamente una muestra de masa cercana a 1 g utilizando un horno eléctrico (7). La muestra está suspendida dentro del horno mediante un crisol (8) y un soporte crisol (9), ambos fabricados en cuarzo. El controlador de temperatura (20) de marca Watlow EZ Zone PM4 permite la configuración de rutinas de calentamiento utilizando un control PID de rampas y escalones de temperatura.

El sistema de calentamiento cuenta con dos puntos de medición de temperatura: temperatura de control (20) y temperatura muestra (9), ambas con termopares tipo K. La temperatura de control (20) se monitorea en un punto cercano a la superficie del horno eléctrico, mientras la temperatura de la muestra (9) es medida en un punto entre el crisol y la muestra (ver Detalle A Figura 4-4).

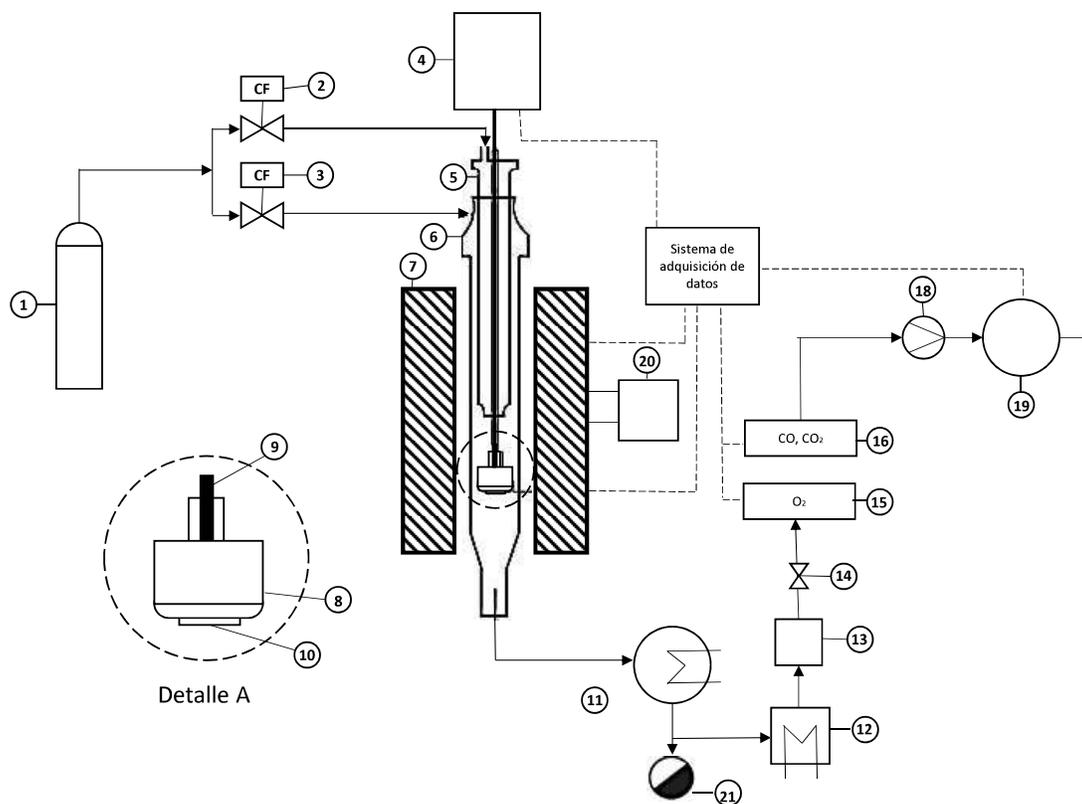


Figura 4-4. Esquema de montaje de la termobalanza. Numeración: 1) cilindro de nitrógeno, 2 y 3) reguladores de flujo másico de nitrógeno, 4) balanza, 5) tapa superior reactor, 6) reactor de cuarzo, 7) horno circular eléctrico, 8) crisol de cuarzo, 9) termopar tipo K, 10) soporte crisol, 11) intercambiador de calor 1, 12) intercambiador de calor 2, 13) filtros de lana de vidrio, 14) válvula reguladora de caudal, 15) analizador O₂, 16) analizador CO y CO₂, 18) bomba de diafragma, 19) medidor de flujo volumétrico, 20) controlador de temperatura, 21) balón de vidrio. Modificado de Fernández [85].

Sistema de medición de masa:

La medición de la masa se realiza utilizando una balanza analítica marca Ohaus Adventurer PA214 de precisión 0,1 mg (4). La muestra contenida en el crisol (8) y suspendida al soporte crisol (10), se conecta a la balanza analítica (4) mediante una cadena metálica en su zona inferior. Este conjunto está alineado para no entrar en contacto con ninguna superficie del reactor u otro componente, eliminando perturbaciones o mediciones erradas durante la experimentación.

Sistema de manejo de gases y condensables:

En la operación de la termobalanza se consideran los flujos: gas inerte; gases de torrefacción y volátiles condensables. El gas inerte utilizado en la experimentación es nitrógeno N_2 grado 5. El nitrógeno ingresa al reactor de cuarzo (6) en la zona superior y tiene una entrada de nitrógeno secundario por la tapa superior (5). El flujo volumétrico total de gases (gases de torrefacción mas el flujo de nitrógeno) se controla utilizando dos controladores de flujo másico (2 y 3) marca Cole Parmer 16 Series EW32907 y regulando manualmente una válvula de aguja (14), con una configuración fija durante toda la experimentación.

El nitrógeno pasa a través de la muestra y arrastra los gases de torrefacción y volátiles condensables fuera del reactor de cuarzo. Los volátiles condensables y gases pasan por dos condensadores de tubos concéntricos (11 y 12) que operan con agua fría y por un filtro con lana de vidrio (13). El material condensado es almacenado en un balón de vidrio (21). Los gases no condensables y el nitrógeno son succionados con una bomba de diafragma (18) marca KNF - N 86 KNP. Estos gases son dirigidos al sistema de medición de gases y posteriormente liberados a una chimenea fuera del laboratorio.

Sistema de medición de gases:

Se mide la fracción volumétrica y el caudal total de gases de manera continua durante la prueba. La fracción volumétrica de los gases CO y CO_2 se mide utilizando un banco de analizadores en continuo marca Emerson X-Stream X2GC Ref. IR-TCD (16). El montaje también cuenta con un banco de analizadores de H_2 y CH_4 (marca Emerson X-Stream X2GC Ref. IR-TCD), pero sus resultados no son reportados debido a que su concentración fue cero durante la experimentación (acorde con la literatura [63]). Para garantizar una atmosfera inerte, se registra la concentración de oxígeno O_2 en los gases con un analizador marca Emerson X-Stream X2GC Ref. EO2 (15). La medición de caudal de gas se realiza con un medidor volumétrico marca Ritter TG3 (19).

Sistema de adquisición de datos:

Los datos son almacenados durante la experimentación utilizando una interface de comunicación desarrollada en Labview, la cual exporta dicha información con una tasa de muestreo de 3 segundos. Las señales correspondientes al caudal (19), temperatura de control (20), temperatura de la muestra (9) y fracción volumétrica de gases (15 y 16) son adquiridas mediante un módulo de adquisición de datos Argilent 34970A. La señal de masa proveniente de la balanza analítica (4) tiene comunicación directa con la interface mediante un puerto de comunicación RS-232.

4.2.2. Procedimiento experimental

La tusa o fibra almacenada en recipiente sellado se retira del refrigerador y permanece a temperatura ambiente durante 30 minutos (tiempo suficiente para atemperar la muestra) para evitar el aumento en su humedad y errores durante el pesaje. El recipiente es agitado garantizando un mezclado homogéneo y se pesa $1 \pm 0,05$ g de muestra húmeda contenida en el crisol de la termobalanza. La muestra es montada y alineada inmediatamente en la termobalanza, validando que la señal de masa no presente oscilaciones significativas (se establece una oscilación máxima permitida de 0,005 g, equivalente al 0,5 % de la masa total de la muestra).

Con una señal de masa estable se tara la balanza analítica y se activa el flujo de nitrógeno al reactor. Las entradas principal y secundaria de nitrógeno tienen un flujo de 1000 y 500 ± 1 sccm. El equipo permanece con estas condiciones hasta que el analizador de oxígeno reporte una fracción volumétrica de O_2 menor al 1 %. En este momento inicia la rutina de calentamiento del equipo y se activa el flujo de agua fría en el banco de condensadores.

La rutina de calentamiento utilizada se resume en la Figura 3-5. Se realiza un pre-secado a las muestras a 105 °C durante 30 min (hasta que la masa de la muestra sea constante). Este secado previo garantiza que la masa perdida y monitoreada en la torrefacción sea el producto de las reacciones de pírolisis y no por la humedad presente en la biomasa. Las rutinas de calentamiento intermedio y torrefacción se ejecutan con una tasa de calentamiento, temperatura de torrefacción y tiempo de residencia definidos para cada tratamiento previamente configurados en el controlador de temperatura.

La tolerancia de la temperatura de torrefacción es ± 5 °C respecto al punto de ajuste. El tiempo de residencia se contabiliza con una precisión de ± 10 s a partir del instante en que la temperatura de la muestra es 2 °C menor a la temperatura de torrefacción (T_{torr}). Debido a la inercia térmica del montaje, la tasa de calentamiento no presenta un valor constante durante el calentamiento. Por esta razón la tasa de calentamiento es caracterizada en experimentos previos.

Al finalizar el tiempo de residencia, se enfría la muestra con una tasa de -3 K/min hasta 150 °C (se supone que a temperaturas inferiores no hay reacciones químicas en el proceso). En este instante se suspende el suministro de nitrógeno al reactor, se finaliza el monitoreo de variables y se apaga el banco de condensadores. El equipo se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se organiza la información adquirida en el experimento. Finalmente se desmonta el equipo y la muestra es pesada y almacenada en una bolsa sellada y en condiciones de refrigeración.

4.2.3. Manejo de información

En esta sección se presenta el manejo de información para la obtención de resultados y determinación de variables de respuestas. Este manejo inicia con la identificación de los tiempos de calentamiento. De acuerdo a la Figura 3-5 se realizan cuatro etapas de calentamiento que generan tres escalas de tiempo: tiempo global del experimento t_{global} , tiempo de la prueba de torrefacción t_{prueba} y tiempo de residencia t_{torr} .

La Figura 4-5 presenta las escalas de tiempo utilizadas en el procesamiento de la información. El tiempo global del experimento t_{global} inicia cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno. El tiempo de la prueba de torrefacción t_{prueba} se contabiliza desde la finalización del pre-secado y se utiliza como criterio de ubicación (en la escala global de tiempo t_{global}) 2 min antes de finalizar esta etapa.

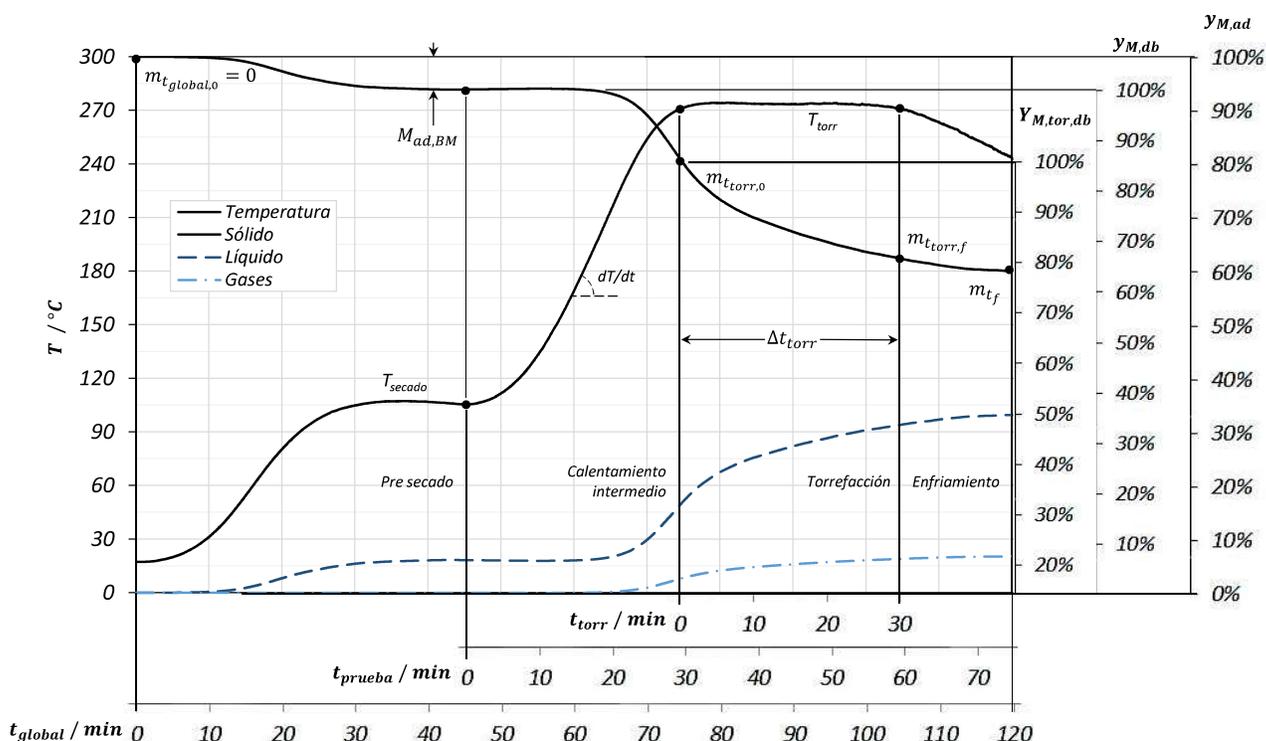


Figura 4-5. Definición de escalas de tiempos de rendimientos másicos en una prueba de torrefacción en termobalanza en función de la rutina de calentamiento (curvas de variación de masa tomadas de experimento T270-10-30-RE).

El tiempo de residencia t_{torr} se contabiliza desde la finalización del calentamiento intermedio y se utiliza como criterio de ubicación el instante en que la temperatura de la muestra es $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor a T_{torr} . El valor de m_0 corresponde a la masa de la muestra pesada antes de ser montada en la termobalanza y m_t corresponde a la masa medida durante la experimentación.

Debido a que la balanza es tarada en $t_{global} = 0$, en este instante $m_{t_{global},0} = 0$ g y la señal de m_t siempre registra valores negativos. La humedad de la muestra $M_{ad,BM}$ se calcula de acuerdo a la Ecuación 4-1 utilizando el promedio aritmético de los datos de masa durante 2 min antes de $t_{prueba} = 0$ (en 2 min se registran $N=40$ datos con un periodo de muestreo de 3 s).

$$M_{ad,BM} = \frac{\sum_{t_{prueba}=0min}^{t_{prueba}=-2min} \left(\frac{m_0 + m_t}{m_0} \right) \times 100}{N} \quad (4-1)$$

Las escalas de rendimiento másico en base como se determina $y_{M,ad,t}$, base seca $y_{M,db,t}$ y el rendimiento másico durante el tiempo de residencia $Y_{M,torr,db,t}$ también se presentan en la Figura 4-5. El cálculo de cada rendimiento másico para el producto sólido se realiza de acuerdo a las Ecuaciones 4-2, a 4-4. Adicionalmente, se calcula el rendimiento másico del sólido en base seca y libre de ceniza $y_{M,daf,t}$ con la Ecuación 4-5.

$$y_{M,ad,t} = \frac{m_0 + m_t}{m_0} \times 100 \quad (4-2)$$

$$y_{M,db,t} = \frac{m_0 + m_t}{m_0(1 - M_{ad,BM}/100)} \times 100 \quad (4-3)$$

$$Y_{M,torr,db,t} = 1 - \frac{m_{t_{torr},0} - m_t}{m_0(1 - M_{ad,BM}/100)} \times 100 \quad (4-4)$$

$$y_{M,daf,t} = \frac{m_0 + m_t}{m_0(1 - M_{ad,BM}/100 - A_{ad,BM}/100)} \times 100 \quad (4-5)$$

Para el tratamiento de los gases de torrefacción se utilizan las señales del caudal de gases $\dot{V}_{gas,t}$ registrada en el medidor volumétrico (en condiciones estándar) y las fracciones volumétricas $\phi_{CO,t}$ y $\phi_{CO_2,t}$ medidas en los analizadores de gases. Estas especies se consideran gases ideales a presión y temperatura ambiente. El cálculo de su rendimiento másico $w_{db,gas,t}$ se realiza según la Ecuación 4-6 (la ecuación tiene los valores $R_{CO} = 296,8$ PaL/gK, $R_{CO_2} = 182,9$ PaL/gK, $w_{gas,db,0} = 0$ y $\Delta t = 3s$).

$$w_{db,gas,t} = \sum_{t_{prueba}=0}^t \left[\frac{(\Delta t)\dot{V}_{gas,t}P_{atm}}{(T_{amb})(m_0)(1 - M_{ad,BM}/100)} \left(\frac{\phi_{CO,t}}{R_{CO}} + \frac{\phi_{CO_2,t}}{R_{CO_2}} \right) + y_{gas,t-\Delta t} \right] \times 100 \quad (4-6)$$

El producto líquido en base seca $w_{db,liq,t}$ se calcula por diferencia a partir del rendimiento másico del sólido y de los gases según la Ecuación 4-7.

$$w_{db,liq,t} = 100 - y_{M,db,t} - w_{db,gas,t} \quad (4-7)$$

El cálculo de las derivadas temporales del rendimiento másico del producto sólido en base seca $dY_{M,db}/dt_t$, del rendimiento másico de los gases en base seca $dw_{db,gas}/dt_t$ y de la temperatura dT/dt_t se calculan utilizando una discretización de primer orden acorde a las Ecuaciones 4-8 a 4-10.

$$dY_{M,db}/dt_t = \frac{m_t - m_{t-\Delta t}}{(\Delta t)(m_0)(1 - M_{ad,BM}/100)} \quad (4-8)$$

$$dw_{db,gas}/dt_t = \frac{\dot{V}_{gas,t} P_{atm}}{(T_{amb})(m_0)(1 - M_{ad,BM}/100)} \left(\frac{\phi_{CO,t}}{R_{CO}} + \frac{\phi_{CO_2,t}}{R_{CO_2}} \right) \quad (4-9)$$

$$dT/dt_t = \frac{T_t - T_{t-\Delta t}}{\Delta t} \quad (4-10)$$

En la Figura 4-5 se observa una pérdida de masa en el producto sólido durante la etapa de enfriamiento. Esta variación es menor al 5 %, razón por la que no se considera en los cálculos de balance de masa de la termobalanza. Sin embargo, esta variación se toma en cuenta para la comparación entre la termobalanza y la retorta (en la retorta se mide la pérdida de masa incluyendo el enfriamiento). Para dicha comparación se utilizan los valores de rendimiento másico de acuerdo a las Ecuaciones 4-11 a 4-13.

$$y_{M,db,\infty} = \min(y_{M,db,t}) \quad (4-11)$$

$$w_{db,gas,\infty} = \max(w_{db,gas}) \quad (4-12)$$

$$w_{db,liq,\infty} = \max(w_{db,liq}) \quad (4-13)$$

4.3. Pruebas en retorta

4.3.1. Montaje experimental

Las pruebas en retorta son ejecutadas en un montaje experimental que corresponde con la norma ISO 647 “Brown coals and lignites - Determination of the yield of tar, water, gas and coke residue by low temperature distillation”, con algunas modificaciones para la experimentación de torrefacción. Este equipo se encuentra instalado en el Laboratorio de Transmisión de Calor de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. La Figura 4-6 presenta el montaje experimental de la retorta con su esquema de instalación y sus componentes principales agrupados en tres subconjuntos: sistema de calentamiento; sistema de condensación y almacenamiento de gases; y sistema de adquisición de datos.

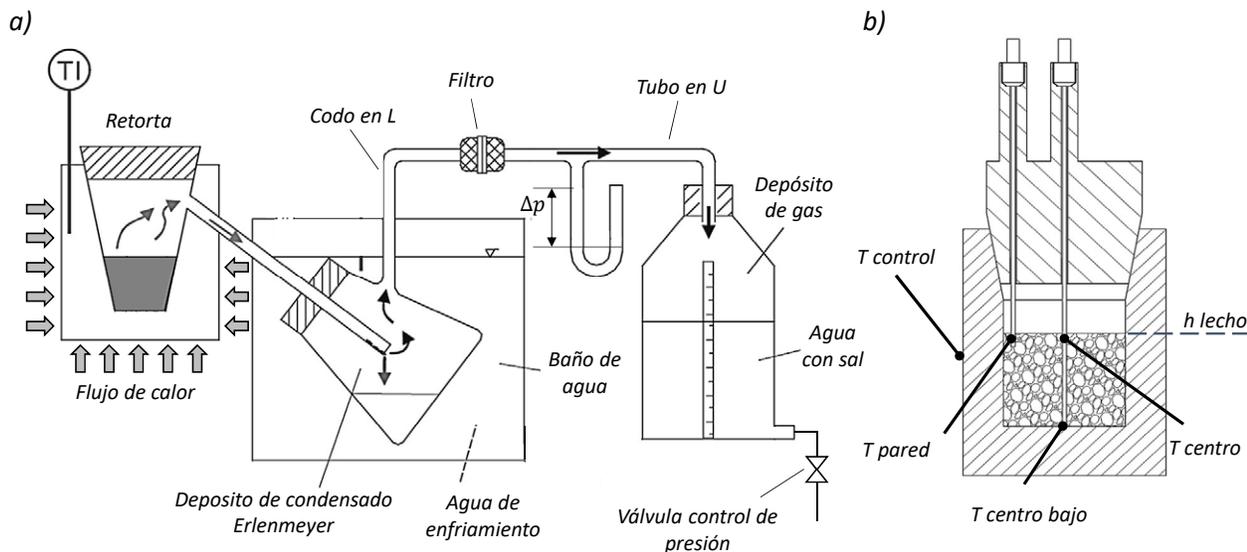


Figura 4-6. Esquema de montaje de retorta: a) montaje general de retorta con componentes principales, Retorta, erlenmeyer, codo en L de vidrio, filtro, tubo en U, tanque con agua sal, baño de agua fría y válvula para control de presión; b) detalle de retorta con tapa, termopares y lecho. Termopar de control - TC, termopar de pared - TP, termopar de centro - TCe y termopar de centro bajo - TCeB.

Reactor y sistema de calentamiento:

El sistema de calentamiento se compone del reactor tipo retorta de aluminio donde se aloja y calienta una muestra de masa 20 g, una tapa de aluminio con termopares, un juego de resistencias eléctricas, un aislamiento térmico con lana de vidrio y un controlador de temperatura. Las resistencias eléctricas suministran calor a la retorta en su superficie exterior lateral e inferior y son controladas mediante un controlador de temperatura PID Autonic TZN4S. La tapa de aluminio se ajusta a la retorta mediante un acople cónico y un filamento de lana de vidrio que garantiza la hermeticidad del sistema.

En el montaje se mide la temperatura de la retorta y del lecho con 4 termopares tipo K: termopar de control - TC, termopar de pared - TP, termopar de centro - TCe y termopar de centro bajo - TCeB (acorde con la Figura 4-6 b). El termopar TC está ubicado entre la superficie exterior de la retorta y la resistencia de calentamiento y funciona como sensor del controlador de temperatura. Los termopares TP, TCe y TCeB están ubicados dentro del lecho de biomasa y permiten el monitoreo de la variación de temperatura durante la experimentación.

Sistema de condensación y almacenamiento de gases:

En el montaje retorta se utilizan los gases de torrefacción generados durante la reacción (a presión atmosférica) para garantizar una atmosfera inerte. El control de la presión del sistema y la tasa de succión de volátiles generados se realiza manualmente mediante la regulación del nivel de agua (en el depósito de gases) utilizando una válvula de control de presión y un tubo en U para medir la presión. Los volátiles producidos durante la torrefacción son condensados y retenidos en un erlenmeyer, un codo tipo L, un filtro de lana de vidrio y un tubo en U. El erlenmeyer se encuentra sumergido en un baño de agua fría (temperatura inferior a 5 °C) y la mayoría del producto líquido es contenido en este recipiente.

Los volátiles que no se condensan hasta el filtro de lana son almacenados en un depósito de gases, el cual es un tanque sellado herméticamente con una mezcla 3:1 de agua y sal (mezcla utilizada para disminuir la difusión de CO₂ en el agua). Este tanque cuenta con una conexión a una bolsa hermética marca Cole Parmer P14 (donde se almacenan los gases para su caracterización por cromatografía de gases) y con una escala de volumen en mL.

Adquisición de datos experimentales:

En el montaje retorta se realiza el monitoreo y registro en continuo de las temperaturas TC, TP, TCe y TCeB. Estas señales son medidas y almacenadas cada 3 segundos mediante el uso de un módulo de adquisición de datos Argilent 34970A. La medición del volumen de gases de torrefacción, la presión del sistema y la temperatura del baño se realiza manualmente y solo se registra el volumen inicial y final de gases. La masa de la muestra sólida, el erlenmeyer, el codo tipo L, el filtro de lana de vidrio y el tubo en U es medida antes y después de la prueba con una balanza analítica marca Ohaus Explorer EX1103 de precisión 1 mg.

4.3.2. Procedimiento experimental

La tusa o fibra almacenada en recipiente sellado se retira del refrigerador y permanece a temperatura ambiente durante 30 min (tiempo suficiente para atemperar la muestra). El recipiente se agita garantizando un mezclado homogéneo y se selecciona una muestra húmeda de $20 \pm 0,1$ g. Se realiza el pesaje inicial del erlenmeyer, el codo tipo L, el tubo en U y el filtro de lana de vidrio. Se realiza el montaje de todos los componentes y se dosifica la muestra a la retorta acorde con la Figura 4-6. Se verifica la hermeticidad del montaje observando durante 1 min la caída de presión del sistema presurizado. Una vez ensamblado y sellado el montaje se activa la adquisición de las señales de temperaturas y se configura la rutina de calentamiento en el controlador de temperatura.

La rutina de calentamiento utilizada se resume en la Figura 3-5. Se realiza un pre-secado a las muestras a 105 °C durante 30 min. La humedad de la biomasa se determina experimentalmente en paralelo a la ejecución de la prueba. Desde la etapa de pre-secado hasta el enfriamiento se realiza el control manual de la presión del sistema ligeramente por debajo de la presión atmosférica. Al finalizar el pre-secado se registra el volumen desplazado en el depósito de gases.

Posteriormente inicia la rutina de torrefacción de la muestra con la tasa de calentamiento, temperatura de torrefacción y tiempo de residencia definidos para cada tratamiento. Debido a los gradientes de temperatura en el lecho, se considera como temperatura de referencia el termopar TP. La tolerancia de la temperatura de torrefacción es ± 5 °C respecto a TP. El tiempo de residencia se contabiliza con una precisión de ± 10 s a partir del instante en que la temperatura TP es 2 °C menor a T_{torr} .

Al finalizar el tiempo de residencia, se enfría la muestra con una tasa controlada de - 3 K/min hasta 150 °C (tasa de enfriamiento similar a la observada en la termobalanza y controlada con el controlador PID). En este instante se detiene la succión de los gases, se cierra la válvula de suministro al tanque y se registra el volumen de gases desplazado (este valor se considera el V_f de gases de torrefacción). Se saca una muestra de gases a una bolsa hermética para su caracterización inmediata por cromatografía de gases y se finaliza el monitoreo de la temperatura. El equipo se deja enfriar hasta temperatura ambiente y la muestra sólida torrefacta es extraída, pesada y almacenada en una bolsa sellada a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

Los componentes erlenmeyer, codo tipo L, tubo en U y filtro de lana de vidrio son nuevamente pesados y se registra su variación de masa durante la prueba. El producto líquido contenido en el erlenmeyer es diluido con 2-propanol grado analítico (hasta una dilución entre 45 - 55 % g/g de 2-propanol en la mezcla) y es agitado hasta garantizar una fase homogénea. Posteriormente, toda la mezcla contenida en el erlenmeyer es extraída y almacenada en un tubo de ensayo de 15 mL. Este recipiente es sellado herméticamente con papel parafinado y tapa roscada y la muestra es almacenada a temperatura ambiente.

Al finalizar la prueba se limpian todos los componentes de vidrio con 2-propanol y agua, secándolos en un horno a 105 °C durante 2 h. La retorta es limpiada con aire comprimido para eliminar partículas de material sólido remanente. Los gases de torrefacción sobrantes en el depósito de gases son extraídos con una bomba de succión y son liberados en una chimenea. La información registrada durante la prueba (variación de masa total, humedad inicial de la biomasa, variación de volumen de gases, perfiles de calentamiento en TC, TP, TCe y TCeB) es organizada y archivada para cada tratamiento.

4.3.3. Plan experimental

4.3.4. Manejo de información

El manejo de la información realizado en las pruebas retorta es similar al llevado a cabo en las pruebas termobalanza, con la diferencia que el control de la masa de los productos se realiza solo al principio y al final de cada prueba y la temperatura de referencia utilizada es el termopar - TP. La localización de las escalas de tiempo t_{global} , t_{prueba} y t_{torr} se realiza con los mismos criterios utilizados para la torrefacción en termobalanza.

Para determinar el rendimiento másico de sólidos en base seca $y_{M,db}$ se utiliza la Ecuación 4-14. El procedimiento de cálculo para las diferentes bases se realiza de acuerdo a la norma ASTM D 3180.

$$y_{M,db} = \frac{m_{db,carb}}{m_{ad,BM}(1 - M_{ad,BM}/100)} \times 100 \quad (4-14)$$

El rendimiento másico del producto líquido en base como se determina $w_{ad,liq}$ y base seca $w_{db,liq}$ se calculan a partir del pesaje de los recipientes de vidrio (erlenmeyer, codo tipo L, filtro y tubo en U) antes y después de la prueba mediante las Ecuaciones 4-15 y 4-16. La variación de masa en los recipientes de vidrio corresponde solo a la cantidad de volátiles condensados en la superficie del mismo (esta cantidad se considera como la masa del producto líquido generado).

$$w_{ad,liq} = \frac{\sum_{i=1}^4 m_{recipientei,f} - \sum_{i=1}^4 m_{recipientei,0}}{m_{ad,BM}} \times 100 \quad (4-15)$$

$$w_{db,liq} = \frac{w_{liq,ad} - M_{ad,BM}}{(1 - M_{ad,BM}/100)} \quad (4-16)$$

Para el cálculo del rendimiento másico del producto gaseoso en base seca $w_{db,gas}$ se utiliza el volumen final en el depósito de gases y las fracciones volumétricas de $\phi_{CO,ad}$ y $\phi_{CO_2,ad}$ medidas en cromatografía. Suponiendo que los gases presentes en el depósito son gases ideales a temperatura ambiente y presión atmosférica se formula la Ecuación 4-17.

$$w_{db,gas} = \frac{\left(\frac{\phi_{CO,ad}}{R_{CO}} + \frac{\phi_{CO_2,ad}}{R_{CO_2}} \right) \frac{V_{T,gases} P_{atm}}{T_{atm}}}{m_{ad,BM}(1 - M_{ad,BM}/100)} \times 100 \quad (4-17)$$

Es posible estimar el error de medición dm_{otros} en la prueba en retorta realizando un balance de masa de los productos. Este error de medición es ocasionado por imprecisiones en el pesaje

de sólidos o recipientes de vidrio, en el cálculo de la masa de gases, por fugas en el equipo o condensación de compuestos orgánicos en la retorta de aluminio. La Ecuación 4-18 presenta la forma como es calculado el error de medición en base seca.

$$dm_{db,otros} = 100 - y_{M,db} - w_{db,liq} - w_{db,gas} \quad (4-18)$$

El producto líquido contenido en el erlenmeyer es diluido en 2-propanol para homogenizar la muestra. El cálculo de dicha dilución ($w_{ad,iso}$ y $w_{db,iso}$) se realiza en fracción másica de acuerdo a las Ecuaciones 4-19 y 4-20.

$$w_{ad,iso} = \frac{m_{iso,ad}}{m_{erlen,f} - m_{erlen,0} + m_{iso,ad}} \times 100 \quad (4-19)$$

$$w_{db,iso} = \frac{100(\times m_{iso,ad})(1 - M_{ad,iso}/100)}{m_{erlen,f} - m_{erlen,0} - m_{ad,BM}M_{ad,BM}/100 + m_{iso}(1 - M_{ad,iso}/100)} \quad (4-20)$$

La humedad del 2-propanol $M_{ad,iso}$ por titulación de Karl Fischer es menor al 0,2% (cantidad contenida en el 2-propanol al realizar las mezclas con el producto líquido y tomada en cuenta en los cálculos). Las masas $m_{erlen,f}$ y $m_{erlen,0}$ corresponden a la masa del erlenmeyer con y sin producto líquido de torrefacción respectivamente.

4.4. Caracterización de materias primas y productos

4.4.1. Análisis próximo

El análisis próximo del material sólido comprende la determinación del contenido de humedad, material volátil, carbono fijo y de cenizas. Cada prueba se realiza por triplicado para su control estadístico. El procedimiento de cálculo para las diferentes bases se realiza de acuerdo a la norma ASTM D 3180.

Contenido de humedad

El contenido de humedad M_{ad} del material sólido se determina de acuerdo a las normas ASTM D3173-11 y EN 14774-3. El procedimiento consiste en calentar una muestra de $1 \pm 0,01$ g de materia prima a 105 ± 2 °C durante 2 h en un horno precalentado. La masa de la muestra es monitoreada cada hora hasta que su variación sea inferior a 1 mg. Esta caracterización se realiza en un horno eléctrico Binder ED 400.

Contenido de material volátil

El contenido de material volátil V_{ad} se determina de acuerdo a las normas ASTM D3175 y DIN 15148. El procedimiento consiste en someter una muestra de $1 \pm 0,05$ g de material sólido a una temperatura de 900 ± 20 °C durante 7 min en un horno precalentado. Esta caracterización se realiza en un horno eléctrico Nabertherm P330.

Contenido de ceniza

El contenido de ceniza A_{ad} se determina de acuerdo a la norma EN 14775. El procedimiento consiste en someter una muestra de $1 \pm 0,05$ g de material sólido a una rutina de calentamiento hasta 550 °C. La muestra se calienta de temperatura ambiente a 250 °C en 50 min y permanece a esta temperatura durante 60 min. Posteriormente la muestra se calienta de 250 °C hasta 550 °C en 60 min y permanece a esta temperatura durante 2 h. Esta caracterización se realiza en un horno eléctrico Nabertherm P330.

Contenido de carbono fijo

El contenido de carbono fijo FC_{ad} se calcula por diferencia de acuerdo a la Ecuación 4-21 suponiendo un error de medición despreciable. Los contenidos de humedad, materia volátil y ceniza se determinan con una diferencia menor a 24 h entre ensayos.

$$FC_{ad} = 100 - M_{ad} - V_{ad} - A_{ad} \quad (4-21)$$

4.4.2. Análisis elemental

El análisis elemental comprende la determinación del contenido de carbono C_{ad} , hidrogeno H_{ad} , nitrógeno N_{ad} y oxígeno O_{ad} de acuerdo a la norma EN 15104. El contenido de azufre S_{ad} es determinado de acuerdo a la norma ASTM D 516 y debido a su bajo contenido en las muestras (inferior al 1 %) se desprecia durante el análisis de resultados. El contenido de oxígeno O_{ad} se determina por diferencia. La composición elemental de las muestras sólidas y líquidas se realiza en un analizador elemental marca Thermo Scientific Flash 2000 ubicado en el Laboratorio de Equipos Comunes de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

La prueba consiste en calentar una muestra de $10 \pm 0,01$ mg (con un tamaño de partícula menor a $105 \mu\text{m}$) hasta 950 - 1150 °C en presencia de oxígeno de alta pureza durante 10 min garantizando combustión completa de la muestra. Los gases de combustión son medidos y por equivalencia se calcula el contenido de elementos. La calibración se realiza con cristales

de metionina sulfamida (código BBOT B2135 de Thermo Scientific) y es verificada cada 5 pruebas (cada muestra es analizada por duplicado). El contenido de carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno en base seca y libre de ceniza se calcula a partir de las Ecuaciones 4-22 a 4-25.

$$C_{daf} = \frac{C_{ad}}{(1 - M_{ad}/100 - A_{ad}/100)} \quad (4-22)$$

$$H_{daf} = \frac{(H_{ad} - \frac{1}{9}M_{ad})}{(1 - M_{ad}/100 - A_{ad}/100)} \quad (4-23)$$

$$N_{daf} = \frac{N_{ad}}{(1 - M_{ad}/100 - A_{ad}/100)} \quad (4-24)$$

$$O_{daf} = 100 - C_{daf} - H_{daf} - N_{daf} - S_{daf} \quad (4-25)$$

Debido a que las muestras líquidas son analizadas con un contenido de 2-propanol, los resultados experimentales son corregidos eliminando la fracción másica de carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno presente en el 2-propanol. Esta corrección se realiza utilizando la ecuación canónica 4-26 (fracciones másicas en 2-propanol $C_{db,iso} = 60,45\%$, $H_{db,iso} = 13,73\%$ y $N_{db,iso} = 0,37\%$ determinados experimentalmente, $O_{db,iso} = 25,44\%$ calculado por diferencia).

$$Elemento_{db,liq,i} = (Elemento_{db,mix,i} - Elemento_{db,iso,i}) / (1 - w_{db,iso}/100) \quad (4-26)$$

4.4.3. Caracterización estructural material sólido

La caracterización estructural del material solido comprende la determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina por análisis bromatológico. Esta caracterización se realiza de acuerdo al método de digestión de fibra vegetal con detergente neutro, detergente ácido y permanganato propuesto por Van Soest [86]. Los montajes experimentales utilizados se localizan en el Laboratorio de Suelos de la Universidad Jorge Tadeo Lozano.

El procedimiento consiste en diluir una muestra de 0,5 a 1 g (previamente secada) en diferentes detergentes y solventes los cuales digieren la hemicelulosa, celulosa y lignina presente en la muestra. El primer baño se realiza con detergente neutro y se utiliza para eliminar material digestible. El residuo del detergente neutro es bañado en un detergente acido para remover la hemicelulosa. El residuo del detergente acido es bañado con permanganato para remover la celulosa. Finalmente el residuo del baño con permanganato se calienta hasta

525 °C para volatilizar la lignina presente en la muestra, quedando solo la ceniza.

Para el baño con detergente neutro se introduce la muestra en un beaker Berzelius con 50 mL de solución de detergente neutro durante 30 min. Posteriormente se agregan otros 50 mL de detergente neutro con 3 mL de solución enzimática Sigma A6505 y se agita durante 30 min más. El detergente neutro utilizado es una solución en 1 L agua destilada de 30 g lauril éter sulfato sódico y 10 mL de 2-etoxietanol (pH de la solución entre 6,9 - 7,1). La solución enzimática es una mezcla filtrada al 2% de α -amilasa de *Bacillus subtilis*.

Al finalizar el tiempo de agitación, el residuo es filtrado en un crisol Gooch y bañado con agua destilada a 90 °C y 3 mL de solución enzimática Sigma A6505. Después de 15 min el residuo es bañado nuevamente con agua destilada y acetona, se seca durante 12 h a 100 °C y es pesado en caliente. El producto de este baño se denomina NDF (fibra digerible neutra).

Contenido de hemicelulosa

Se deposita la NDF seca en un beaker con 100 mL de solución de detergente ácido y se agitado durante 60 min a temperatura de ebullición. La mezcla se deja enfriar, se baña con agua destilada y acetona, se filtra en un crisol Gooch y se seca durante 12 h a 100 °C. La diferencia entre la masa pesada en este baño y la masa del NDF corresponde al contenido de hemicelulosa.

Contenido de celulosa

Se deposita el residuo del baño con ácido seco en una bandeja y se sumerge durante 90 min en 25 mL de solución de permanganato. La mezcla se calienta hasta que la solución de permanganato se evapore. Posteriormente este residuo se limpia con solución de-mineralizadora, etanol y acetona. El residuo limpio se seca durante 12 h a 100 °C y se pesa en caliente. La diferencia entre la masa del residuo seco del baño ácido y el residuo seco de este baño corresponde al contenido de celulosa.

Contenido de lignina

Se deposita el residuo del baño con permanganato seco en un crisol y se calienta durante 4 h a 525 °C hasta obtener solo ceniza. Esta ceniza se seca durante 12 h a 100 °C y se pesa en caliente. La diferencia entre el residuo seco del baño con permanganato y la ceniza corresponde al contenido de lignina.

4.4.4. Contenido de extractivos en biomasa

El contenido de extractivos se determina de acuerdo a las norma NREL/TP 510-42619. El procedimiento consiste en medir la pérdida de masa de una muestra de 2,5 - 10 g de materia prima (previamente secado con aire seco) en una solución de etanol o de agua destilada para determinar respectivamente el contenido de extractivos disueltos en etanol y disueltos en agua. El equipo utilizado es un extractor Soxhlet ubicado en el Laboratorio de Bioprocesos de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

El extractor Soxhlet cuenta con un balón de vidrio (el cual es calentado con una manta térmica), un brazo sifón, un filtro de papel tipo dedal ubicado en una campana de extracción y un tubo de condensación. Para la medición de extractivos disueltos en etanol se realiza una solución de la muestra con 190 ± 5 mL de etanol y se deposita en el extractor Soxhlet. La solución se calienta hasta observar un mínimo de 6 ciclos/h en el sifón. Este calentamiento se realiza por 16 h a 24 h y posteriormente la muestra residual es enfriada y limpiada con un filtro de celulosa y con 100 mL de etanol limpio. El material remanente se deja secar con aire seco y se pesa nuevamente.

El protocolo para determinar los extractivos disueltos en agua es similar al utilizado con etanol. Se utilizan 190 ± 5 mL de agua destilada o grado HPLC y la muestra se calienta durante 6 h. La cantidad total de extractivos corresponde a la suma de los extractivos disueltos en etanol y disueltos en agua.

4.4.5. Poder calorífico superior

El poder calorífico superior HHV_{ad} experimental de las muestras sólidas y líquidas se determina de acuerdo a la norma ASTM D240-14. El procedimiento consiste en quemar una muestra de $1 \pm 0,1$ g de materia prima en una bomba calorimétrica en presencia de oxígeno extra seco grado 2.7. La bomba calorimétrica utilizada de marca IKA C2000 Basic S1 se localiza en los Laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

La bomba calorimétrica es operada en modo Isoperibólico (la temperatura de la chaqueta circundante permanece a una temperatura constante mientras la temperatura de la bomba aumenta a medida que el calor de combustión es generado). La temperatura de la chaqueta del calorímetro es controlada a 25 °C con un baño termostatado Julabo F12. Se realiza una corrección por contenido de azufre de acuerdo a la norma ASTM D516 utilizando un espectrofotómetro Spectronic Genesys 5.

El procedimiento de cálculo para las diferentes bases se realiza de acuerdo a la norma ASTM

D3180. La determinación del poder calorífico inferior LHV_{ad} se calcula de acuerdo a la Ecuación 4-27 con $\Delta H_{vap,H_2O} = 2,44$ MJ/kg.

$$LHV_{ad} = HHV_{ad} - \Delta H_{vap,H_2O}(M_{ad} + 9H_{ad})/100 \quad (4-27)$$

El poder calorífico superior del material sólido también se determina a partir de correlaciones experimentales presentadas en las Ecuaciones 3.15 y 3.19. La Figura 4-7 resume la comparación entre los resultados experimentales del poder calorífico superior y los calculados con la correlación de la Ecuación 3.15.

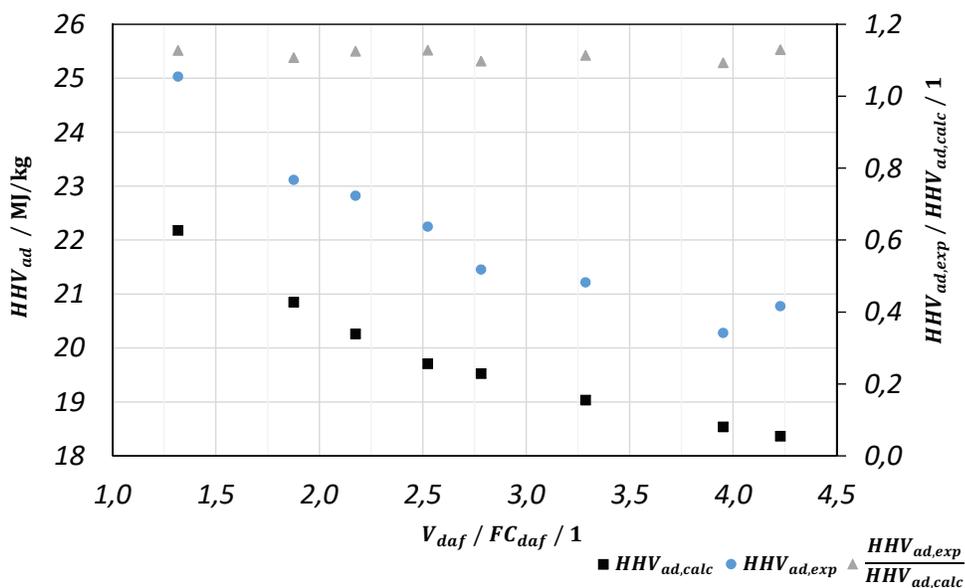


Figura 4-7. Comparación del poder calorífico superior de resultados experimentales con calculados según la Ecuación 3.15, y relación de $HHV_{experimental} / HHV_{calculado}$. V y FC son respectivamente la fracción másica de materia volátil y carbono fijo.

De la información presentada en la Figura 4-7 se calcula un factor de corrección utilizado para corregir la Ecuación 3.15 de acuerdo a la Ecuación 4-28. Este factor de corrección tiene un valor promedio de es 1,115 y presenta un coeficiente de variación de 1,3% en el rango V_{daf}/FC_{daf} (los valores de FC_{daf} y V_{daf} en porcentaje).

$$HHV_{daf,sol} = 1,115 \times (0,312FC_{daf} + 0,1534V_{daf}) \quad (4-28)$$

El poder calorífico superior de las muestras líquidas es corregido para eliminar el contenido de 2-propanol en la muestra caracterizada. Esta corrección se realiza de acuerdo a la Ecuación 4-29 (poder calorífico superior del 2-propanol $HHV_{daf,iso} = 33,368$ MJ/kg según Lewis [87]).

$$HHV_{daf,liq} = \frac{(HHV_{daf,mix} - HHV_{daf,iso}w_{ad,iso}/100)}{1 - w_{ad,iso}/100} \quad (4-29)$$

4.4.6. Contenido de humedad por titulación de Karl Fischer

El contenido de humedad de las muestras líquidas $M_{ad,liq}$ se realiza por titulación de Karl Fischer de acuerdo a la norma ASTM D6304-16. El procedimiento consiste en titular una muestra de 150 ± 20 mg de material líquido en un titulador de Karl Fischer marca Mettler Toledo DL53 ubicado en los Laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

La muestra de producto líquido mezclada con 2-propanol es inyectada manualmente al equipo con una jeringa y este dosifica automáticamente una cantidad conocida de agente de titulación de Karl Fischer (agente de un componente marca Merck CombiTitrat 5 - 1.88005.1000). Un electrodo mide la concentración de agua presente en la mezcla por titulación. Se realizan tres derivas para medir la cantidad de humedad ambiente absorbida durante las pruebas y previo a la experimentación se realiza una medición con agua destilada para validar el comportamiento del equipo. La calibración del equipo se realiza con metanol (grado analítico marca Merck 1.06009.1000) y tolueno (para síntesis marca Panreac 161745.1612).

La humedad del producto líquido $M_{ad,liq}$ (que incluye el agua de inicial de la biomasa $M_{ad,BM}$ y el agua de pirolisis $w_{ad.H_2O_{piro}}$) se calcula a partir de la humedad de la mezcla medida por titulación de Karl Fischer $w_{ad.H_2O_{KF}}$ eliminando el contenido de humedad del 2-propanol. Esta corrección se realiza de acuerdo a la Ecuación 4-30 (en g *agua* / g *liquido*). Para determinar el agua de pirolisis $w_{ad.H_2O_{piro}}$ (en g *agua* / g *liquido*) se utiliza la Ecuación 4-31.

$$M_{ad,liq} = \frac{w_{ad.H_2O_{KF}} - w_{ad,iso}M_{ad,iso}/100}{1 - w_{ad,iso}/100} \quad (4-30)$$

$$w_{ad.H_2O_{piro}} = \frac{w_{ad.H_2O_{KF}} - w_{ad,iso}M_{ad,iso}/100 - 100 \times M_{ad,BM}/w_{ad,liq}}{1 - w_{ad,iso}/100} \quad (4-31)$$

4.4.7. Cromatografía de gases de producto gaseoso

La cromatografía de gases del producto gaseoso se utiliza para medir las fracciones volumétricas de los gases CO, CO₂, H₂ y CH₄. Debido a las bajas concentraciones de las dos últimas especies (inferiores a 0,5 % v/v en los gases de torrefacción) solo se reportan los resultados experimentales del CO y CO₂. Esta prueba se realiza en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC-2010 Plus ubicado en el Laboratorio de Transmisión de Calor de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

Se dosifica al cromatógrafo una muestra menor a 100 mm³ de gases almacenados en una bolsa hermética (marca Cole Parmer P14) a temperatura ambiente y presión atmosférica. Estos gases son retenidos en un solenoide y son dosificados automáticamente a la columna cromatográfica (marca Shimadzu CBP1-S25-050, 25 m de longitud y espesor de película de 0,5 μm) precalentada a 75 °C. La muestra es arrastrada con un flujo de 8 mL/min de argón durante 15 min, tiempo en el que se realiza la separación de los gases.

Para medir la concentración de gases se utiliza un detector de conductividad térmica (TDC) a temperatura ambiente. Este sensor registra la intensidad (intensidad eléctrica medida en μV) de cada gas medido y separado a un tiempo de retención específico. La señal de intensidad es integrada y posteriormente convertida a fracción volumétrica utilizando una regresión lineal (los detalles del método de calibración se reportan en el Anexo C). Esta prueba se realiza por triplicado para cada tratamiento.

Las fracciones volumétricas medidas son corregidas para eliminar el contenido de nitrógeno N₂ y oxígeno O₂ presentes en la muestra (gases registrados en la muestras debido a infiltraciones de aire en la retorta con una proporción volumétrica de N₂/O₂ igual a 78 % / 21 %). Esta corrección se realiza de acuerdo a las Ecuaciones 4-32 y 4-33.

$$\phi_{CO,ad} = \frac{\phi_{CO,crom}}{100 - \phi_{N_2,crom} - \phi_{O_2,crom}} \times 100 \quad (4-32)$$

$$\phi_{CO_2,ad} = \frac{\phi_{CO_2,crom}}{100 - \phi_{N_2,crom} - \phi_{O_2,crom}} \times 100 \quad (4-33)$$

4.4.8. Cromatografía de gases de producto líquido

La cromatografía de gases del producto líquido se utiliza para medir la concentración de compuestos orgánicos mayoritarios: ácido acético (C₂H₄O₂), ácido fórmico (CH₂O₂), furfural (C₅H₄O₂), metanol (CH₄O), ácido láctico (C₃H₆O₂) y fenol (C₆H₆O). Debido a que la muestra se encuentra diluida en 2-propanol, esta especie también se mide durante la cromatografía. Estas pruebas se realizan en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC-2010 Plus

ubicado en el Laboratorio de Transmisión de Calor de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

Se dosifica de forma automática una muestra líquida de 10 μL utilizando un sistema de auto-inyección marca Shimadzu AOC-20i+s. La muestra ingresa a un inyector con fraccionamiento (Split injector) a 200 °C con un flujo de argón a 15 mL/min y una velocidad lineal de 14,7 cm/s. La muestra pasa por una columna cromatográfica (marca Shimadzu DB-5, longitud de 60 m y espesor de película de 250 μm) y es sometida a una rutina de calentamiento: precalentamiento de 75 °C durante 7 min; calentamiento intermedio hasta 150 °C con tasa de calentamiento de 20 K/min; sostenimiento a esta temperatura durante 8 min. Durante esta rutina de calentamiento se realiza la separación de los compuestos orgánicos.

Para medir la concentración de compuestos orgánicos se utiliza un sensor FID calentado a 325 °C. Los flujos de arrastre de argón, hidrogeno H_2 y aire seco utilizados son 30, 40 y 400 mL/min respectivamente. La señal de intensidad medida es integrada y posteriormente convertida a fracción másica utilizando una regresión lineal (los detalles del método de calibración y los patrones utilizado se reportan en el Anexo C). Esta prueba se realiza por triplicado para cada tratamiento. La fracción másica de cada compuesto orgánico es corregida para eliminar el contenido de 2-propanol en la mezcla. Esta corrección se realiza de acuerdo a la Ecuación 4-34.

$$w_{ad,org_i} = \frac{w_{ad,org_i,crom}}{1 - w_{ad,iso}/100} \quad (4-34)$$

En este procedimiento se valida que el valor medido de 2-propano en el líquido $w_{ad,iso}$ (acorde con la Ecuación 4-19) es próximo al registrado en cromatografía de gases $w_{ad,iso,crom}$ con una diferencia máxima del 4 %. Por esta razón, en los cálculos de balance de masa se supone que

$$w_{ad,iso} = w_{ad,org_i,crom}.$$

4.4.9. Determinación de compuestos orgánicos menores

La determinación de compuestos orgánicos en el producto líquido por cromatografía de gases permite cuantificar la mayor parte de compuestos mayoritarios como ácido acético, metanol o fenol. Sin embargo, no es posible determinar todos los compuestos orgánicos presentes debido a su amplia variedad y la dificultad de utilizar patrones de calibración. Por esta razón, parte de la masa presente en el producto líquido no puede ser caracterizada y algunos compuestos orgánicos menores no son reportados.

Para determinar compuestos orgánicos menores como tolueno (C_7H_8), ácido propanoico ($C_3H_6O_2$) y guaiacol ($C_7H_8O_2$) se utiliza la norma CEN 143 “Biomass gasification - Tar and Particles in Product Gases”. El método consiste en identificar para cada compuesto orgánico menor su tiempo de retención y área registrados en la curva cromatográfica de cada tratamiento (determinada experimentalmente según Anexo C). Utilizando un factor de referencia $RF_{c,i}$ para cada compuesto menor se estima su concentración según la Ecuación 4-35.

$$w_{ad,org_i} = \frac{A_{c,i} w_{ad,org_{ref}}}{A_{ad,org_{ref}} RF_{c,i} (1 - w_{ad,iso}/100)} \quad (4-35)$$

Para calcular la concentración del tolueno (C_7H_8), ácido propanoico ($C_3H_6O_2$) y guaiacol ($C_7H_8O_2$) se utilizan como área y concentración de referencia $A_{ad,org_{ref}} = 25,380$ Vs y $w_{ad,org_{ref}} = 23,20\%$ respectivamente (obtenidos a partir de la cromatografía del patrón de calibración con ácido acético en el Anexo C).

Los tiempos de retención t_{ret} son seleccionados por comparación con curvas cromatográficas reportadas por Peláez [57] y Chang [88]. El área de cada compuesto orgánico menor $A_{c,i}$ es tomada a en función del tiempo de retención identificado en la curva cromatográfica de cada tratamiento. El factor de referencia $RF_{c,i}$ es tomado de datos experimentales de cromatografía reportados por Schmitz [89]. En la Tabla 4-5 se resumen los parámetros para determinar los componentes menores de acuerdo a la Ecuación 4-35.

Tabla 4-5. Coeficientes de Ecuación 4-35 para calcular la concentración de compuestos orgánicos menores [89].

Compuesto menor	Formula química	Coeficientes Ecuación 4.35	
		t_{ret}	RF_c
<i>Tolueno</i>	C_7H_8	9,508	1,0989
<i>Ácido propanoico</i>	$C_3H_6O_2$	10,190	0,8462
<i>Guaiacol</i>	$C_7H_8O_2$	11,329	0,9451

4.4.10. Caracterización de cenizas

Las cenizas de tusa y fibra de palma de aceite son caracterizadas mediante dos técnicas de medición de compuestos químicos y estructuras cristalinas: fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X. Para la producción de la ceniza se calientan tres muestras de 50 g hasta 550 °C durante 4 h en un horno Nabertherm P330 con crisoles de 125 mL.

Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X de las cenizas permite cuantificar el contenido de óxidos y compuestos minerales como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O y Fe_2O_3 . Esta prueba se realiza en un espectrómetro de rayos X marca PANalytical XRF ubicado en la empresa Alpha 1 en Bogotá. El método de caracterización es conocido comercialmente como WROXI de PANalytical y la muestra es procesada mediante análisis cuantitativo a 1000 °C durante 1 h.

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de las cenizas permite cuantificar el contenido de estructuras cristalinas en fracción no amorfa: cuarzo, arcanita, enstatita, akermanita o beusita. Esta prueba se realiza en un difractómetro de rayos X marca PANalytical X'PERT PRO MPD ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

La muestra es medida en una configuración óptica de Bragg - Brentano con un detector de estado sólido de alta velocidad y un tubo generador de rayos x con ánodo de cobre (longitud de onda de 1,54 Å). La caracterización se realiza en un rango de 6 a 80 ° con un tiempo por paso de 100 s y una máscara de 100 s durante 20 min a 25 °C. Los datos de difracción son procesados mediante refinamiento Rietveld utilizando estándares visibles en fase no amorfa.

Temperatura de fusión de cenizas

Para determinar la temperatura de fusión de la ceniza se consideran cuatro temperaturas de fluidización de cenizas [61]: La temperatura de deformación inicial ($T_{f,DT}$) a la que empieza la deformación de las partículas de ceniza; la temperatura de ablandamiento ($T_{f,ST}$) donde se deforman las partículas de ceniza tomado un perfil esférico (esta temperatura de ablandamiento se conoce como temperatura de fusión); la temperatura hemisférica ($T_{f,HT}$) en la que la ceniza se funde hasta tomar un perfil hemisférico; y la temperatura de fluidización ($T_{f,FT}$) donde las partículas de ceniza se han fundido completamente hasta tomar un perfil similar a una capa plana.

La determinación de las temperaturas de fusión de la ceniza se realiza mediante correlaciones experimentales propuestas por Holubick [61]. Este modelo requiere la composición química de la ceniza y tres factores de corrección: Índice de dolomita (D_{ix}) que determina la relación de componentes de dolomita (CaO y MgO) respecto a la suma de los demás compuestos; factor CMK (f_{CMK}) que es la tasa de CaO y MgO contenido en K_2O ; y factor pH (f_{pH}) que es la suma de las bases y ácidos que componen la ceniza. Estos factores se calculan a partir de las Ecuaciones 4-36 a 4-38.

$$D_{ix} = \frac{w_{ad,CaO} + w_{ad,MgO}}{w_{ad,SiO_2} + w_{ad,CaO} + w_{ad,MgO} + w_{ad,K_2O} + w_{ad,Al_2O_3}} \times 100 \quad (4-36)$$

$$f_{CMK} = \frac{w_{ad,CaO} + w_{ad,MgO}}{w_{ad,K_2O}} \times 100 \quad (4-37)$$

$$f_{pH} = \frac{w_{ad,CaO} + w_{ad,MgO} + w_{ad,K_2O}}{w_{ad,SiO_2} + w_{ad,Al_2O_3}} \times 100 \quad (4-38)$$

Las temperaturas de fusión de la ceniza $T_{f,i}$ se calculan a partir de la Ecuación 4-39.

$$T_{f,i} = b_o + (b_1 w_{ad,SiO_2} + b_2 w_{ad,CaO} + b_3 w_{ad,K_2O} + b_4 w_{ad,MgO} + b_5 w_{ad,Al_2O_3} + b_6 D_{ix} + b_7 f_{CMK} + b_8 f_{pH})/100 \quad (4-39)$$

Los coeficientes utilizados en la Ecuación 4-39 se presentan en la Tabla 4-6 para las diferentes temperaturas de fusión.

Tabla 4-6. Coeficientes de Ecuación 4-39 para calcular las temperaturas de fusión de ceniza según modelo de Holubick [61].

Coeficiente	Temperatura de fusión			
	$T_{f,DT}$	$T_{f,ST}$	$T_{f,HT}$	$T_{f,FT}$
b_o	854,70	959,55	1005,43	1172,87
b_1	-10,21	33,13	161,61	300,07
b_2	368,14	285,91	-361,90	-855,80
b_3	35,47	-400,69	-42,36	-921,99
b_4	115,20	134,69	-216,32	-359,03
b_5	1043,83	977,82	749,42	682,77
b_6	762,93	640,55	588,36	411,22
b_7	1,230	-3,277	0,024	3,064
b_8	-67,62	-32,84	24,73	69,25

4.4.11. Distribución de tamaño de partícula material sólido

La distribución de tamaño de partícula del material sólido se determina de acuerdo a la norma ASTM D6913-04. La prueba consiste en tamizar una muestra de $10 \pm 0,05$ g (previamente secada en un horno a 105 °C) en un juego de tamices normalizados y un agitador con golpeo durante aproximadamente 10 min. Se utiliza un total de 7 tamices con tamaños de malla entre $105 \mu\text{m}$ y $1000 \mu\text{m}$ y se pesa la cantidad de material retenido en cada tamiz con una balanza Ohaus PA214. El montaje utilizado se encuentra ubicado en los Laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

El tamaño medio de partícula se determina de acuerdo a la norma ISO 9276-2 utilizando la distribución de tamaño de partícula y la definición del diámetro medio volumétrico acorde con la Ecuación 4-40, donde d_i y w_i corresponden al diámetro de partícula y la fracción másica retenida en el tamiz i , respectivamente.

$$d_{mv}[4, 3] = \frac{\sum_1^N d_i^4 w_i}{\sum_1^N d_i^3 w_i} \quad (4-40)$$

4.4.12. Densidad a granel material sólido

La densidad a granel de las muestras solidas $\rho_{db,sol}$ se determina según la norma EN 15103. Para las muestras de biomasa virgen se utiliza un recipiente con una capacidad de 115 L (dimensiones según norma) y una balanza Ohaus Ranger RC31P30. Para las muestras de material sólido torrefacto se utiliza una probeta de 100 mL y una balanza Ohaus Explorer EX1103. El cálculo de la densidad a granel en base seca $\rho_{b,db,sol}$ se realiza acorde con la Ecuación 4-41, considerando el contenido de humedad presente en la muestra ($\rho_{H_2O} = 1000$ g/L, para muestras de biomasa virgen $V_{recip} = 115L$, y para muestras de material sólido torrefacto $V_{recip} = 65mL$).

$$\rho_{b,db,sol} = \frac{m_{ad,sol}(1 - M_{ad,sol}/100)}{V_{recip} - \frac{m_{ad,sol}}{\rho_{H_2O}} M_{ad,sol}/100} \quad (4-41)$$

4.4.13. Densidad energética volumétrica de sólidos

La densidad energética de un combustible (DE_{db}) es un indicador que permite cuantificar el contenido energético liberado en la combustión por unidad de volumen y relaciona la densidad a granel $\rho_{db,sol}$ y el poder calorífico superior $HHV_{db,sol}$ del material sólido (biomasa o material sólido torrefacto). La densidad energética de un combustible (DE_{db}) se calcula de acuerdo a la Ecuación 4-42.

$$DE_{db} = \rho_{db,sol} \times HHV_{db,sol} \quad (4-42)$$

4.4.14. Fracción másica de productos por unidad de masa de biomasa

- $x_{b,db,i}$

Algunas especies cuantificadas en el material sólido, líquido o gaseoso (como el contenido de material volátil, fracción másica de compuestos orgánicos o agua de pirolisis), son reportadas en fracción másica de la especie por unidad de masa de la biomasa - $x_{b,db,i}$ (con unidades g/g de biomasa).

Esta fracción másica $x_{b,db,i}$ se calcula acorde con la Ecuación 4-43, mediante la multiplicación del rendimiento másico del producto j donde se encuentra la especie i - $w_{db,j}$ (sólido, líquido o gaseoso) y la fracción másica de dicha especie i en el producto - $w_{db,i}$.

$$x_{b,db,i} = w_{db,j} \times w_{db,i} \quad (4-43)$$

El rendimiento másico del producto j donde se encuentra la especie i - $w_{db,j}$ corresponde respectivamente a $y_{M,db}$ para el sólido, $w_{db,liq}$ para el líquido y $w_{db,gas}$ para los gases. En la Figura 3-11 se indica la distribución de las diferentes especies dentro de los productos sólido, líquido y gaseoso.

5. Presentación y análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de materias primas así como de la labor experimental en termobalanza y retorta. Para la caracterización de las materias primas se reportan las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la tusa y la fibra y la caracterización de cenizas. Los resultados experimentales en la termobalanza se organizan en función del efecto de los parámetros de torrefacción. Los resultados experimentales en la retorta se organizan en función de los productos del proceso y en cada fase se discute el efecto de los parámetros de torrefacción.

En la última sección de los resultados en retorta se realiza el balance de energía de los productos de torrefacción. Al finalizar este capítulo se presenta la comparación entre los resultados obtenidos en termobalanza y retorta (utilizando el rendimiento másico como indicador de comparación). En cada sección se reporta el control estadístico realizado a los experimentos centrales T250-30-10-TB, F250-30-10-TB, T250-30-10-RE y F250-30-10-RE indicando los rangos de variación observados en cada propiedad fisicoquímica.

5.1. Caracterización de materias primas

La caracterización de las materias primas es reportada en dos etapas de la experimentación: estado virgen (como se recibe); y molida y pre-secada (previo a su torrefacción). El aspecto de las materias primas durante las etapas experimentales es presentado en la Figura 5-1.

La tusa virgen presenta una estructura altamente fibrosa con trozos de forma heterogénea y tamaño grande (cerca de 15 cm de longitud). En la tusa virgen se observa una pequeña porción de estructuras duras y lignificadas provenientes de la superficie exterior del racimo. La fibra virgen presenta partículas más pequeñas con longitud de fibras entre 10 y 20 mm. En la fibra virgen se observan algunos fragmentos de cuesco y almendras de palma. La coloración observada en la fibra y la tusa virgen es café oscura y café claro respectivamente.



Figura 5-1. Aspecto general de tusa y fibra utilizados en la experimentación durante las etapas: virgen (como se recibe); seca y molida (previo a la torrefacción); posterior a la torrefacción en termobalanza (250 °C durante 30 minutos y 10 K/min); y ceniza.

La tusa y la fibra molida y pre-secada exhiben una geometría más homogénea que la presentada en estado virgen. La tusa molida y pre-secada presenta una gran cantidad de fibrillas (con una longitud inferior a 2 mm) y de material granulado. La fibra molida y pre-secada es más granular que la tusa y exhibe una pequeña cantidad de fibrillas y partículas de material esférico duro (proveniente del cuesco en la fibra). Las trazas de cuesco y de fibrillas observadas en la tusa y la fibra no son retiradas de las muestras para simular la calidad del material que sería utilizado en un proceso industrial.

La tusa y la fibra torrefacta presentan una coloración más oscura comparada con sus materias primas. Este cambio de coloración es debido a las transformaciones fisicoquímicas de la materia prima durante la torrefacción y se explica de forma detallada en los resultados de la retorta. La coloración de la ceniza de tusa y de fibra obtenida a 550 °C es debida a los minerales contenidos en cada biomasa. El alto contenido de silicio en la ceniza de fibra ocasiona su coloración gris oscura mientras que el alto contenido de potasio y silicio en la ceniza de tusa genera una coloración café clara.

5.1.1. Caracterización fisicoquímica

La Tabla 5-1 resume las características fisicoquímicas de la tusa y la fibra de palma de aceite en el estado virgen y molida - pre-secada. El contenido de humedad de la tusa virgen es mayor al registrado en la fibra virgen. La humedad de las muestras disminuye considerablemente después del pre-secado y molido hasta valores inferiores al 5 %. El contenido de material volátil y ceniza (daf) de la tusa y la fibra es cercano al 80 % y al 5 % respectivamente, siendo la tusa la biomasa con mayor contenido de ambas características.

Los valores de humedad, material volátil y carbono fijo son similares a los reportados en la literatura (ver Tabla 2-2). Se observa un mayor contenido de material volátil y un menor contenido de cenizas para el material utilizado en este estudio (comparado con los residuos provenientes de Malasia [8] y otros estudios realizados en Colombia [25]).

El contenido de carbono y nitrógeno (daf) de la tusa y la fibra es cercano al 52 % y 1 % respectivamente, siendo la fibra la biomasa con mayor contenido de estos elementos. El contenido de hidrogeno y oxigeno (daf) de la tusa es mayor al registrado para la fibra. El contenido de azufre (daf) es inferior al 1 % para ambas materias primas y por esta razón se considera despreciable.

La composición elemental de la tusa y la fibra presenta valores similares a los reportados en estudios previos con especies colombianas [25]. El contenido de carbono (daf) de la tusa y fibra utilizadas en este estudio es 5 % mayor al reportado en estudios de Malasia.

Ambos residuos presentan un alto contenido de celulosa, seguido del contenido de lignina y una menor proporción de hemicelulosa. El contenido de celulosa (daf - libre de extractivos) de las materias primas es próximo al 47 % y la tusa reporta el mayor valor. El contenido de hemicelulosa de la tusa y la fibra es cercano al 18 % (daf - libre de extractivos), siendo la fibra la materia prima con el mayor contenido registrado.

La tusa y fibra virgen presentan un alto contenido de extractivos, con valores cercanos al 19,5 % (ar). La tusa virgen presenta el mayor contenido de extractivos (en base seca libre de ceniza). Durante el pre-secado y la molienda de las materias primas se reduce considerable el contenido de extractivos hasta valores inferiores al 12 % (reducciones del 30 % y 21 % para la tusa y la fibra respectivamente). El contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina no varía significativamente durante la adecuación de la biomasa.

Tabla 5-1. Caracterización fisicoquímica de tusa y fibra de palma de aceite en estado virgen y seca - molida.

Biomasa	Tratamiento / base	Composición próxima				Composición elemental					Composición estructural				HHV	D_{mv}	$\rho_{b,sol}$
		M_{BM}	V_{BM}	FC_{BM} *	A_{BM}	C_{BM}	H_{BM}	N_{BM}	S_{BM}	O_{BM} *	Libre de extractivos			Extr.			
											Cel.	Hemi.	Lign.				
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/kg	μm	kg/m^3	
Tusa	Virgen (ar)	55,30	34,48	8,15	2,07	21,88	2,84	0,41	<1	17,50	23,32	7,59	11,14	19,32	8,95	n.d.	581,7
	Virgen (daf)	0,00	80,87	19,13	0,00	51,32	6,66	0,96	<1	41,06	54,71	17,81	26,14	45,31	21,00	n.d.	62,9
	Molida y pre-secada (ad)	4,73	73,48	17,38	4,41	46,63	6,05	0,88	<1	37,30	48,71	14,64	27,52	12,00	18,73	n.d.	284,0
	Molida y pre-secada (daf)	0,00	80,87	19,13	0,00	51,32	6,66	0,96	<1	41,06	53,61	16,11	30,28	13,21	21,00	752	262,6
Fibra	Virgen (ar)	31,90	51,36	14,39	2,35	34,58	3,64	1,18	<1	26,36	33,56	15,01	17,19	19,89**	13,97	n.d.	379,8
	Virgen (daf)	0,00	78,11	21,89	0,00	51,32	6,66	0,96	<1	41,06	51,04	22,82	26,14	29,22	21,24	n.d.	87,5
	Molida y pre-secada (ad)	3,52	72,77	20,39	3,32	48,99	5,16	1,67	<1	37,34	46,53	19,68	26,96	7,02	18,68	n.d.	445,9
	Molida y pre-secada (daf)	0,00	78,11	21,89	0,00	52,58	5,53	1,80	<1	40,09	49,94	21,12	28,94	7,54	21,24	662	418,8

* Valor calculado por diferencia.

n.d. - Diámetro de partícula no determinado

Cel. = Celulosa,

Hemi. = Hemicelulosa

Lign. = Lignina

Extr. = Extractivos

En la literatura (Tabla 2-2) se observa una alta variabilidad en la composición estructural reportada para la tusa y la fibra (especialmente en el contenido de lignina y de hemicelulosa). Esto ocasiona que la composición estructural reportada en la literatura difiera con los valores presentados en este estudio. El contenido de celulosa de las materias primas es similar al reportados por Wahid et al. [8] y Kabir et al. [24], y el contenido de lignina de la tusa y la fibra utilizada en este estudio es menor al de la literatura.

Referente al poder calorífico superior HHV , se observa un valor similar para la tusa y fibra (molida y pre-secada) cercano a 21 MJ/kg (daf). La fibra presenta un poder calorífico ligeramente mayor al de la tusa. Estos valores son similares a los reportados en la literatura (reportados en la Tabla 2-2).

La Figura 5-2 presenta la distribución de tamaño de partícula de la tusa y la fibra seca a 105 °C, con molienda fina y tamizada con mallas de 0,25 mm y 1 mm. La fibra molida y pre-secada presenta una mayor cantidad de finos (partículas < 300 μm) comparado con la tusa. La tusa molida y pre-secada presenta un tamaño de partícula medio volumétrico D_{mv} de 752 μm . La fibra molida y pre-secada presenta un menor tamaño medio de partícula debido a la cantidad de finos presentes en la muestra.

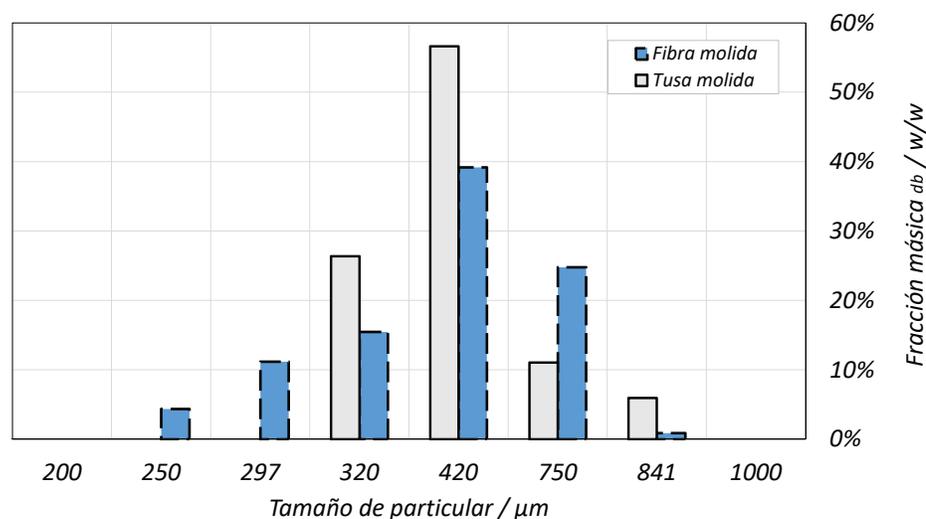


Figura 5-2. Distribución de tamaño de partícula de fibra y tusa seca, molida y tamizada entre 0,25 mm y 1 mm.

La densidad a granel $\rho_{b,sol,daf}$ de la fibra virgen es mayor a la registrada para la tusa virgen (1,5 veces la densidad de la tusa virgen daf). La densidad a granel del material virgen como se recibe ($\rho_{sol,ar}$) es alta debido al contenido de humedad presente en cada biomasa. Posterior al secado y molienda de la materia prima, se registra un aumento significativo de la densidad a granel $\rho_{sol,daf}$ (aproximadamente 4,5 veces la densidad del material virgen).

5.1.2. Caracterización de cenizas

La Tabla 5-2 presenta la caracterización de cenizas de tusa y fibra obtenidas a 550 °C mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X. La composición de cenizas de tusa por fluorescencia de rayos X indica un alto contenido de óxidos de potasio, silicio, magnesio, calcio y fósforo. Las estructuras cristalinas identificadas por difracción de rayos X en la ceniza de tusa corresponden a beusita, akermanita y en menor proporción cuarzo. Debido al alto contenido de fracción amorfa en la ceniza de tusa no se identifican otras estructuras cristalinas por refinamiento de Rietveld.

Tabla 5-2. Caracterización de cenizas de tusa y fibra por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X.

Óxido / mineral	Compuesto	$w_{ad,i} / \% \text{ g/g}_{\text{ceniza}}$	
		Tusa 550 °C	Fibra 550 °C
Fluorescencia de rayos X			
Silicio	SiO ₂	36,56	66,84
Titanio	TiO ₂	0,14	0,24
Aluminio	Al ₂ O ₃	0,82	2,31
Hierro	Fe ₂ O ₃	0,91	2,09
Manganeso	MnO	0,25	0,31
Magnesio	MgO	4,78	4,72
Calcio	CaO	4,61	4,64
Sodio	Na ₂ O	n.d.	n.d.
Potasio	K ₂ O	44,42	12,43
Fósforo	P ₂ O ₅	4,51	4,66
Azufre	SO ₃	2,87	2,05
Vanadio	V ₂ O ₅	n.d.	0,01
Estroncio	SrO	0,02	0,03
Zirconio	ZrO ₂	n.d.	0,02
Bario	BaO	0,01	0,01
Níquel	NiO	n.d.	n.d.
Cobre	CuO	0,01	0,03
Zinc	ZnO	0,08	0,03
Plomo	PbO	0,01	n.d.
Difracción de rayos X (en fracción no amorfa)			
Cuarzo	SiO ₂	1,7	44,4
Akermanita	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	7,9	n.d.
Beusita	(Mn ²⁺ ,Fe ²⁺ ,Ca,Mg) ₃ (PO ₄) ₂	64,6	n.d.
Arcanita	K ₂ SiO ₄	n.d.	43,2
Enstatita	MgSiO ₃	n.d.	12,4

n.d. - No determinado o detectado

Comparado con la tusa, el contenido de potasio de la fibra es menor y el contenido de silicio es mayor (aproximadamente el doble del contenido en la tusa). Las estructuras cristalinas en la ceniza de fibra (registradas durante la difracción de rayos X) corresponden a cuarzo, arcanita y en menor proporción enstatita. La ceniza de fibra presenta una menor proporción de fracción amorfa y se ajustan mejor al refinamiento de Rietveld.

Comparado con la caracterización de cenizas de Vassilev [23], se observa que el contenido de óxidos de silicio y potasio presente en la fibra (biomasa de origen malasio) es similar al reportado en la Tabla 5-2. El contenido de óxidos de calcio y aluminio es menor al reportado en esta literatura. Referente a las cenizas de tusa, el contenido de óxido de potasio es similar al reportado por Espinosa et al. [90] (biomasa de origen colombiano), pero el contenido de óxidos de fosforo de magnesio es mayor en la literatura.

La composición de óxidos presentes en la ceniza de la Tabla 5-2 permite estimar las diferentes temperaturas de fusión de acuerdo a la Ecuación 4-39. El resultado de las temperaturas de fusión de las cenizas de tusa y fibra se presentan en la Figura 5-3 y se comparan con resultados calculados por Loh et al. [69] para tusa y fibra de origen malasio. La tusa reporta los menores valores de temperatura de fusión.

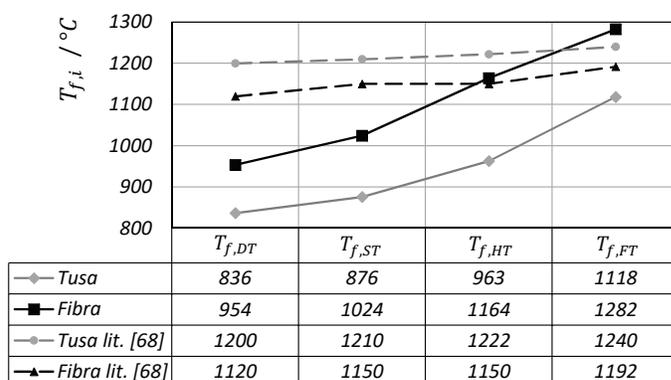


Figura 5-3. Temperaturas de fusión de cenizas de tusa y fibra estimadas a partir de modelo de Holubick [61] y Ecuación 4-39.

La temperatura de deformación inicial ($T_{f,DT}$) de la ceniza de tusa y de fibra corresponden a las menores temperaturas de fusión (inferiores a 960 °C). La temperatura de fluidización $T_{f,FT}$ es considerablemente mayor a $T_{f,DT}$. Para las cenizas de tusa y fibra se observa una temperatura de fluidización mayor a 1100 °C.

Estos valores difieren considerablemente de los reportados por S.K. Loh [69], ya que en dicho estudio se reporta un menor contenido de óxido de potasio en la tusa y una mayor concentración de óxidos de silicio y alúmina (minerales que generan un aumento en las temperaturas de fusión).

La temperatura de deformación inicial $T_{f,DT}$ reportada para las cenizas de tusa y fibra es un indicador de posibles problemas de acumulación de cenizas en sistemas de combustión convencionales (debido a la posible solidificación y adhesión de ceniza en ductos y compo-

mentos del sistema de quema que operen a temperaturas cercanas a $T_{f,DT}$ [91]. Estos valores deben tenerse en cuenta al momento de diseñar el sistema de combustión de tusa y fibra torrefacta a nivel industrial y se recomienda realizar estudios adicionales sobre el efecto de la temperatura de combustión en las cenizas.

5.2. Resultados en termobalanza

En esta sección se presentan los resultados y el análisis de la información experimental obtenida en la termobalanza. Inicialmente se presenta un análisis de los experimentos centrales T250-30-10-TB y F250-30-10-TB presentando el comportamiento general del producto sólido, líquido y gaseoso en el tiempo. Posteriormente se realiza el análisis del efecto de cada parámetro de torrefacción (temperatura de torrefacción, tiempo de residencia y tasa de calentamiento) en los productos del proceso.

5.2.1. Análisis de experimento central

En la Figura 5-4 se muestran las curvas de variación temporal de la temperatura, la masa del producto sólido, gaseoso y líquido para la tusa y la fibra (en los experimentos T250-30-10-TB y F250-30-10-TB respectivamente). Según la curva de variación de temperatura (Figura 5-4 a), se observa que en $t_{prueba} = 28$ min finaliza la zona de calentamiento intermedio (tiempo que corresponde a $t_{torr,0}$) y en $t_{prueba} = 58$ min finaliza la rutina de calentamiento.

A medida que aumenta la temperatura de reacción disminuye la cantidad de producto sólido. Esta pérdida de masa inicia después de 150 °C, momento en el que la velocidad de reacción del producto sólido tiende a aumentar. Para ambas materias prima a los 240 °C la velocidad de reacción presenta un valor máximo (2 min antes a $t_{torr,0}$), y ha reaccionado cerca del 8 % de la masa total del material sólido ($Y_{M,db}$ cercano a 92 %). A partir de este instante se observa una disminución de la velocidad de reacción, la cual persiste hasta finalizar la prueba.

En la zona de sostenimiento de temperatura reacciona cerca del 12 % de la masa total del material sólido. Se observa una reducción en $Y_{M,db}$ hasta un 81 % en $t_{torr,f}$. La pérdida de masa registrada durante la zona de sostenimiento de temperatura (entre $t_{torr,0}$ y $t_{torr,f}$) es ligeramente mayor a la observada durante el calentamiento intermedio. La velocidad de reacción del producto sólido en $t_{torr,f}$ es considerablemente menor a la observada en $t_{torr,0}$ (aproximadamente una décima parte).

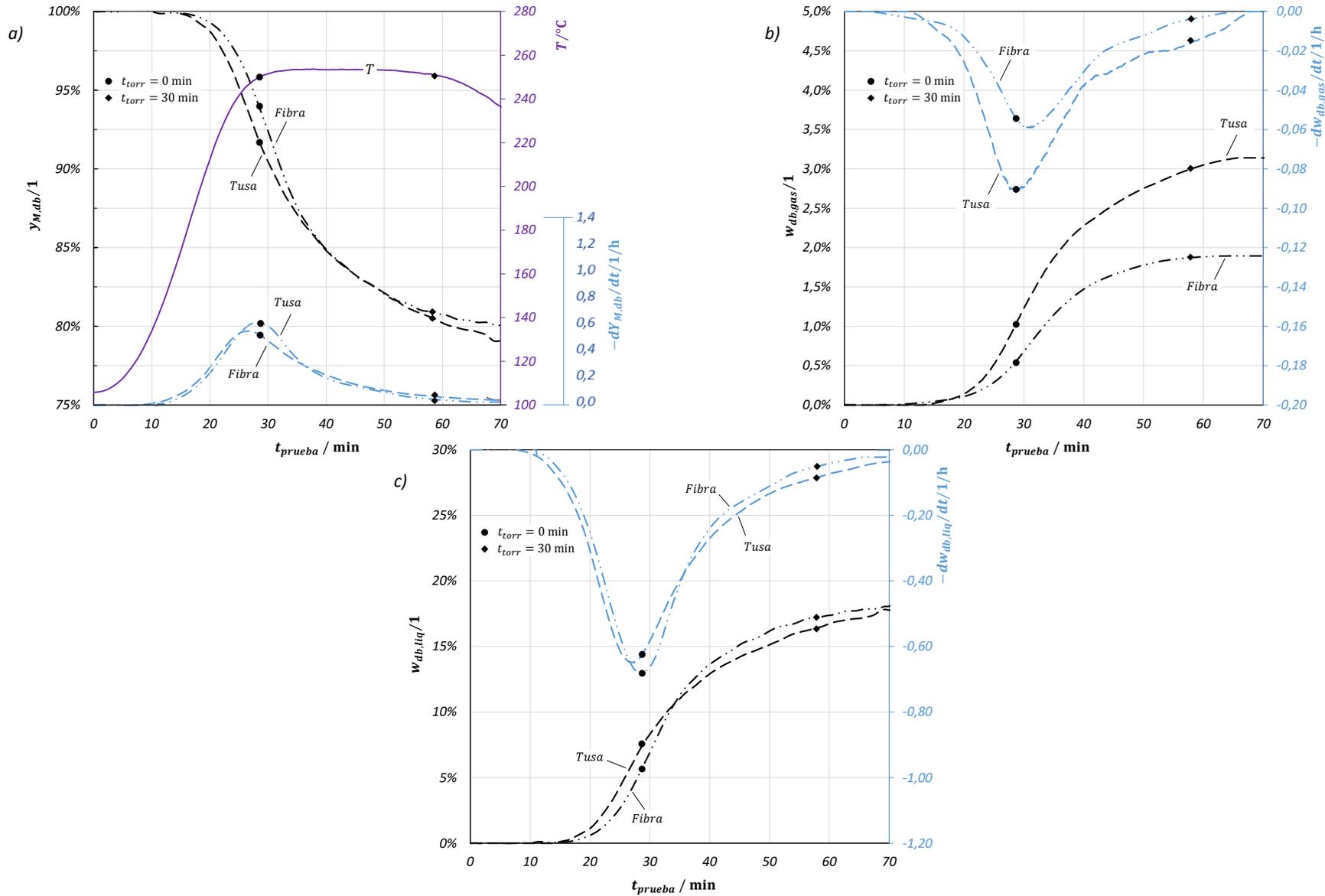


Figura 5-4. Resultados de experimentos centrales T250-30-10-TB (semi continua) y F250-30-10-TB (punteada) para torrefacción de tusa y fibra en termobalanza con pérdida de masa y velocidad de reacción. a). Producto sólido. b). Producto gaseoso. a). Producto líquido.

Durante toda la prueba, el material sólido torrefacto es el producto con más masa registrada, seguido por el producto líquido. Los gases de torrefacción muestran la menor proporción en todos los experimentos, siendo el CO_2 la especie gaseosa con mayor concentración durante toda la prueba (la concentración de CO y CO_2 se presenta en el Anexo D).

Las curvas de generación de producto gaseoso y líquido son similares a las descritas para el producto sólido. En $t_{\text{torr},0}$, la cantidad de líquido producido - $w_{\text{db},\text{liq}}$ es cercana al 8 %, mientras la cantidad de gas generado - $w_{\text{db},\text{gas}}$ es inferior al 1 %. Durante la zona de sostenimiento de temperatura también se observa una disminución en la velocidad de reacción de estos productos.

La cantidad de líquido producido en la zona de sostenimiento de temperatura (hasta $t_{\text{torr},f}$) es similar a la registrada durante el calentamiento intermedio (hasta $t_{\text{torr},0}$). La producción de gases es más sensible a condiciones de sostenimiento de temperatura, ya que la cantidad de gases generados durante esta etapa es mayor a la registrada durante el calentamiento intermedio (1,5 veces mayor a la registrada hasta $t_{\text{torr},0}$).

El comportamiento reportado para la torrefacción de tusa y fibra a 250 °C durante 30 min es similar entre materias primas. De acuerdo a la Figura 5-4 a, tanto la tusa como la fibra empiezan a reaccionar después de 150 °C. La tusa registra un valor máximo de velocidad de reacción ligeramente mayor a la fibra. El rendimiento másico $-Y_{M,\text{db}}$ de ambas materias primas es cercano al 83 % al finalizar la zona de sostenimiento de temperatura.

El producto líquido generado durante la torrefacción de tusa y fibra también reporta valores y tendencias similares entre materias primas. Los gases de torrefacción son más sensibles al tipo de materia prima. Al finalizar la zona de sostenimiento de temperatura (en $t_{\text{torr},f}$), $w_{\text{db},\text{gas}}$ para la tusa es cercano a 3 %, mientras para la fibra se registra 1,8 %.

5.2.2. Efecto de la temperatura de torrefacción

En la Figuras 5-5 se muestran las curvas de variación de masa del producto sólido y gaseoso variando la temperatura de torrefacción para tusa. Adicionalmente se presentan las velocidades de pérdida de masa del producto sólido y de generación de gases. En cada figura se indican los tiempos de inicio y final de la zona de sostenimiento de temperatura con un marcador circular y rombo respectivamente.

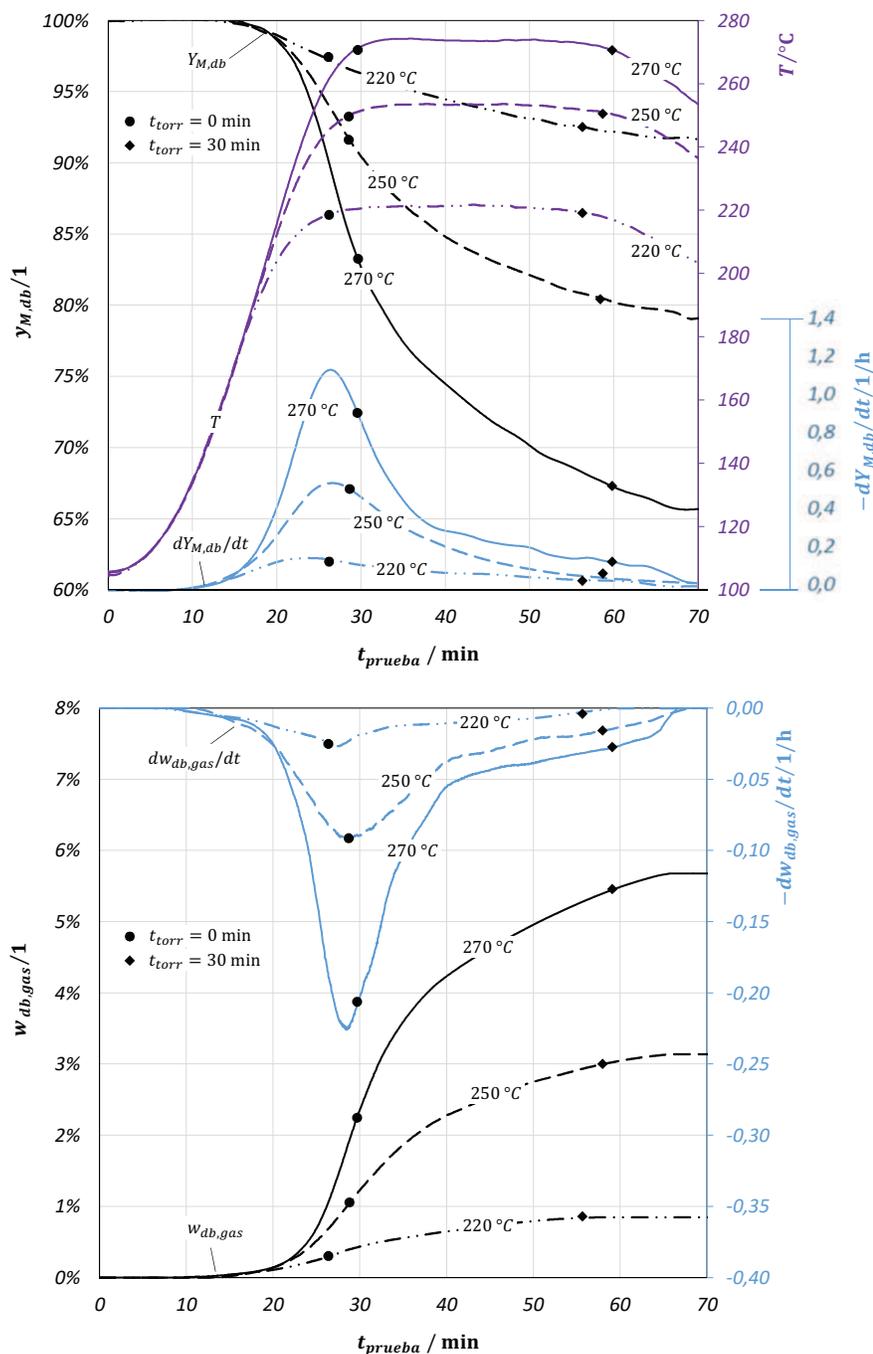


Figura 5-5. Resultados de experimentos T220-30-10-TB, T250-30-10-TB y T270-30-10-TB para torrefacción de tusa en termobalanza con efecto de temperatura. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).

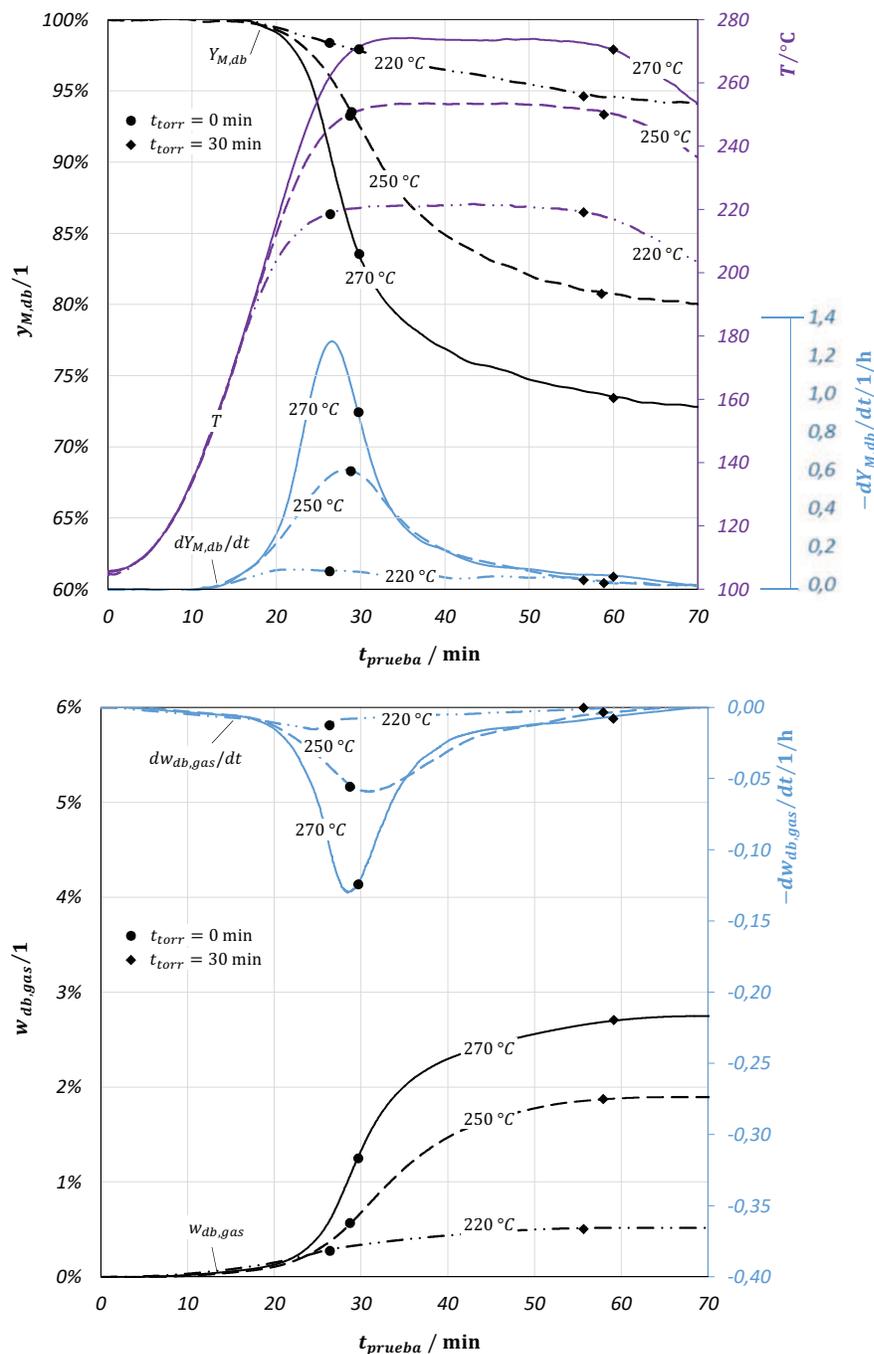


Figura 5-6. Resultados de experimentos F220-30-10-TB, F250-30-10-TB y F270-30-10-TB para torrefacción de fibra en termobalanza con efecto de temperatura. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).

Al aumentar la temperatura de torrefacción se observa un aumento en la velocidad de reacción del producto sólido $dY_{M,db}/dt$ y en la generación de gases $dw_{db,gas}/dt$. Para la torrefacción de tusa, al aumentar la temperatura de 220 °C a 270 °C se observa una disminución de $Y_{M,db}$ obtenido al finalizar cada experimento de 36 %.

El comportamiento descrito anteriormente es similar tanto para la tusa como para la fibra (Figura 5-6). Las velocidades de reacción $dY_{M,db}/dt$ y $dw_{db,gas}/dt$ de la tusa y la fibra son similares cuando la temperatura de torrefacción es menor a 250 °C. Sin embargo, la tusa es más reactiva cuando la temperatura de torrefacción es cercana a 270 °C. Con esta temperatura, la velocidad de reacción de la tusa es menor en la zona de aumento de temperatura. Este comportamiento es coherente con la información reportada por Talero et al. [11] y Uemura et al. [8].

5.2.3. Efecto del tiempo de residencia

En la Figura 5-7 se muestra las curvas de variación de masa del producto sólido y gaseoso para tusa variando el tiempo de residencia. Debido a la inercia térmica del montaje termobalanza, los experimentos con tiempo de residencia de 0 min (T250-0-10-TB y F250-0-10-TB) permanecen aproximadamente 10 min a la temperatura de torrefacción.

El comportamiento registrado en las curvas de pérdida de masa con diferentes tiempos de residencia es igual hasta llegar a la zona de enfriamiento (hasta $t_{torr,f}$ de cada tratamiento). Después de este instante, la velocidad de reacción del material sólido disminuye drásticamente.

Esto ocasiona que al aumentar el tiempo de residencia disminuya la cantidad de producto sólido y aumenta la cantidad de producto gaseoso y líquido. Para la torrefacción de tusa y fibra, al aumentar el tiempo de residencia de 0 a 60 min se observa una disminución del producto sólido inferior al 8,5 % y una generación de producto líquido y gaseoso cercana al 5 % y 3,5 % respectivamente.

El comportamiento descrito anteriormente es similar tanto para la tusa como para la fibra (Figura 5-8). La tusa es más sensible al tiempo de residencia comparado con la fibra. Se observa que la fibra pierde un 14 % de su masa al extender el tiempo de residencia de 0 min hasta 60 min (comparado con 17 % para la tusa). Al comparar el efecto del tiempo de residencia con la temperatura de torrefacción se observa que el segundo parámetro tiene un mayor impacto en la reacción.

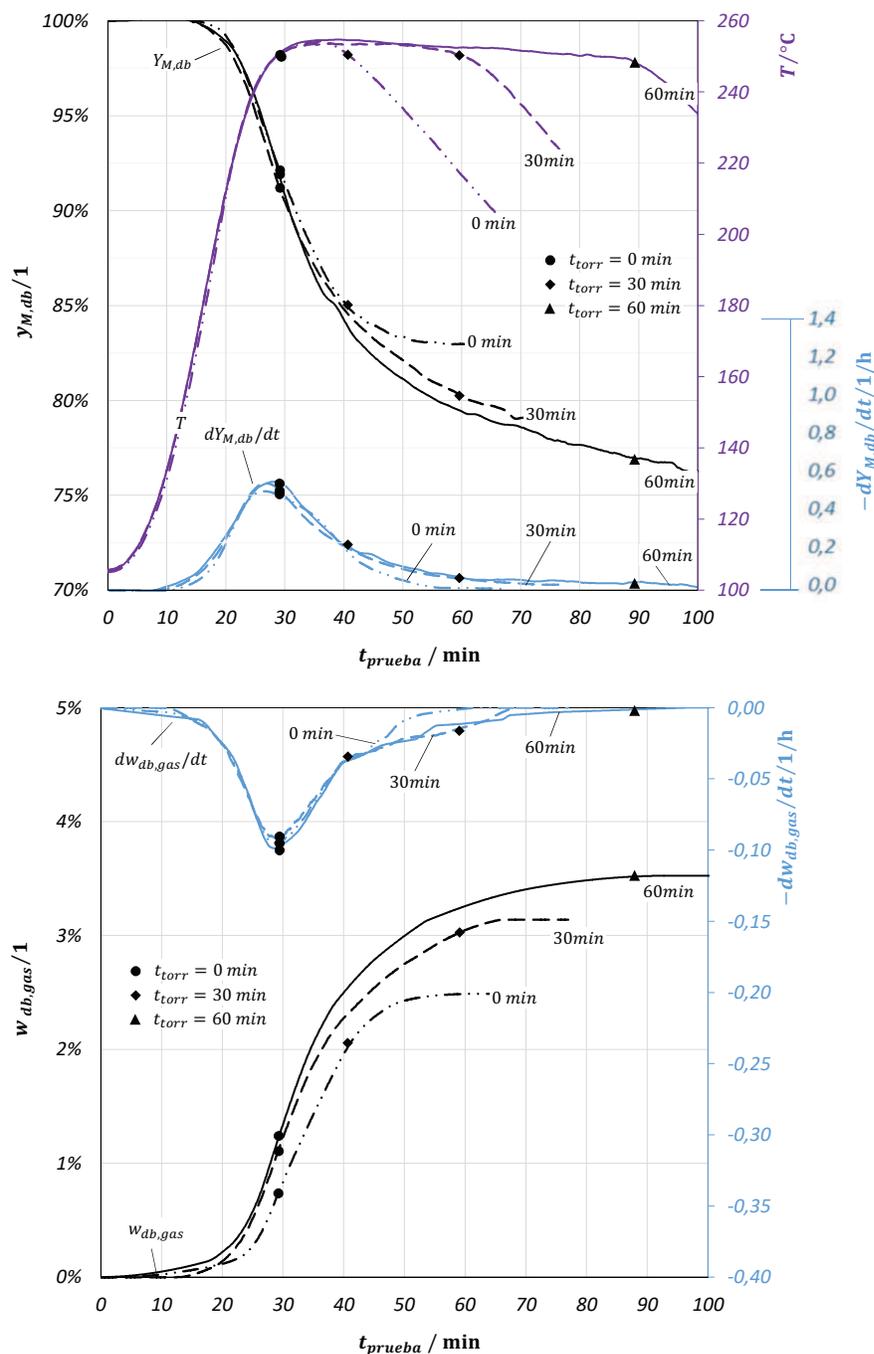


Figura 5-7. Resultados de experimentos T250-0-10-TB, T250-30-10-TB y T250-60-10-TB para torrefacción de tusa en termobalanza y efecto de tiempo de residencia. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).

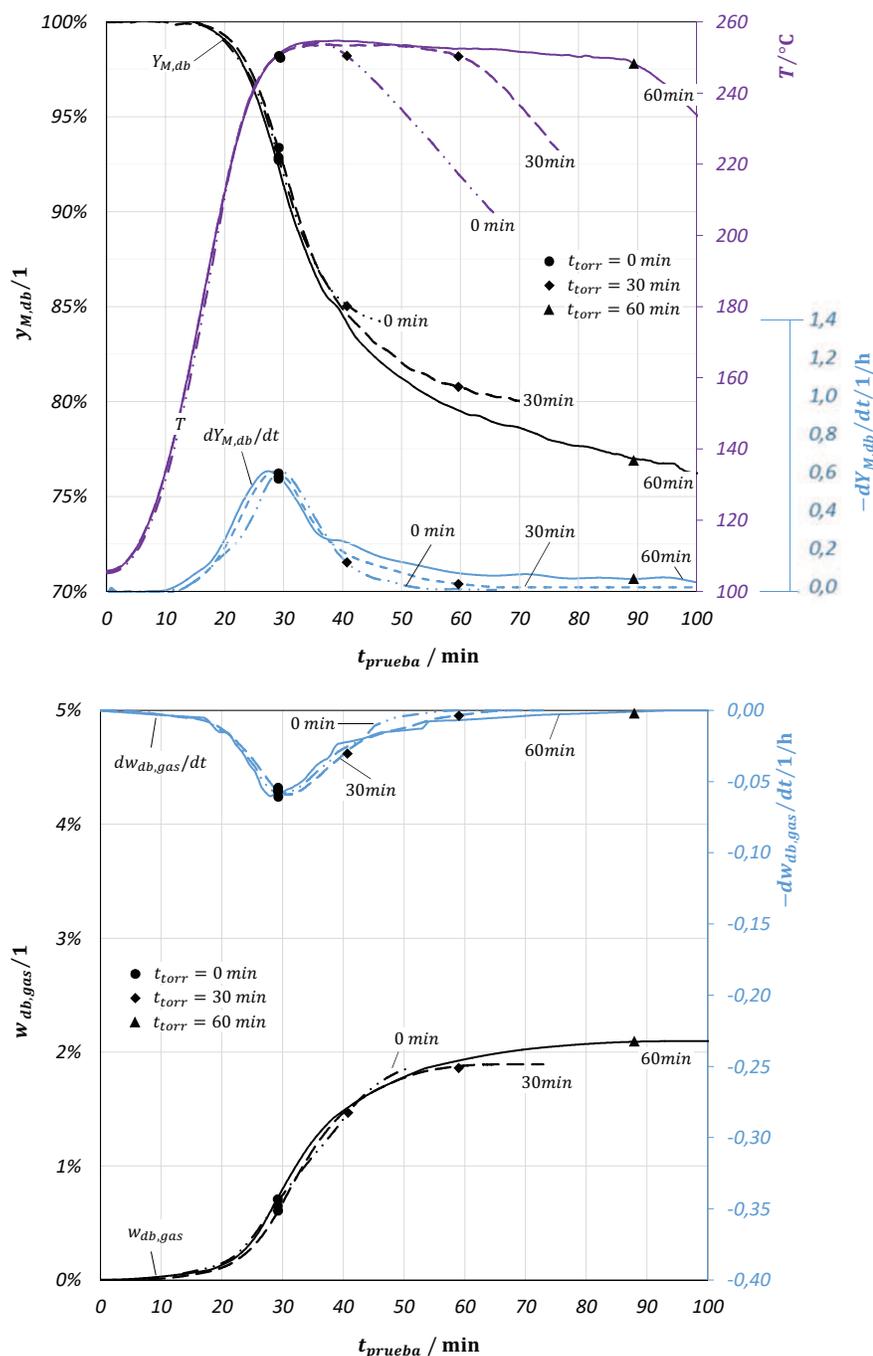


Figura 5-8. Resultados de experimentos F250-0-10-TB, F250-30-10-TB y F250-60-10-TB para torrefacción de fibra en termobalanza y efecto del tiempo de residencia. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).

5.2.4. Efecto de la tasa de calentamiento

En las Figuras 5-9 y 5-10 se muestran las curvas de pérdida de masa del producto sólido y de generación de gases para tusa y fibra variando la tasa de calentamiento. La tasa de calentamiento en la zona de aumento de temperatura no es constante debido a la inercia térmica de la termobalanza. Por esta razón, el valor reportado para cada tratamiento dT/dt (en la Tabla 4-2) corresponde a la tasa de calentamiento máxima registrada durante la zona de aumento de temperatura.

Los niveles de tasa de calentamiento utilizados en la experimentación son seleccionados en función de las restricciones técnicas de la termobalanza (potencia e inercia térmica del equipo). Por esta razón, la separación entre niveles de tasas de calentamiento de la experimentación es baja (en [62] y [39] se utilizan tasas de calentamiento superiores a 30 K/min). Esto dificulta la observación de tendencias con este parámetro o diferencias entre tratamientos evaluados (en algunos experimentos estas diferencias son menores a la variación de datos entre replicas).

El efecto de la tasa de calentamiento se analiza separadamente en la zona de aumento y de sostenimiento de temperatura. En la zona de aumento de temperatura, al incrementar la tasa de calentamiento disminuye la cantidad de producto sólido y aumenta la cantidad de producto gaseoso. Para la tusa, al aumentar la tasa de calentamiento de 5 K/min a 15 K/min se observa una reducción en el producto sólido de 91,7 % a 91,0 % en esta zona.

Esta observación se valida con los perfiles $dY_{M,db}/dt$ y $dw_{db,gas}/dt$. La máxima velocidad de reacción del producto sólido $dY_{M,db}/dt$ y del producto gaseoso $dY_{gas,db}/dt$ aumenta al aumentar la tasa de calentamiento (para la tusa y para la fibra). Los resultados observados concuerdan con estudios previos realizados por Gómez et al. [25] y Janssen [62].

El producto líquido no muestra una tendencia clara en los tratamientos evaluados. Según la literatura [25], al aumentar la tasa de calentamiento se espera un aumento en la producción de producto líquido. Sin embargo, los resultados obtenidos durante la experimentación no son acordes con la literatura. Durante la torrefacción de tusa, en el experimento central (T250-30-10-TB) la cantidad de producto líquido es mayor que en los otros experimentos. Para los experimentos con fibra (Figura 5-10) se observa una disminución en el producto líquido al aumentar la tasa de calentamiento. Estas observaciones se deben principalmente a la baja diferencia entre los niveles de tasas de calentamiento utilizados.

La Figura 5-11 presenta el efecto de la tasa de calentamiento en la zona de sostenimiento de temperatura en la escala de masa - $Y_{M,tor,db}$ (acorde con la Ecuación 4-4 y la Figura 4-5). En esta zona se observa que con una menor tasa de calentamiento se obtiene una mayor cantidad

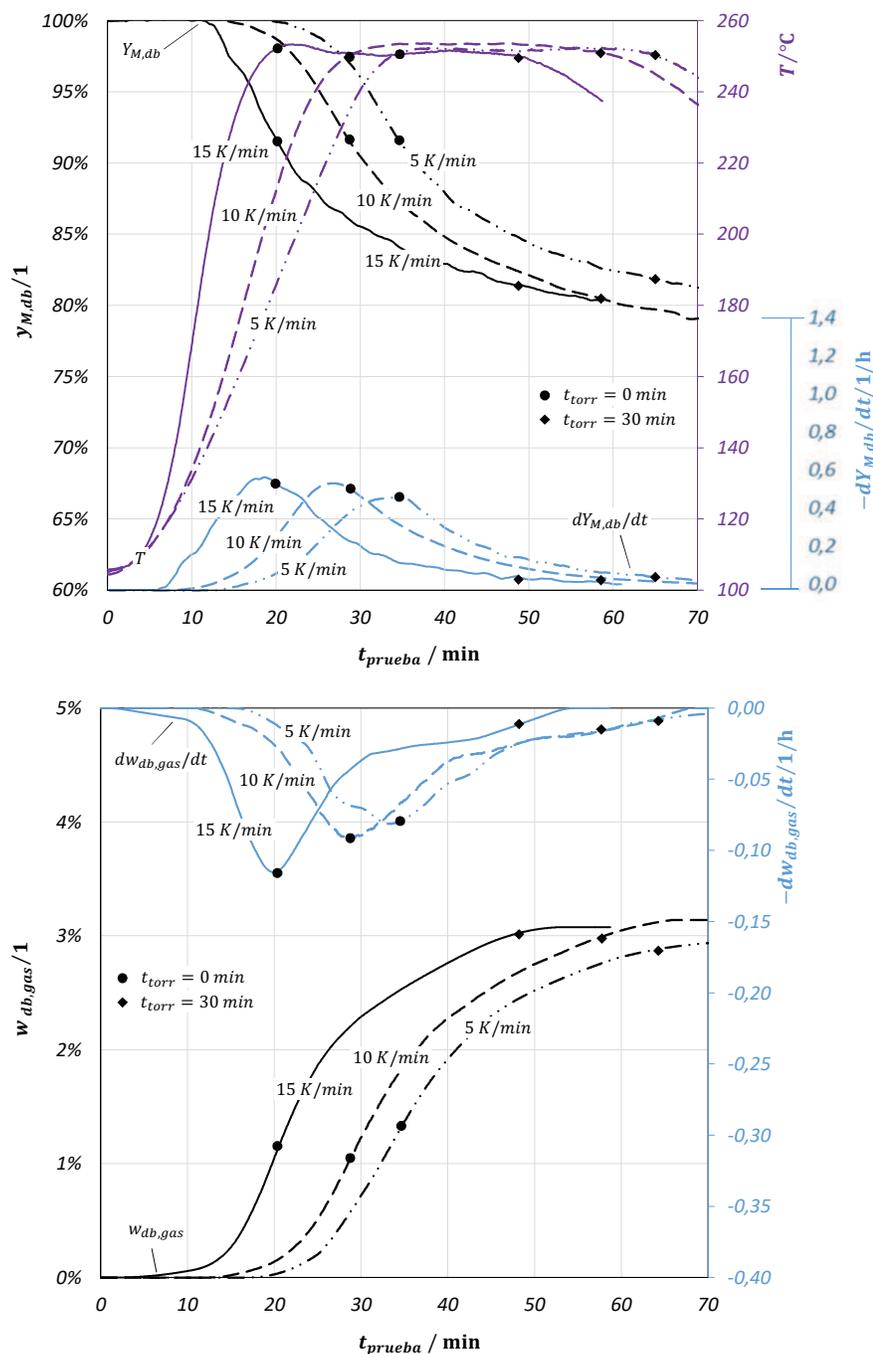


Figura 5-9. Resultados de experimentos T250-30-5-TB, T250-30-10-TB y T250-30-15-TB para torrefacción de tusa en termobalanza y efecto de tasa de calentamiento. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).

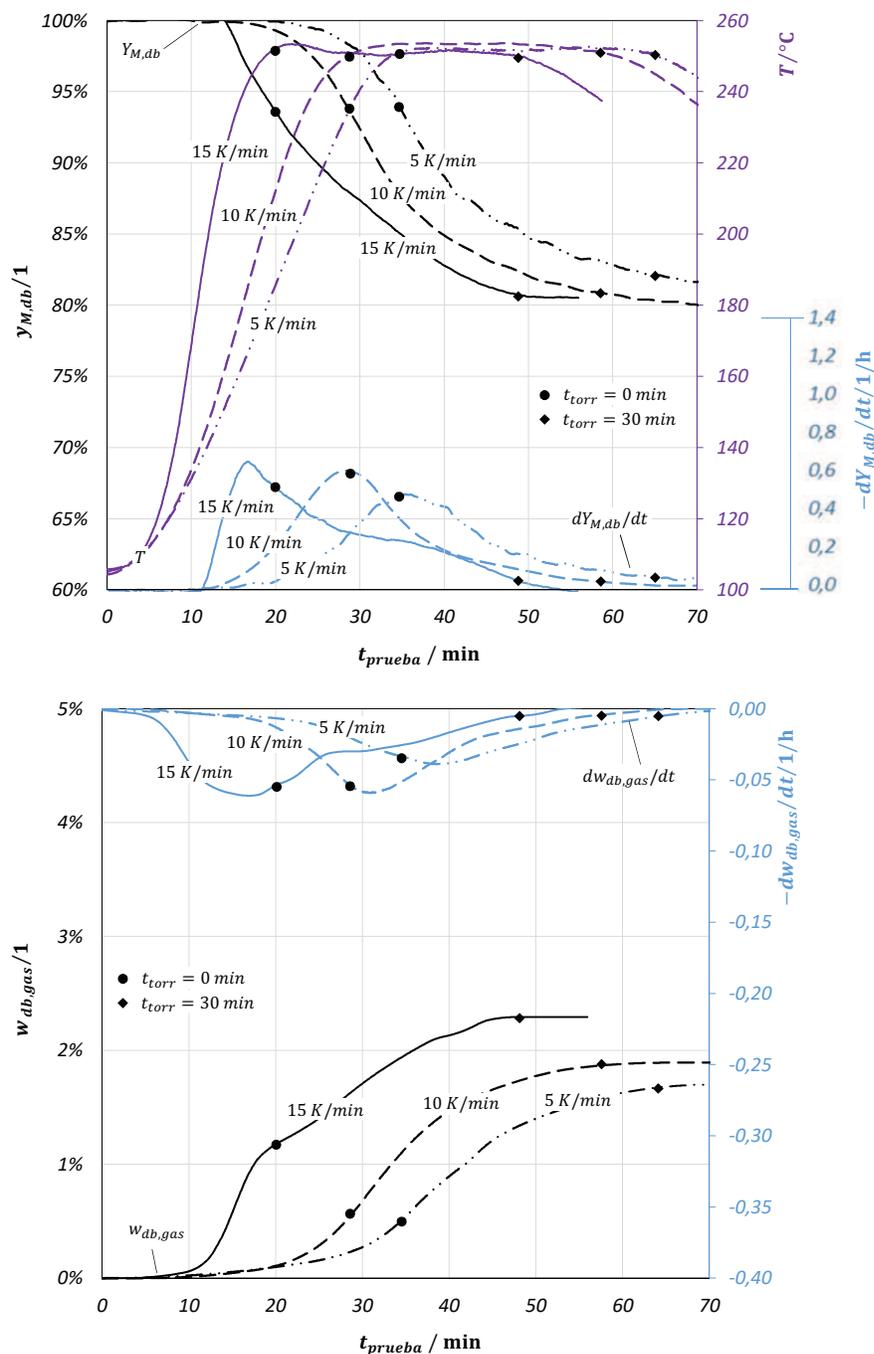


Figura 5-10. Resultados de experimentos F250-30-5-TB, F250-30-10-TB y F250-30-15-TB para torrefacción de fibra en termobalanza y efecto de tasa de calentamiento. Arriba: perfiles de temperatura, masa de producto sólido y velocidad de reacción sólido (gris). Abajo: perfiles de masa gases con velocidad de producción de gases (azul).

de producto sólido al finalizar la prueba. Del anterior análisis es posible concluir que en la zona de sostenimiento de temperatura y en general durante la torrefacción, al aumentar la tasa de calentamiento disminuye la cantidad de producto sólido y aumenta la cantidad de gases. Este comportamiento es más acentuado para la fibra (comparado con el observado en la tusa).

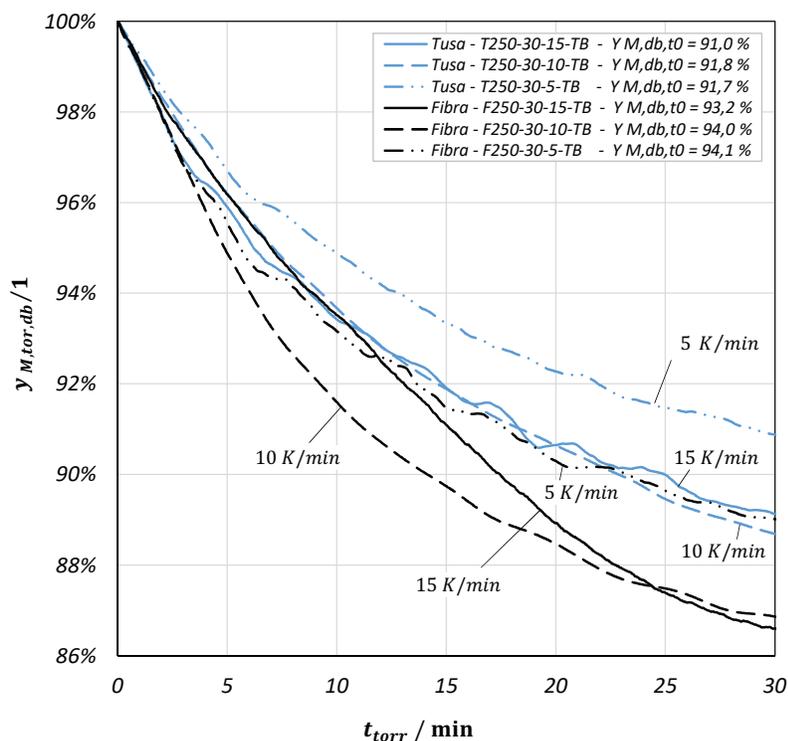


Figura 5-11. Resultados de experimentos de torrefacción de tusa (color azul) y fibra (color negro) en termobalanza con efecto de tasa de calentamiento definida en el tiempo de torrefacción y con escala de pérdida de masa de torrefacción. 5 K/min (línea punteada), 10 K/min (línea discontinua) y 15 K/min (línea continua).

Finalmente, se observa que la influencia de la tasa de calentamiento en la torrefacción es considerablemente menor a la observada con la temperatura de torrefacción o el tiempo de residencia. Para futuros estudios se recomienda evaluar el efecto de este parámetro con una mayor separación entre niveles, con el objetivo de acentuar los efectos en la reacción.

5.3. Resultados en retorta

Esta sección se divide en: perfiles de temperatura dentro del lecho de la retorta; balance de masa de los productos del proceso; caracterización fisicoquímica de productos; y balance de energía de los productos. El control estadístico de las propiedades caracterizadas en esta sección se presenta detalladamente en el Anexo E.

5.3.1. Perfiles de temperatura en experimentos retorta

La Figura 5-12 presenta las variaciones de temperatura observadas dentro del lecho de la retorta para el experimento T250-30-10-RE, comparado con la temperatura de control TC (color gris) y el perfil de temperatura del experimento en termobalanza T250-30-10-TB (color azul). En los experimentos de retorta se reporta la temperatura de control - TC ya que este termopar permite visualizar las variaciones de temperatura no solo en el lecho sino en todo el montaje de la retorta.

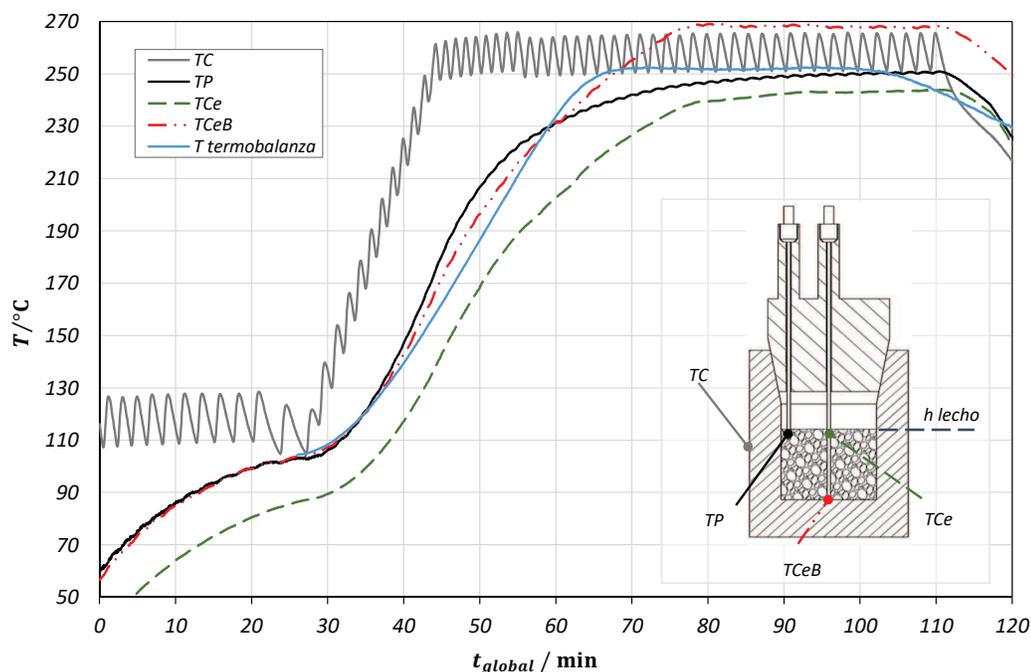


Figura 5-12. Variación de temperatura en lecho para experimento T250-30-10-RE comparado con temperatura de control TC (color gris) y experimento en termobalanza T250-30-10-TB (color azul). Termopar de pared - TP (línea continua), termopar centro - TCe (línea discontinua) y termopar centro bajo - TCeB (línea punteada).

Debido a las condiciones de calentamiento de la retorta y a la transferencia de calor dentro del lecho, las menores temperaturas del lecho se registran en el termopar - TCe. El termopar TCeB (localizado en el centro inferior del lecho) reporta las mayores temperaturas del lecho después de 60 min. La diferencia de temperatura máxima observada en el lecho corresponde a 28 °C entre TCe y TCeB y se presenta a los 78 min de iniciada la prueba (TCe reporta 241 °C mientras TCeB 269 °C). Esta diferencia tiende a reducirse al extender el tiempo de torrefacción.

Dentro del lecho se observa que las diferencias de temperatura en sentido axial son mayores a las presentadas en sentido radial. El perfil de temperatura observado en el termopar de control TC presenta oscilaciones con una amplitud promedio de 16 °C con un valor mínimo cercano al setpoint del sistema de control (oscilaciones generadas por el sistema de control tipo ON/OFF del controlador PID). La temperatura observada en TCeB es próxima al valor máximo de temperatura registrado en TC.

Las diferencias de temperatura registradas para la fibra (experimento F250-30-10-RE) presentan un comportamiento similar pero menos acentuado al observado para la tusa. Durante la torrefacción con fibra, la diferencia de temperatura máxima en el lecho corresponde a 19 °C a los 71 min de iniciada la prueba entre los termopares TCe y TCeB (TCe reporta 244 °C mientras TCeB 263 °C).

Al comparar los perfiles de temperatura dentro del lecho con la señal registrada en el experimento de la termobalanza T250-30-10-TB, se observa que TP presenta un perfil de temperatura similar en magnitud y tiempos a “T termobalanza”. Si bien el tamaño de la muestra utilizado en la retorta es cercano a 20 g (comparado con el tamaño de muestra de 1 g en la termobalanza), con las condiciones de calentamiento expuestas es posible observar altos gradientes de temperatura.

En el diseño de un sistema industrial de torrefacción (donde el tamaño de la muestra está en el orden de kilogramos) es fundamental considerar estos gradientes de temperatura para garantizar un producto con propiedades más homogéneas [45]. Tanto los rendimientos másicos como las características fisicoquímicas de los productos de torrefacción presentados en las siguientes secciones corresponden a un promedio de dichas variaciones de temperatura en el lecho (para cada tratamiento experimental evaluado).

5.3.2. Balance de masa

El balance de masa del proceso de torrefacción en función de la temperatura de torrefacción, tiempo de residencia y tasa de calentamiento se resume en la Figura 5-13. En las siguientes secciones se discute el efecto de cada uno de estos parámetros en la distribución de productos. En todos los experimentos, el producto sólido presenta una mayor cantidad generada (entre el 74,6 y 84,1 %). El gas es la especie con menor cantidad generada (entre el 2,1 y 5,7 %). La diferencia de masa $dm_{otros,db}$ permanece acotada entre 0,27 y 1,08 %.

Efecto de la temperatura de torrefacción

Al aumentar la temperatura de torrefacción disminuye la cantidad de producto sólido y aumenta la cantidad de producto líquido y gaseoso. La diferencia de masa $dm_{otros,db}$ permanece acotada entre 0,27 % y 1,24 %.

A 220 °C y 250 °C los rendimientos máxicos de los productos de torrefacción de tusa y de fibra son similares (con la tusa se genera ligeramente más gases y líquidos). A 270 °C la tusa es más reactiva que la fibra (la cantidad de producto sólido es menor para la primera biomasa a 270 °C). Este comportamiento concuerda con el observado en la termobalanza presentado en las Figuras 5-5 y 5-6.

La comparabilidad entre los resultados de la Figura 5-13 y la literatura es limitada debido a diferencias en montajes experimentales utilizados, origen de la biomasa y atmosferas de reacción. Esta limitación también se cumple para los parámetros tiempo de residencia y tasa de calentamiento.

En trabajos realizados por Uemura et al. [50] donde se utiliza un horno tubular y una muestra de 6 g, el rendimiento máxico del producto sólido de tusa es 10,47 % mayor al de la presente investigación (en el experimento T250-30-10-RE). La fibra presenta valores más cercanos con el presente estudio (el rendimiento máxico del sólido en el experimento F250-30-10-RE es 0,35 % mayor al reportado en este estudio).

La proporción del producto gaseoso y líquido solo es reportado por Chen et al. [92] para la torrefacción de fibra a 270 °C en un horno tubular y un tamaño de muestra de 10 g. Comparado con dicho estudio, se registra una diferencia significativa con el presente estudio en la cantidad de gases y líquido. La cantidad de gases producidos durante la torrefacción de fibra en el experimento T270-30-10-RE es 10 % mayor en el trabajo de Chen. La diferencia observada entre estudios para la cantidad de líquido es menor (5 % mayor en el presente estudio).

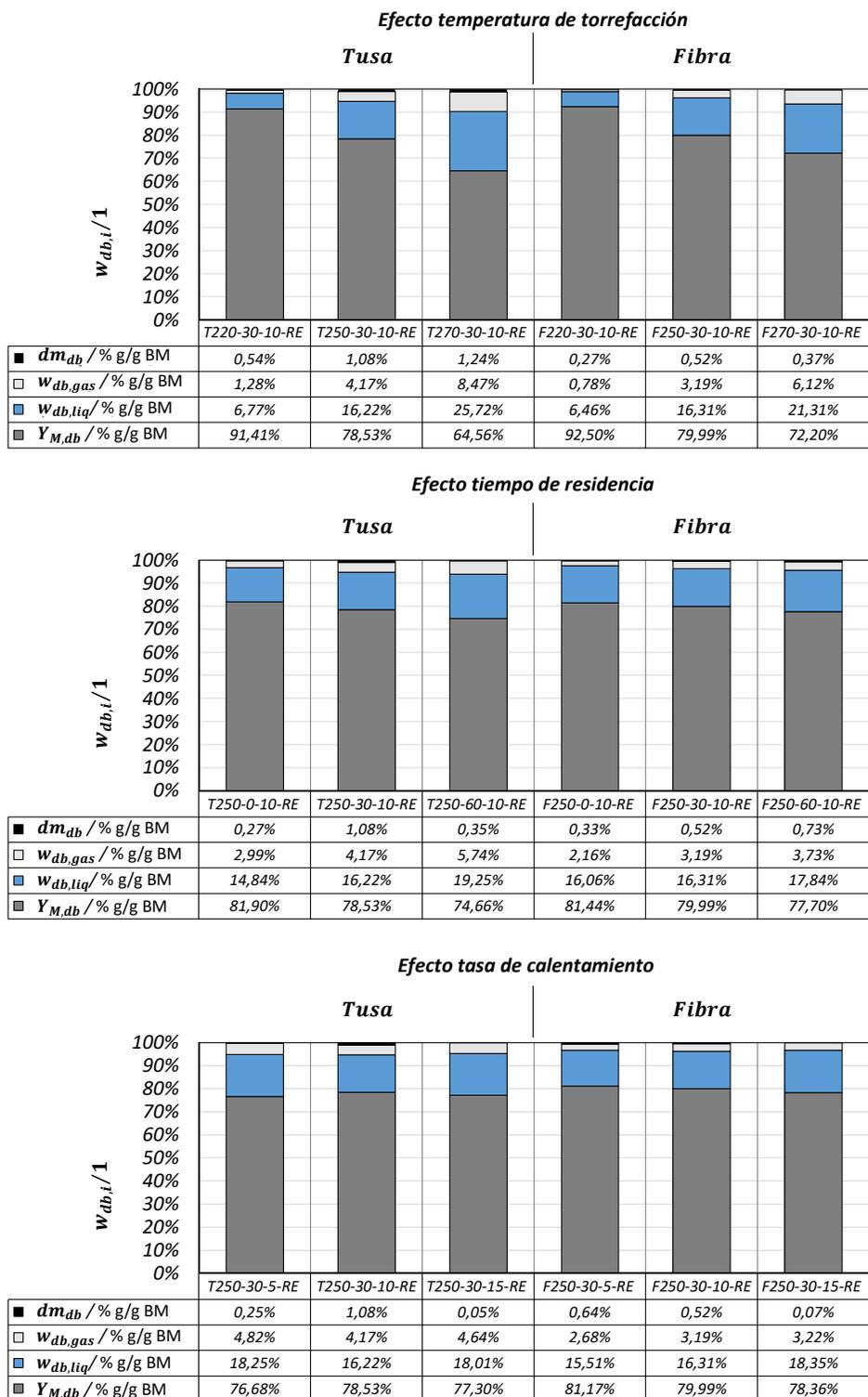


Figura 5-13. Balance de productos sólido, líquido, gaseoso y diferencia de masa $dm_{otros,db}$ en función de los parámetros de torrefacción para tusa y fibra.

Efecto del tiempo de residencia

Al aumentar el tiempo de torrefacción disminuye la cantidad de producto sólido y aumenta la cantidad de producto líquido y gaseoso. La tusa es más sensible al tiempo de residencia que la fibra. La variación de masa del producto sólido entre 0 min y 60 min para tusa y la fibra es cercana a 7,24 % y 3,74 % respectivamente. Este comportamiento concuerda con el observado durante la experimentación en termobalanza de las Figuras 5-7 y 5-8.

Efecto de la tasa de calentamiento

Con los niveles utilizados para este parámetro no se observa una influencia marcada, ya que para todos los tratamientos se registran resultados similares. Durante la torrefacción de fibra, al aumentar la tasa de calentamiento se observa una ligera disminución de la cantidad de sólido y un aumento en la cantidad de gases y líquidos. La variación de masa del producto sólido entre 5 K/min y 15 K/min con fibra es cercana a 2,81 %. Este comportamiento concuerda con el observado durante la experimentación en termobalanza (presentado en la Figura 5-10).

Para la tusa se observa un aumento poco significativo en la cantidad de sólido entre los niveles de 5 K/min y 15 K/min. Sin embargo, durante la torrefacción de tusa, el experimento central T250-30-10-RE presenta una mayor cantidad de producto sólido comparado con los experimentos T250-30-5-RE y T250-30-15-RE.

5.3.3. Caracterización de productos

Aspecto de productos de torrefacción

En la Figura 5-14 se observa el aspecto de los productos sólido y líquido de la torrefacción de tusa y fibra en retorta variando la temperatura de torrefacción. Las diferencias observadas entre estos productos al variar el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento no son visualmente apreciables.

En la Figura 5-14 se observa que al aumentar la temperatura de torrefacción de 220 °C a 270 °C se presenta un cambio en la coloración del producto sólido de café oscuro a negro (la fibra tiende a presentar una coloración menos oscura). Este cambio de color es debido al aumento del contenido de carbono en el material sólido (el carbonizado puro tiene una coloración negra). Ambos productos sólidos son más frágiles que la biomasa sin tratar (su molienda es más rápida y se produce polvo fácilmente) [7].

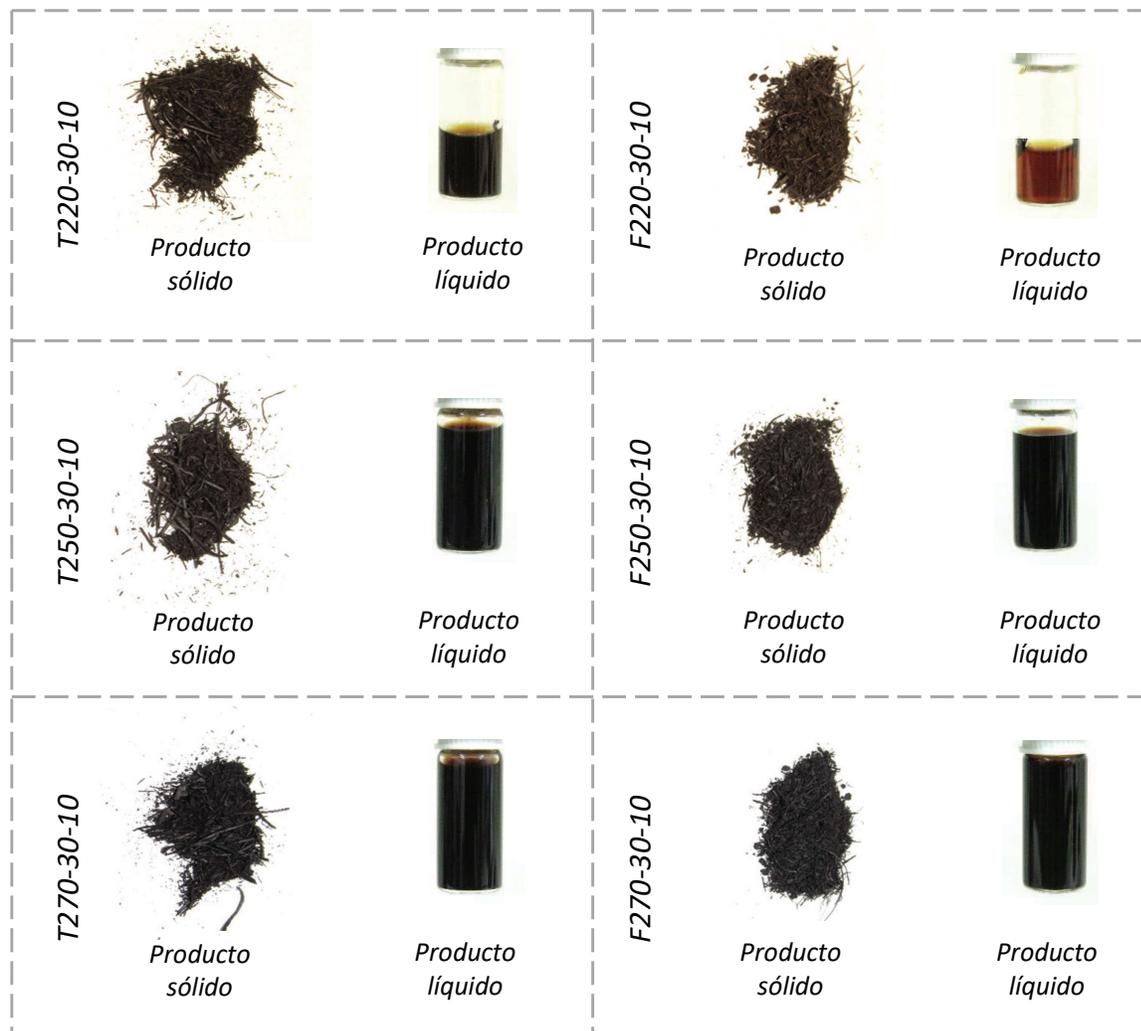


Figura 5-14. Aspecto general de productos sólido y líquido de torrefacción para “efecto de temperatura de torrefacción”, de tusa (izquierda) y fibra (derecha).

El producto líquido de la torrefacción presenta una coloración café y también se observa un oscurecimiento al aumentar la temperatura de torrefacción (debido a la presencia de furfural y otros compuestos orgánicos con coloración negra). El producto líquido presenta sedimentación de partículas sólidas y fluidos altamente viscosos de color negro y amarillo. Estos sedimentos corresponden a compuestos orgánicos con temperaturas de fusión menores a 50 °C (fenol a 40,5 °C y ácido acético a 17 °C).

Los demás compuestos orgánicos presentes en los líquidos (como alcoholes y ácidos) presentan temperaturas de fusión inferiores a 10 °C y se encuentran en fase líquida (cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente). En todos los experimentos la coloración del producto líquido de la fibra es más claro que el observado para la tusa.

Características del producto sólido

Composición próxima del producto sólido:

En la Figura 5-15 se presenta la distribución del material volátil, carbono fijo y ceniza por unidad de masa de biomasa - $x_{b,db,A}$ (acorde con la Ecuación 4-43). El material volátil contenido inicialmente en la biomasa tiende a disminuir al aumentar la temperatura de torrefacción, el tiempo de residencia y en menor medida al aumentar la tasa de calentamiento. Este componente es el más reactivo durante la torrefacción, ya que su contenido varía considerablemente al modificar los parámetros del proceso.

El contenido de carbono fijo inicial de la biomasa no varía significativamente durante la torrefacción. Se observa un ligero aumento en el contenido del carbono fijo de la tusa al aumentar la temperatura de torrefacción o el tiempo de residencia. Sin embargo, este aumento es menor a su error de medición y a la dispersión de datos entre replicas. La cantidad de ceniza inicial de la biomasa no varía durante la torrefacción. Este comportamiento se evidencia para el contenido de ceniza por unidad de masa de biomasa - $x_{b,db,A}$ (acorde con la Figura 5-15). Sin embargo, el contenido de ceniza - A_{db} en el producto sólido torrefacto tiende a aumentar debido a la pérdida de masa durante la reacción (acorde con el Anexo E).

La caracterización próxima de la tusa torrefacta reportada por Poudel et al. [48] registra un mayor contenido de material volátil (15 % más contenido, comparado con el experimento T250-30-10-RE). Resultados de torrefacción de fibra reportados por Chen et al. [92] registra valores más cercanos a los presentados en este estudio (5 % menos contenido de material volátil, comparado con el experimento T270-30-10-RE).

Composición elemental producto sólido:

Los resultados de la composición elemental del producto sólido por unidad de masa de biomasa - $x_{b,db}$ se presenta en la Figura 5-16. Todos los elementos químicos presentes en la biomasa se volatilizan durante la torrefacción, ocasionando una reducción en las cantidades presentes en el material sólido. El oxígeno es el elemento químico con mayor reducción porcentual durante la torrefacción. La cantidad de carbono inicial de la biomasa no varía significativamente durante la torrefacción.

La temperatura de torrefacción es el parámetro que genera una mayor variación porcentual de los elementos químicos durante la reacción, seguido del tiempo de residencia. Al aumentar la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia se observa una disminución apreciable en la cantidad de oxígeno, carbono y en menor proporción de hidrogeno y nitrógeno.

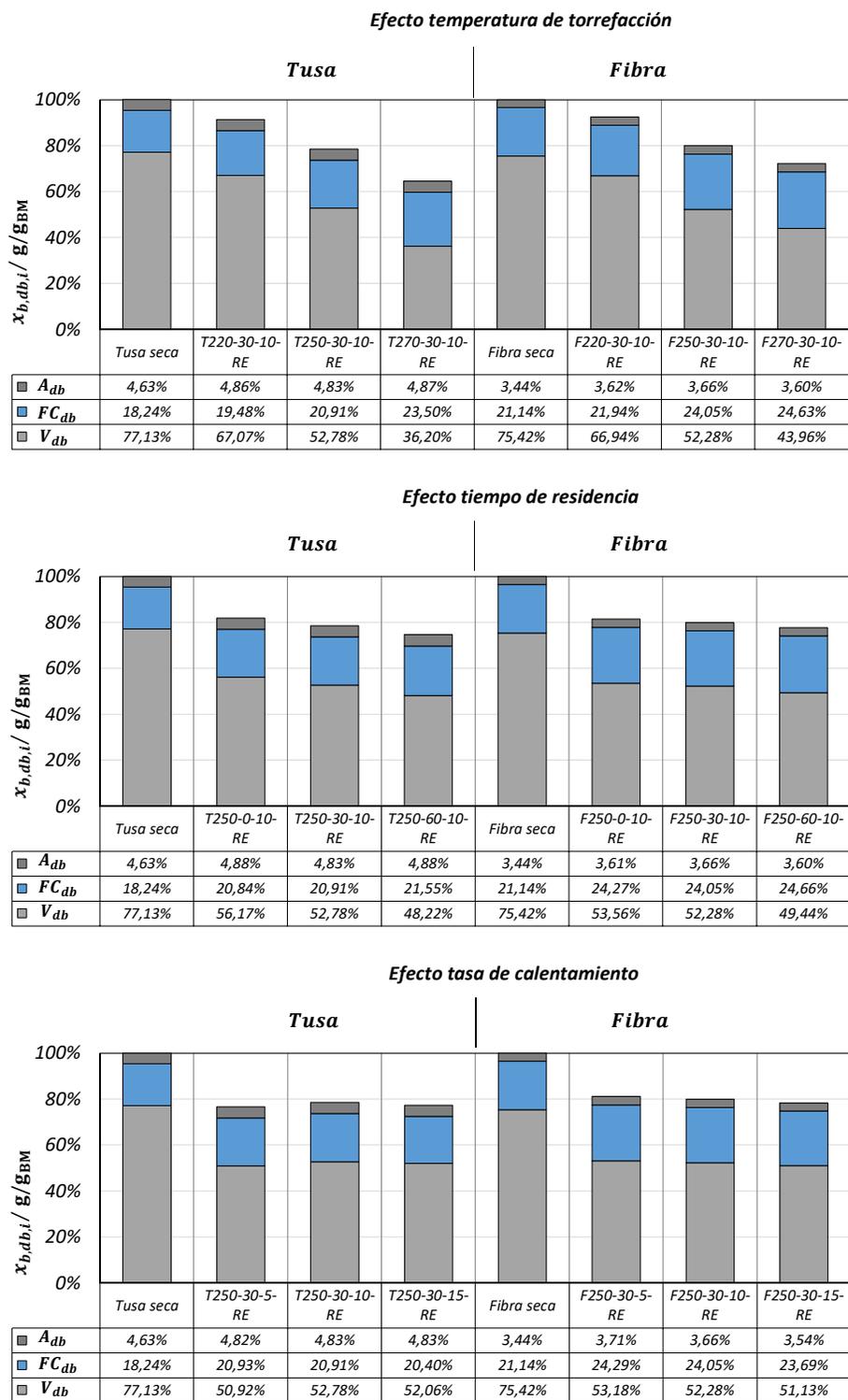


Figura 5-15. Caracterización próxima producto sólido - $x_{b,db}$ acorde con Ecuación 4-43. Sumatoria de componentes igual al rendimiento másico del producto sólido.

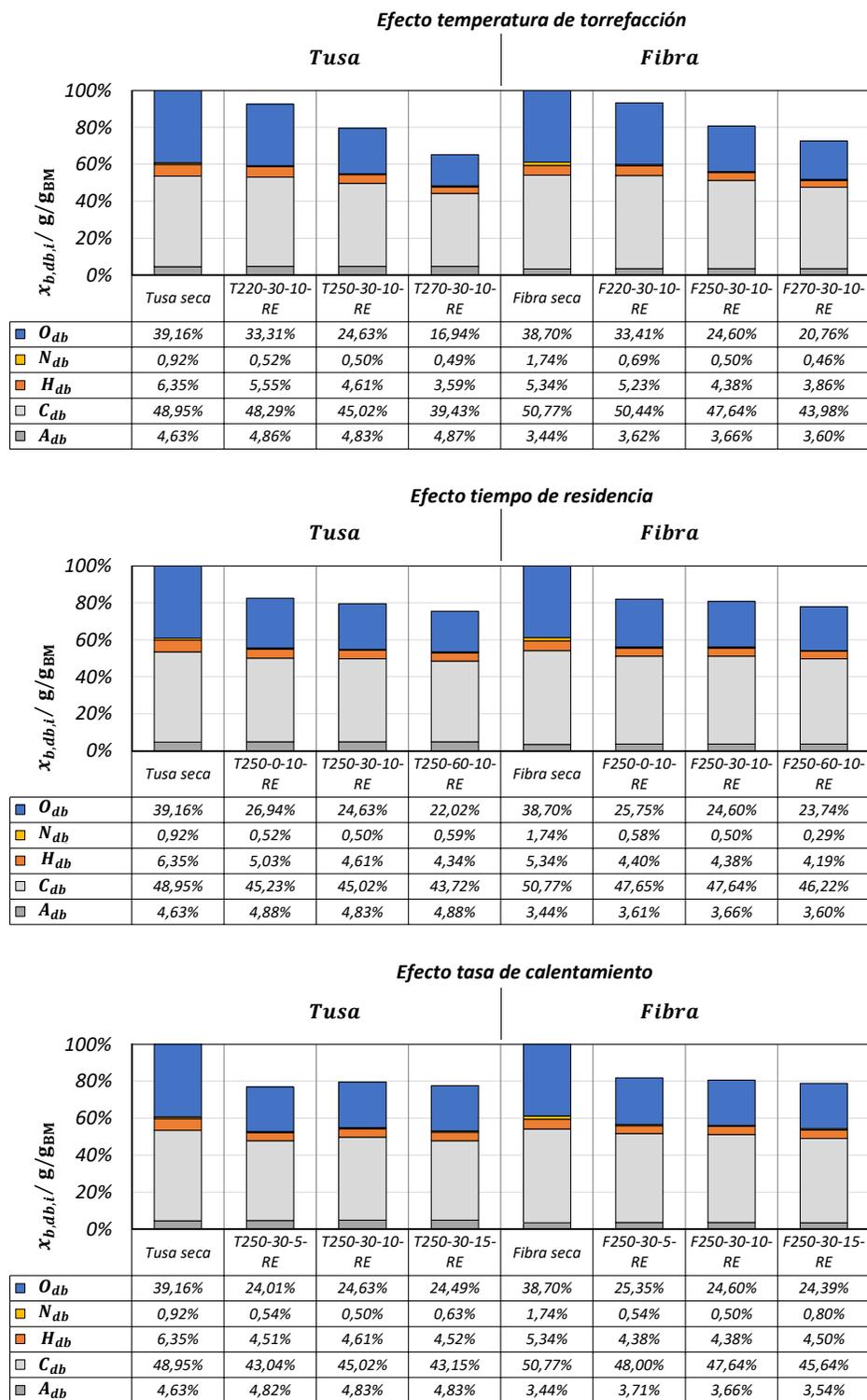


Figura 5-16. Caracterización elemental producto sólido - $x_{b,db}$ acorde con Ecuación 4-43. Sumatoria de componentes igual al rendimiento másico del producto sólido.

De acuerdo al Anexo E, los contenidos de carbono y nitrógeno presentes en el producto sólido tienden a aumentar al incrementar la temperatura de torrefacción. Los contenidos de hidrógeno y oxígeno en el material sólido disminuyen al aumentar la temperatura de torrefacción.

Este análisis se complementa mediante la localización de las relaciones atómicas H/C y O/C del producto sólido de cada tratamiento en el diagrama de Van Krevelen de la Figura 5-17. Al aumentar la temperatura de torrefacción se observa una reducción en las relaciones atómicas H/C y O/C. En general la tusa es más sensible a cambios de temperatura que la fibra. Entre 250 °C y 270 °C la reducción de dichas relaciones atómicas es más crítica para la tusa.

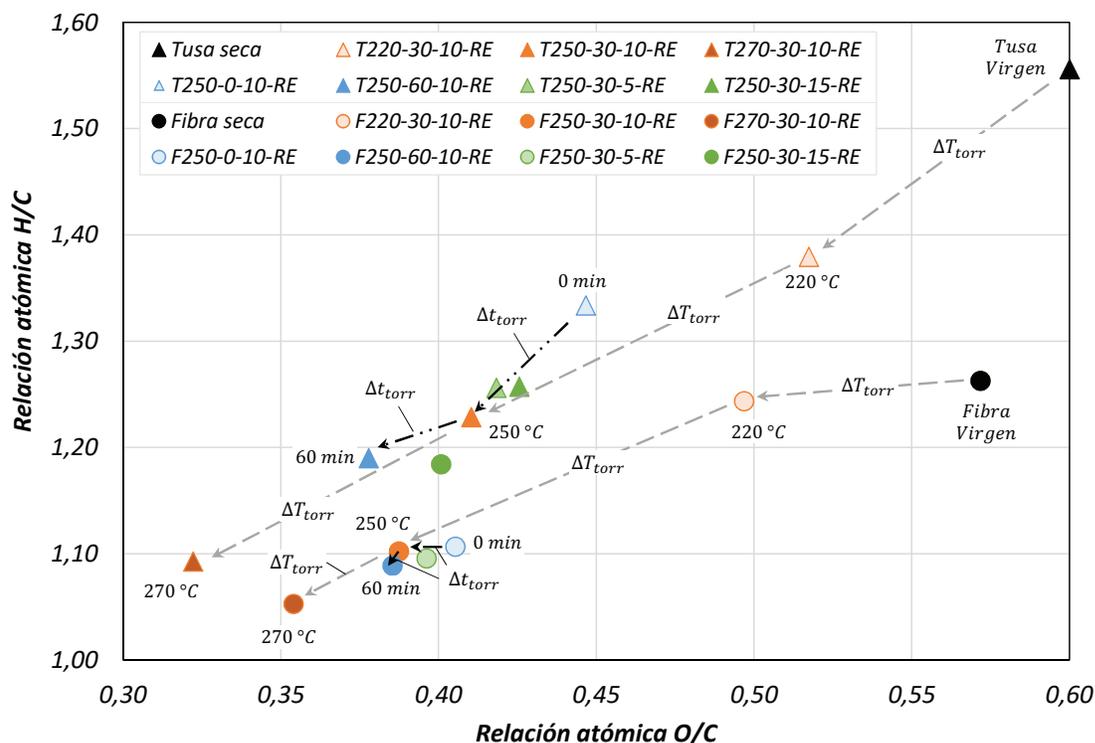


Figura 5-17. Diagrama de Van Krevelen de torrefacción de tusa (marcador triangular) y fibra (marcador circular) en retorta con efecto temperatura de torrefacción (colores naranjas), tiempo de residencia (colores azules) y tasa de calentamiento (colores verdes). Biomasa virgen con marcador de color negro.

El diagrama de Van Krevelen permite validar que el impacto que tiene el tiempo de residencia en la torrefacción es menor al observado por la temperatura de torrefacción (las variaciones de las relaciones atómicas son menores para el primer parámetro). También se observa que el tiempo de torrefacción genera un mayor efecto en la torrefacción con tusa que con fibra (la variación en las relaciones atómicas H/C y O/C es mayor para la primera biomasa entre 0 min y 60 min).

El comportamiento de la composición elemental variando la tasa de calentamiento no presenta una tendencia definida. El material sólido de tusa y fibra torrefacto en los experimentos centrales muestra un mayor contenido de carbono que el observado en los experimentos con 5 K/min y 15 K/min (aunque dicha diferencia es menor a su error de medición). Al aumentar la tasa de calentamiento se observa un aumento en el contenido de hidrogeno y una reducción del nitrógeno, acorde con lo descrito en la literatura [25].

La composición elemental reportada por Poudel et al. [48] es similar a la observada en la Figura 5-16. El análisis elemental reportado por Uemura et al. [50] registra menores variaciones porcentuales al aumentar la temperatura de torrefacción. Según Uemura et al., para la torrefacción de tusa y fibra de 220 °C a 250 °C se observa un aumento en el contenido de carbono menor al 3%, y en el presente estudio estas variaciones son cercanas al 5% (entre los experimentos T220-30-10-RE y T250-30-10-RE).

Poder calorífico, densidad a granel y densidad energética del producto sólido

En la Figura 5-18 se presenta el poder calorífico superior del producto sólido en función de los parámetros del proceso. El poder calorífico superior tiende a aumentar al incrementar la temperatura de torrefacción y en menor medida al aumentar el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento. El mayor valor de poder calorífico se registra para la tusa torrefacta a 270 °C en el experimento T270-30-10-RE.

En general, la reactividad observada durante la torrefacción de tusa y fibra de especies colombianas es mayor a la registrada para especies de origen malasio. Aunque los valores del poder calorífico superior obtenidos en el presente trabajo son similares a los reportados en la literatura [50], se observa una menor variación porcentual entre los niveles 220 °C y 250 °C (comparado con valores reportados por Uemura et al. [50]).

En la Figura 5-19 se presenta la variación de la densidad a granel $\rho_{sol,db}$ y la densidad energética volumétrica DE_{db} del material sólido torrefacto en función de la temperatura de torrefacción y comparado con el material virgen y seco-molido. La densidad a granel del producto sólido tiende a disminuir al incrementar la temperatura de torrefacción.

Este fenómeno es ocasionado por la volatilización de material presente en la materia prima (especialmente de material volátil) y es descrito por Gómez et al. [25] para la pírolisis de biomasa. Debido a que la volatilización de material es poca durante la torrefacción (comparado con una pírolisis a mayor temperatura) el encogimiento y posterior reducción de la densidad es bajo.

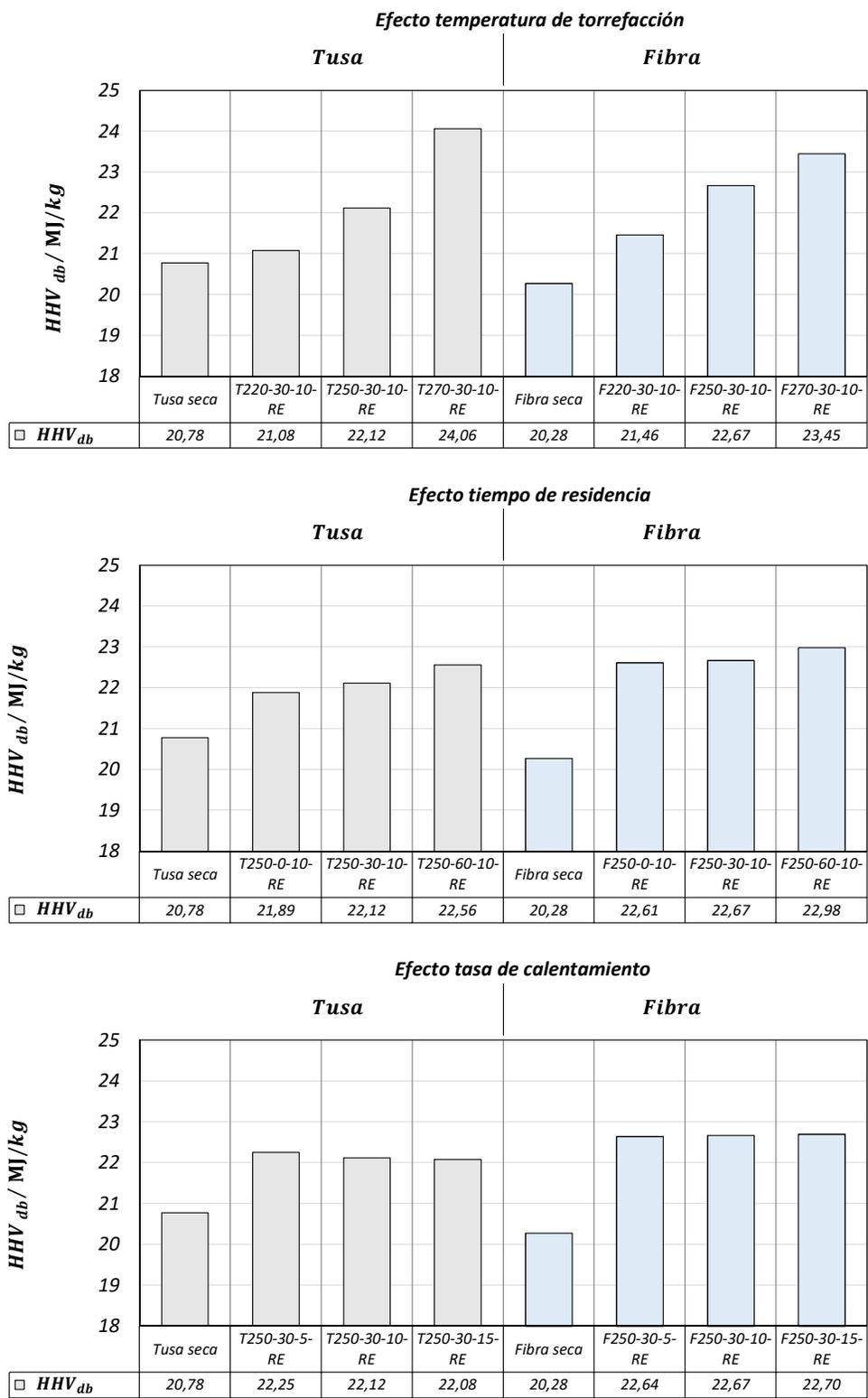


Figura 5-18. Poder calorífico del producto sólido - HHV_{db} .

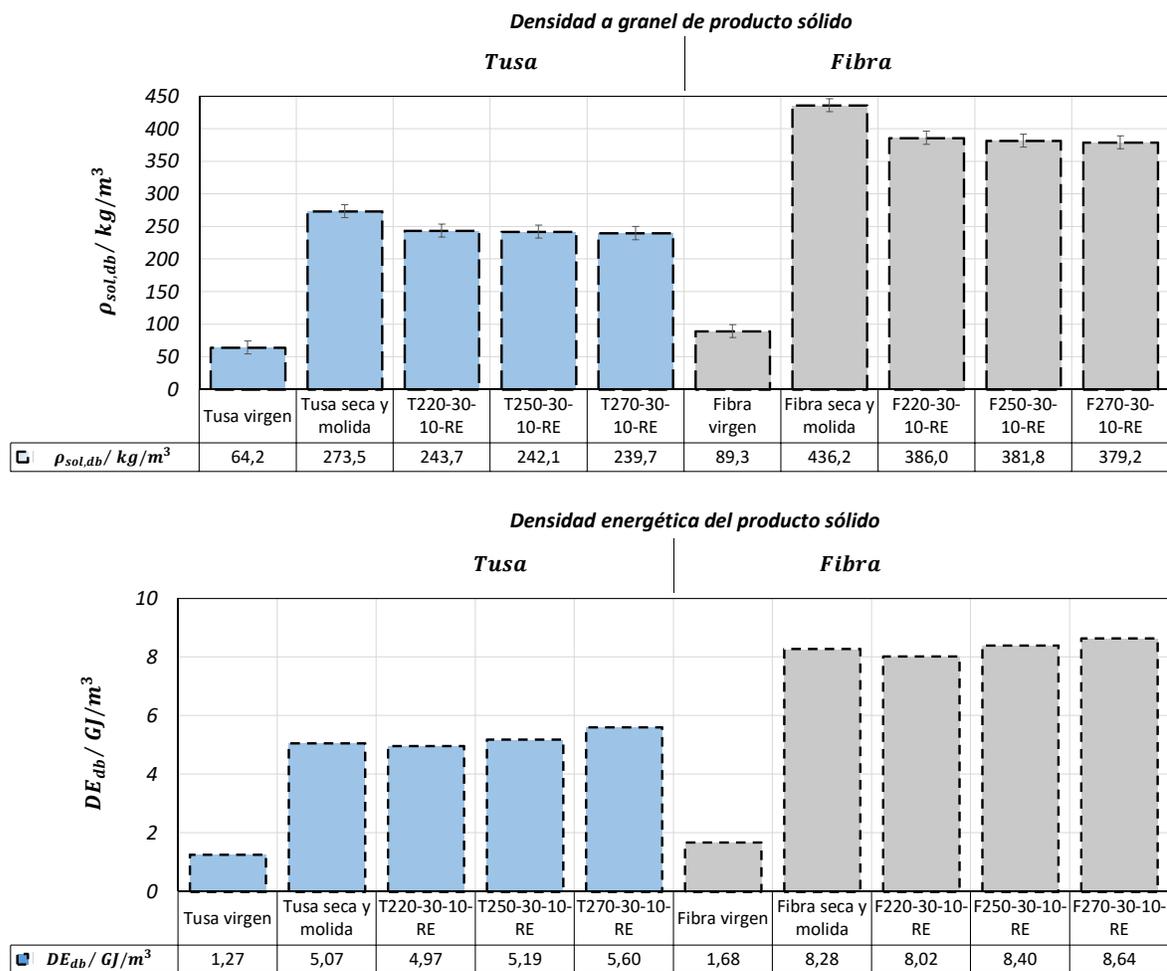


Figura 5-19. Densidad a granel $\rho_{sol,db}$ y densidad energética DE_{db} del producto sólido de torrefacción de tusa (color azul) y fibra (color gris) en retorta comparados con biomasa virgen y con tratamiento seca-molida.

La densidad energética DE_{db} del material torrefacto y del material seco-molida es considerablemente mayor a la registrada para el material virgen (aproximadamente 5 veces mayor). El comportamiento de la densidad energética del producto sólido al aumentar la temperatura de torrefacción es dependiente de las variaciones de su densidad a granel y su poder calorífico.

Esta propiedad presenta un punto de inflexión para la torrefacción a 220 °C (para ambas materias primas en los experimentos T220-30-10-RE y F220-30-10-RE), debido a que el incremento en el poder calorífico del producto sólido es menor a la reducción de su densidad a granel. Posterior a este punto de inflexión, DE_{db} tiende a aumentar (debido al excesivo incremento de su poder calorífico). La densidad energética volumétrica DE_{db} de la tusa es 1,5 veces menor a la registrada para la fibra torrefacto a 270 °C.

Composición estructural del producto sólido

La composición estructural del producto sólido solo se evalúa experimentalmente para los tratamientos en retorta a 220 °C y 250 °C (para tusa y fibra). Esta información se reporta en la Tabla 5-3. Respecto a los contenidos iniciales de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa, se observa una reducción porcentual del 94 %, 74 % y 53 % (respectivamente) para la torrefacción de fibra a 250 °C. Las reducciones porcentuales de hemicelulosa, celulosa y lignina para la tusa son menores, con variaciones de 90 %, 52 % y 33 % respectivamente. Estos resultados indican que durante la torrefacción la hemicelulosa es el componente que más reacciona, seguido de la celulosa y en menor proporción la lignina.

Tabla 5-3. Caracterización estructural de producto sólido. * Calculado por diferencia.

Tratamiento		Tusa		Fibra	
		T220-30-10-RE	T250-30-10-RE	F220-30-10-RE	F250-30-10-RE
Celulosa db	% g/g sol	27,31	24,41 ± 4,02	28,26	18,61 ± 3,12
Hemicelulosa db	% g/g sol	3,03	2,13 ± 0,96	3,03	1,41 ± 0,62
Lignina db	% g/g sol	18,82	26,43 ± 3,72	36,33	42,65 ± 6,37
Otros db *	% g/g sol	45,40	40,80 ± 7,80	28,80	32,72 ± 8,01

Durante la caracterización de los componentes estructurales del producto sólido se observa una diferencia de masa (denominada en la Tabla 5-3 como “*Otros db*”,) que no corresponde con los contenidos de lignina, hemicelulosa, celulosa, humedad o cenizas. Durante la torrefacción se volatilizan todos los extractivos presentes en la biomasa y esta diferencia tampoco corresponde a dicha especie. Por esta razón, esta diferencia puede deberse a una imprecisión en el método de caracterización estructural utilizado.

De acuerdo a Van Soest [86], el método de digestión utilizado durante la caracterización estructural es adecuado para biomasa (material que presenta una estructuras celulares definidas). Sin embargo, durante la torrefacción se transforman fisicoquímicamente estas estructuras celulares. Esto ocasiona que la digestión (realizada con los baños ácidos y básicos) no disuelva completamente cada estructura celular y se reduzca la exactitud de los contenidos medidos.

En la literatura no se reportan resultados experimentales de caracterización estructural de material torrefacto de tusa o fibra de palma. Xu et al. [93] y Chang et al. [88] presentan resultados experimentales sobre la torrefacción de CRP (residuos forestales de conservación) y bagazo de caña, indicando variaciones porcentuales similares a las observadas en la Tabla 5-3 para la hemicelulosa y celulosa. Las variaciones observadas para el contenido de lignina son menores en la literatura.

Características del producto líquido

Composición elemental y poder calorífico del producto líquido

En la Figura 5-20 se presenta la composición elemental del producto líquido en función de los parámetros del proceso. Los elementos principales del producto líquido son oxígeno, carbono y en menor proporción hidrogeno. El contenido de nitrógeno es inferior al 1,5 % en todos los experimentos.

Al aumentar la temperatura de torrefacción se observa un aumento en el contenido de carbono presente en el producto líquido además de una reducción en el contenido de oxígeno e hidrogeno. Este comportamiento también se observa al aumentar el tiempo de residencia y en menor medida al aumentar la tasa de calentamiento.

Entre el 2 % y el 10 % del carbono contenido inicialmente en la biomasa permanece en el producto líquido y el valor máximo se reporta para la torrefacción a 270 °C. Los elementos oxígeno e hidrogeno presentan una mayor retención en el producto líquido. Entre el 11 % y el 45 % del oxígeno e hidrogeno presente en la biomasa es contenido en el producto líquido (el valor máximo también se reporta para la torrefacción a 270 °C).

El poder calorífico del producto líquido se presenta en la Tabla 5-4. Estos valores son considerablemente menores a los reportados en el producto sólido (debido su alto contenido de agua de pírolisis) y oscilan entre 1,5 MJ/kg y 12,1 MJ/kg. El mayor valor se presenta durante la torrefacción de tusa a 270 °C (en el experimento T270-30-10-RE). El poder calorífico de los compuesto orgánicos (libres de humedad y agua de pírolisis) varía entre 2,4 MJ/kg y 17,1 MJ/kg.

Tabla 5-4. Poder calorífico superior de producto líquido de torrefacción.

Tratamiento			Efecto temperatura de torrefacción			Efecto tiempo de residencia		Efecto tasa de calentamiento	
			220-30-10 -RE	250-30-10 -RE	270-30-10 -RE	250-0-10 -RE	250-60-10 -RE	250-30-5 -RE	250-30-15 -RE
Tusa	$HHV_{db,liq}$	MJ/kg liq	3,37	9,14 ± 0,53	12,13	8,74**	10,55**	9,67**	7,56**
	$HHV_{db,org}$	MJ/kg org	3,59	11,37 ± 0,54	17,01	15,51**	17,92**	17,74**	16,00**
Fibra	$HHV_{db,liq}$	MJ/kg liq	1,52	6,45 ± 0,56	9,44	5,89**	6,73**	7,84**	6,79**
	$HHV_{db,org}$	MJ/kg org	2,42	10,87 ± 0,57	15,59	10,51**	11,97**	12,24**	11,52**

** Calculado con aproximaciones experimentales de Ecuaciones 3.15 y 4.28

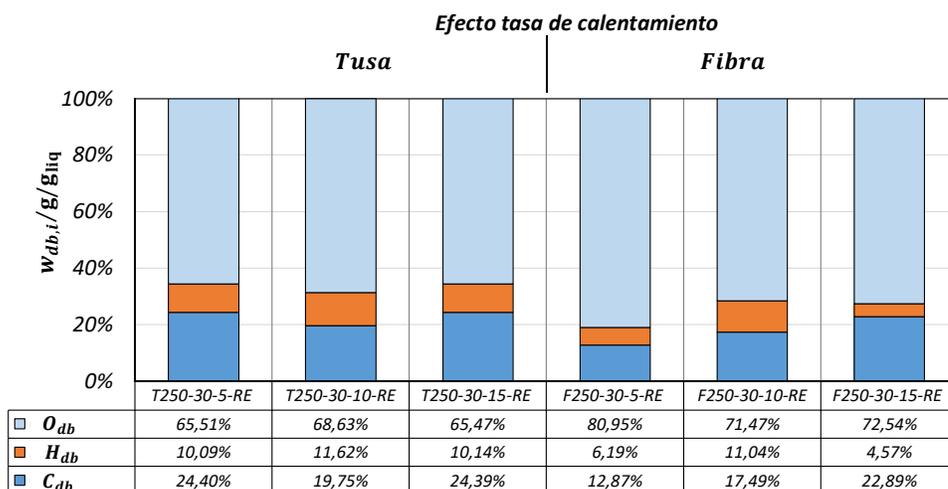
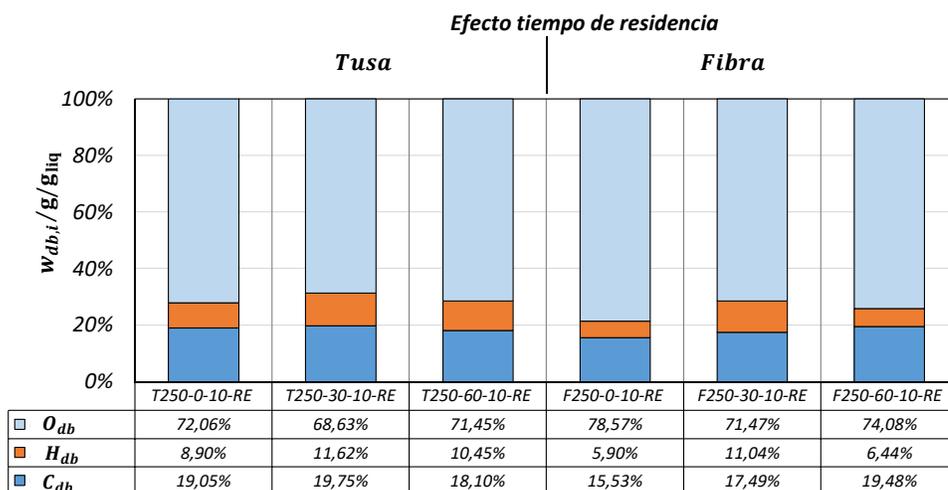
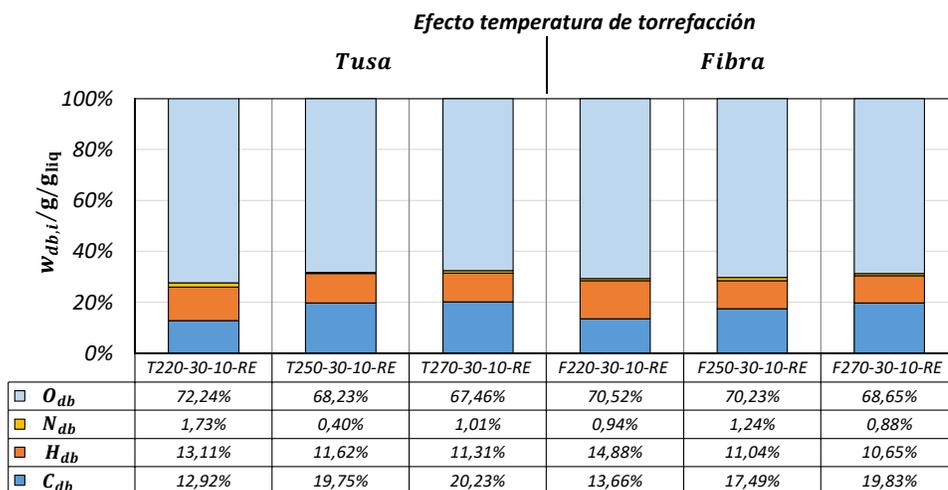


Figura 5-20. Composición elemental del producto líquido - $w_{db,i}$.

Al aumentar la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia se observa un aumento en el poder calorífico del producto líquido. La tasa de calentamiento presenta un comportamiento opuesto al observado en los otros parámetros. La caracterización elemental o el poder calorífico del producto líquido de torrefacción de tusa y fibra reportada en la literatura son inexistentes.

Composición química del producto líquido

En la Figura 5-21 se presenta la composición química del producto líquido de la torrefacción. El producto líquido está compuesto de agua de pírolisis y de compuestos orgánicos. El contenido de agua producto de las reacciones de pírolisis oscila entre el 13,1 % y 35,6 %, con un valor máximo para el experimento T270-30-10-RE y un valor mínimo para el experimento T220-30-10-RE.

Los compuestos orgánicos generados durante la torrefacción son principalmente hidrocarburos oxigenados. Según la Figura 5-21, el compuesto con mayor cantidad producida en todos los experimentos es el ácido acético, seguido por fenol, metanol y en menores proporciones el furfural. El origen de estos compuestos orgánicos se puede trazar de la degradación térmica de la hemicelulosa, celulosa y en menor proporción de la lignina.

Según Xin et al. [94], el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido láctico y el furfural se producen a partir de la depolimerización de la manosa, galactosa y arabinosa presente en los bloques poliméricos de la hemicelulosa. De acuerdo a Wang et al. [95], el ácido acético, el ácido propanoico y el furfural también se producen durante la degradación térmica de carbohidratos de base glucosa presentes en la celulosa.

Wang et al. [96] también reportan la producción de metano y metanol a partir de la descomposición de los grupos metoxilo presentes en la lignina. En trabajos realizados por Amen-Chen et al. [97] se reporta la producción de compuestos orgánicos como el fenol, guaiacol y vainillina a partir de la degradación térmica de compuestos fenólicos del guaiacyl y syringyl presentes en la lignina.

Al aumentar la temperatura de torrefacción se observa un aumento en la cantidad producida de todos los compuestos orgánicos y del agua de pírolisis. Al aumentar la temperatura de torrefacción también se observa un aumento en la cantidad de compuestos orgánicos no caracterizados (*Otros diferencia db*). Esto indica que el aumento en la temperatura genera mayor cantidad de compuestos orgánicos diferentes a los caracterizados en el presente trabajo (como producto de una mayor degradación térmica de la estructura celular).

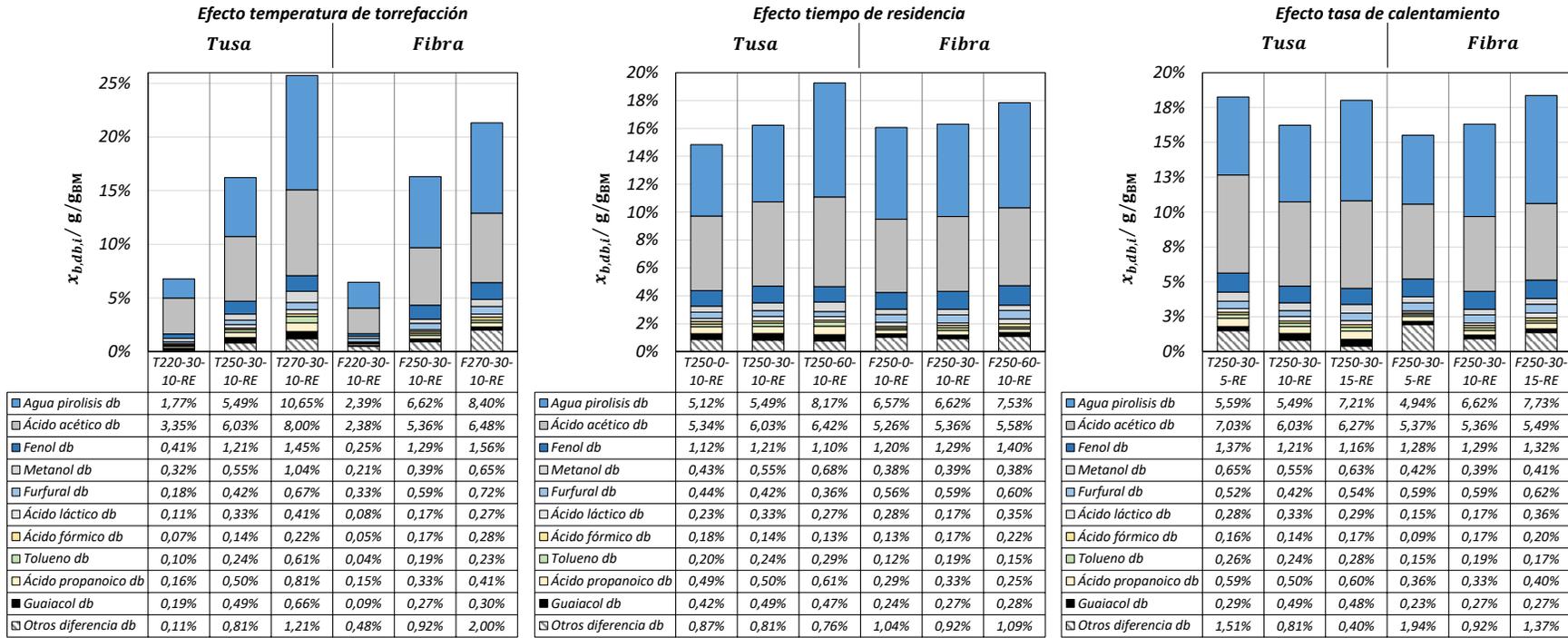


Figura 5-21. Composición química de compuestos orgánicos presentes en producto líquido para parámetros de torrefacción. Resultados reportados en fracción másica de biomasa.

Al aumentar el tiempo de residencia también se observa un aumento en la cantidad de compuestos orgánicos pero en una menor proporción. A diferencia de la temperatura de torrefacción, el aumento en el tiempo de residencia no produce una cantidad significativa de nuevos compuestos orgánicos.

La cantidad de agua de pírolisis aumenta considerablemente al aumentar la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia. Los resultados de la Figura 5-21 permiten concluir que extender el tiempo de residencia en la torrefacción ocasiona una excesiva producción de agua de pírolisis comparada con la generación de compuestos orgánicos.

Al aumentar la tasa de calentamiento se observa una tendencia a aumentar la cantidad de agua de pírolisis. La cantidad de compuestos orgánicos generados durante la torrefacción de fibra también aumenta al incrementar la temperatura de torrefacción, pero este aumento no es estadísticamente significativo. La cantidad de compuestos orgánicos no caracterizados (*Otros diferencia db*) tiende a aumentar al disminuir la tasa de calentamiento.

En todos los experimentos se observa que la cantidad de producto líquido producido durante la torrefacción de tusa es mayor al reportado para la fibra. La tusa tiende a producir una mayor cantidad de agua de pírolisis y de ácido acético debido al mayor contenido de celulosa presente en esta biomasa. La producción de fenol es mayor para la fibra y aunque esta biomasa presenta una menor cantidad de lignina, se reporta un mayor porcentaje de reacción durante la torrefacción (observado en la caracterización estructural de la Tabla 5-3).

Aunque la tendencia observada concuerda con la literatura [98] y la cantidad de agua de pírolisis es similar, en el presente estudio se observa una mayor generación de ácido acético y fenol. Autores como Chang et al. [88] reportan contenidos similares de ácido acético y fenol, pero con una mayor proporción de metanol (aproximadamente el doble a la registrada en las Figura 5-18 o el Anexo E).

Características del producto gaseoso

La Tabla 5-5 presenta la caracterización fisicoquímica realizada para los gases de torrefacción al modificar la temperatura de torrefacción, el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento. Al aumentar la temperatura de torrefacción aumenta la cantidad de CO y disminuye la concentración de CO₂ en los gases. Diversos autores reportan este comportamiento indicando que el aumento en la producción de CO se debe a la mayor fragmentación del anillo de glucosa en CO durante la pirólisis [25].

Tabla 5-5. Caracterización producto gaseoso de torrefacción de tusa y fibra en retorta reportado en fracción másica del producto. * Concentración determinada por diferencia.

Efecto temperatura de torrefacción

Tratamiento		Tusa			Fibra				
		T220-30-10-RE	T250-30-10-RE	T270-30-10-RE	F220-30-10-RE	F250-30-10-RE	F270-30-10-RE		
T_{torr}	°C	220	250	270	220	250	270		
Producto gaseoso	Comp. gases	CO ₂ db	% g/g gas	88,73	82,45	76,53	93,62	89,17	88,67
		CO db	% g/g gas	11,25	17,54	23,46	6,38	10,82	11,32
	Comp. elemental	C _{db,gas}	% g/g gas	29,04	30,02	30,94	28,28	28,97	29,05
		O _{db,gas} *	% g/g gas	70,94	69,97	69,05	71,72	71,02	70,94
	P. calorífico	HHV _{db,gas}	MJ/kg gas	1,16	1,79	2,39	0,65	1,11	1,16

Efecto tiempo de residencia

Tratamiento		Tusa			Fibra				
		T250-0-10-RE	T250-30-10-RE	T250-60-10-RE	T250-0-10-RE	T250-30-10-RE	T250-60-10-RE		
t_{torr}	min	0	30	60	0	30	60		
Producto gaseoso	Comp. gases	CO ₂ db	% g/g gas	84,17	82,45	80,40	89,18	89,17	89,58
		CO db	% g/g gas	15,82	17,54	19,59	10,81	10,82	10,41
	Comp. elemental	C _{db,gas}	% g/g gas	29,75	30,02	30,34	28,97	28,97	28,91
		O _{db,gas} *	% g/g gas	70,24	69,97	69,65	71,02	71,02	71,08
	P. calorífico	HHV _{db,gas}	MJ/kg gas	1,62	1,79	2,00	1,11	1,11	1,07

Efecto tasa de calentamiento

Tratamiento		Tusa			Fibra				
		T250-30-5-RE	T250-30-10-RE	T250-30-15-RE	T250-30-5-RE	T250-30-10-RE	T250-30-15-RE		
dT/dt	K/min	5	10	15	5	10	15		
Producto gaseoso	Comp. gases	CO ₂ db	% g/g gas	81,46	82,45	81,50	90,21	89,17	89,98
		CO db	% g/g gas	18,53	17,54	18,49	9,78	10,82	10,01
	Comp. elemental	C _{db,gas}	% g/g gas	30,18	30,02	30,17	28,81	28,97	28,85
		O _{db,gas} *	% g/g gas	69,81	69,97	69,82	71,18	71,02	71,14
	P. calorífico	HHV _{db,gas}	MJ/kg gas	1,89	1,79	1,88	1,01	1,11	1,03

Debido a las variaciones en la concentración de CO y CO₂, se observa un aumento tanto en el contenido de carbono como en el poder calorífico de los gases (ya que el poder calorífico aportado por el CO₂ es nulo). Tanto el contenido de carbono (en fracción másica de biomasa) como el poder calorífico de los gases presentan los menores valores dentro de los productos de torrefacción (comparado con el producto sólido o líquido). Entre el 0,76 % y el 5,35 % del carbono presente en la biomasa permanece en el producto gaseoso.

Al aumentar el tiempo de residencia en la torrefacción también se observa un aumento en el contenido de CO y una reducción en el contenido de CO₂, pero en una menor proporción. Al aumentar la tasa de calentamiento se observa un ligero aumento en el contenido de CO. La tendencia observada en este estudio concuerda con estudios realizados por Uemura et al. [98] y las concentraciones de CO y CO₂ son similares a las reportadas en esta literatura [25].

Al comparar la composición química de los gases de torrefacción con tusa y con fibra se observa que el contenido de CO es mayor durante la torrefacción de tusa. Los gases de torrefacción de esta biomasa también presentan un mayor poder calorífico en todos los experimentos y son más sensibles a la variación de parámetros que la fibra. Ambas observaciones concuerdan con la mayor reactividad de la tusa durante la torrefacción, registrada durante los experimentos en termobalanza y la caracterización del producto sólido.

Balance general de elementos en productos

Aunque en cada sección de producto se presenta detalladamente la forma como se distribuyen los componentes elementales de la biomasa (carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno), en esta sección se discute el balance general de dichos elementos durante la experimentación. Este balance se realiza contabilizando los elementos químicos presentes en cada producto según las Ecuaciones 3-3 y 3-8.

Se registra una diferencia máxima de 1,7 % entre la sumatoria de elementos de la biomasa y de los productos de torrefacción (diferencia menor a la variación estadística entre replicas). Esta diferencia se debe a la acumulación en errores de pesaje (principalmente del producto líquido) y a errores de medición en la caracterización elemental de cada producto (principalmente del nitrógeno presente en la biomasa y en el producto sólido). La especie que genera un mayor impacto en esta diferencia es el producto líquido.

Esta diferencia es cercana en magnitud al contenido de nitrógeno en el producto líquido (determinado experimentalmente para los tratamientos con variación de temperatura). Por esta razón, el contenido de nitrógeno en el producto líquido no se reporta para los tratamientos con variación de tiempo de residencia y tasa de calentamiento (tratamientos donde no se determina experimentalmente la composición elemental).

5.3.4. Balance de energía y entalpia de reacción

La Tabla 5-6 presenta el balance de energía del proceso de torrefacción de tusa y fibra evaluando sus rendimientos energéticos. Adicionalmente se presenta el balance de energía de acuerdo a la Ecuación 3-19 y a la Figura 3-12 mediante la determinación de la entalpia de los productos.

Tabla 5-6. Balance de energía del proceso de torrefacción y entalpia de reacción para la tusa y fibra variando la temperatura de torrefacción, el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento.

		Rendimiento energético			Entalpia productos				
		$y_{E,db,carb}$ % MJ/M _{BM}	$y_{E,db,liq}$ % MJ/M _{BM}	$y_{E,db,gas}$ % MJ/M _{BM}	ΔH_{BM}^* MJ/kg bm	ΔH_{sol} MJ/kg bm	ΔH_{liq} MJ/kg bm	ΔH_{gas} MJ/kg bm	$\Delta H_{reactor}$ MJ/kg bm
Efecto temperatura	T220-30-10-RE	92,74	1,10	0,07	20,78	19,27	0,23	0,01	-1,26
	T250-30-10-RE	83,60	7,14	0,36	20,78	17,37	1,48	0,07	-1,85
	T270-30-10-RE	74,77	15,02	0,97	20,78	15,53	3,12	0,20	-1,92
	F220-30-10-RE	97,92	0,48	0,02	20,28	19,85	0,10	0,01	-0,32
	F250-30-10-RE	89,44	5,19	0,17	20,28	18,13	1,05	0,04	-1,05
	F270-30-10-RE	83,50	9,92	0,35	20,28	16,93	2,01	0,07	-1,26
Efecto tiempo torrefacción	T250-0-10-RE	86,27	6,24	0,23	20,78	17,92	1,30	0,05	-1,51
	T250-30-10-RE	83,60	7,14	0,36	20,78	17,37	1,48	0,07	-1,85
	T250-60-10-RE	81,07	9,77	0,55	20,78	16,84	2,03	0,11	-1,79
	F250-0-10-RE	90,84	4,67	0,12	20,28	18,42	0,95	0,02	-0,89
	F250-30-10-RE	89,44	5,19	0,17	20,28	18,13	1,05	0,04	-1,05
	F250-60-10-RE	88,08	5,92	0,20	20,28	17,86	1,20	0,04	-1,18
Efecto tasa de calentamiento	T250-30-5-RE	82,13	8,50	0,44	20,78	17,06	1,77	0,09	-1,86
	T250-30-10-RE	83,60	7,14	0,36	20,78	17,37	1,48	0,07	-1,85
	T250-30-15-RE	82,14	6,55	0,42	20,78	17,07	1,36	0,09	-2,26
	F250-30-5-RE	90,65	6,00	0,13	20,28	18,38	1,22	0,03	-0,65
	F250-30-10-RE	89,44	5,19	0,17	20,28	18,13	1,05	0,04	-1,05
	F250-30-15-RE	87,72	6,14	0,16	20,28	17,79	1,25	0,03	-1,21

* Tomado a partir del poder calorífico superior de la biomasa en la Tabla 5-1

Según la Tabla 5-6, el producto sólido de torrefacción contiene la mayor cantidad de energía inicial de la biomasa, seguido del producto líquido y en menor proporción el producto gaseoso. El rendimiento energético del producto sólido oscila entre 97 % y 74 %, registrando un valor máximo para la torrefacción de fibra a 220 °C (experimento F220-30-10-RE) y un valor mínimo para la tusa a 270 °C (experimento T270-30-10-RE).

Al aumentar la temperatura de torrefacción se observa una reducción en el rendimiento energético del producto sólido y un proporcional aumento en rendimiento energético del producto líquido y gaseoso. Las variaciones del rendimiento energético de la tusa son mayores a las observadas para la torrefacción de fibra. Este comportamiento también se observa al aumentar el tiempo de residencia pero en una menor proporción.

Al aumentar la tasa de calentamiento (para los experimentos con fibra), se observa una reducción en el rendimiento energético del producto sólido y aun aumento proporcional en el rendimiento energético de los productos líquido y gaseoso. Estas variaciones son menos significativas a las observadas con el tiempo de residencia y la temperatura de torrefacción. Las variaciones observadas para la tusa son menores a la desviación de resultados entre replicas.

El comportamiento del rendimiento energético observado en la Tabla 5-6 coincide con la información reportada por Uemura et al. [98]. El rendimiento energético del producto sólido de tusa es 8 % menor al observado en la Tabla 5-6 (para los experimentos a 220 °C y 250 °C). Para el rendimiento energético de la fibra, la diferencia observada con la literatura es menor al 5 % en los experimentos con 220 °C y 250 °C.

La entalpia de reacción reportada en la Tabla 5-6 (calculada a partir de la Ecuación 3-16 para cada tratamiento) indica que las reacciones de torrefacción de tusa y fibra son ligeramente exotérmicas (se registran valores de entalpia de reacción negativos pero muy cercanos a 0 MJ/kg). También se observa que al aumentar la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia se vuelve más exotérmica la torrefacción. La torrefacción de tusa reporta reacciones más exotérmicas que la fibra.

La Tabla 5-7 presenta el balance energético de los compuestos orgánicos presentes en el producto líquido (variando la temperatura de torrefacción). Debido al poder calorífico (reportado en la Tabla 5-4) y a la concentración en el producto líquido (registrado en la Figura 5-21), el ácido acético y el fenol son los compuestos con mayor entalpia del producto líquido. Entre el 81 % y 73 % de la energía del producto líquido es contenida en estos compuestos (se reporta un valor máximo a 270 °C y un valor mínimo a 220 °C).

Esta observación concuerda con valores reportados por Bates et al. [107] y por Yan et al. [108], autores que indican que el aumento en la temperatura de torrefacción ocasiona una ligera reducción en la entalpia de reacción (reacción más exotérmica). Estos autores también indican que a temperaturas inferiores a 220 °C (con sauce) se observan reacciones principalmente endotérmicas, pero después de esta temperatura la torrefacción es principalmente exotérmica. Las condiciones endotérmicas o exotérmicas dependen considerablemente de la biomasa procesada.

Tabla 5-7. Entalpia de compuestos orgánicos del producto líquido para la torrefacción de tusa y fibra variando la temperatura de torrefacción.

Compuesto orgánico en producto líquido	HHV / MJ/kg C.org	Entalpia en compuesto orgánico de producto líquido - Efecto temperatura / MJ/kg bm						Ref. HHV
		Tusa			Fibra			
		T220-30-10-RE	T250-30-10-RE	T270-30-10-RE	F220-30-10-RE	F250-30-10-RE	F270-30-10-RE	
Ácido acético db	32,14	0,646	1,163	1,543	0,460	1,034	1,250	[99]
Fenol db	32,49	0,081	0,235	0,283	0,048	0,252	0,305	[100]
Metanol db	22,70	0,044	0,075	0,142	0,028	0,053	0,088	[101]
Ácido propanoico db	20,43	0,020	0,061	0,099	0,019	0,041	0,050	[102]
Furfural db	24,39	0,026	0,061	0,098	0,048	0,086	0,106	[103]
Guaiacol db	28,91	0,033	0,085	0,115	0,015	0,046	0,053	[104]
Tolueno db	42,55	0,025	0,062	0,156	0,011	0,049	0,060	[105]
Ácido láctico db	14,91	0,010	0,030	0,036	0,007	0,015	0,024	[106]
Ácido fórmico db	32,14	0,013	0,028	0,042	0,011	0,033	0,055	[99]

5.4. Comparación entre termobalanza y retorta

Perfiles de temperatura entre montajes termobalanza y retorta

La Figura 5-22 presenta los perfiles de temperatura de la experimentación en retorta (en el termopar TP) comparado con los perfiles de la experimentación en termobalanza. Los perfiles de temperatura TP de las pruebas “Efecto temperatura de torrefacción”, indican una diferencia significativa entre los niveles 220 °C, 250 °C y 270 °C para la tusa y la fibra. La fibra converge a la temperatura de torrefacción más rápido que la tusa (debido a la baja conductividad térmica de la tusa). La temperatura TP durante la zona de sostenimiento de temperatura es ± 5 °C diferente a la temperatura de la termobalanza.

El comportamiento de los perfiles de temperatura TP en las pruebas “Efecto tiempo de torrefacción”, es similar al observado en la termobalanza. Comparado con los perfiles de la termobalanza, se observa un retraso en el tiempo de convergencia (al setpoint) entre 8 min y 15 min para las pruebas en retorta. Esto implica que la tasa de calentamiento observada en la retorta sea menor a las presentadas en la termobalanza (debido a la inercia térmica del lecho en el primer montaje).

Los perfiles de temperatura en las pruebas “Efecto de tasa de calentamiento”, indican una diferencia significativa entre los niveles 5 K/min, 10 K/min y 15 K/min. Estos perfiles de temperatura son similares a los observados en la termobalanza solo al iniciar el calentamiento intermedio. Entre 10 min a 20 min de iniciada la prueba se observan diferencias significativas entre los perfiles de cada montaje. En la región cercana a la zona de sostenimiento de temperatura se observa una menor tasa de calentamiento en la retorta (producto de la inercia térmica del lecho).

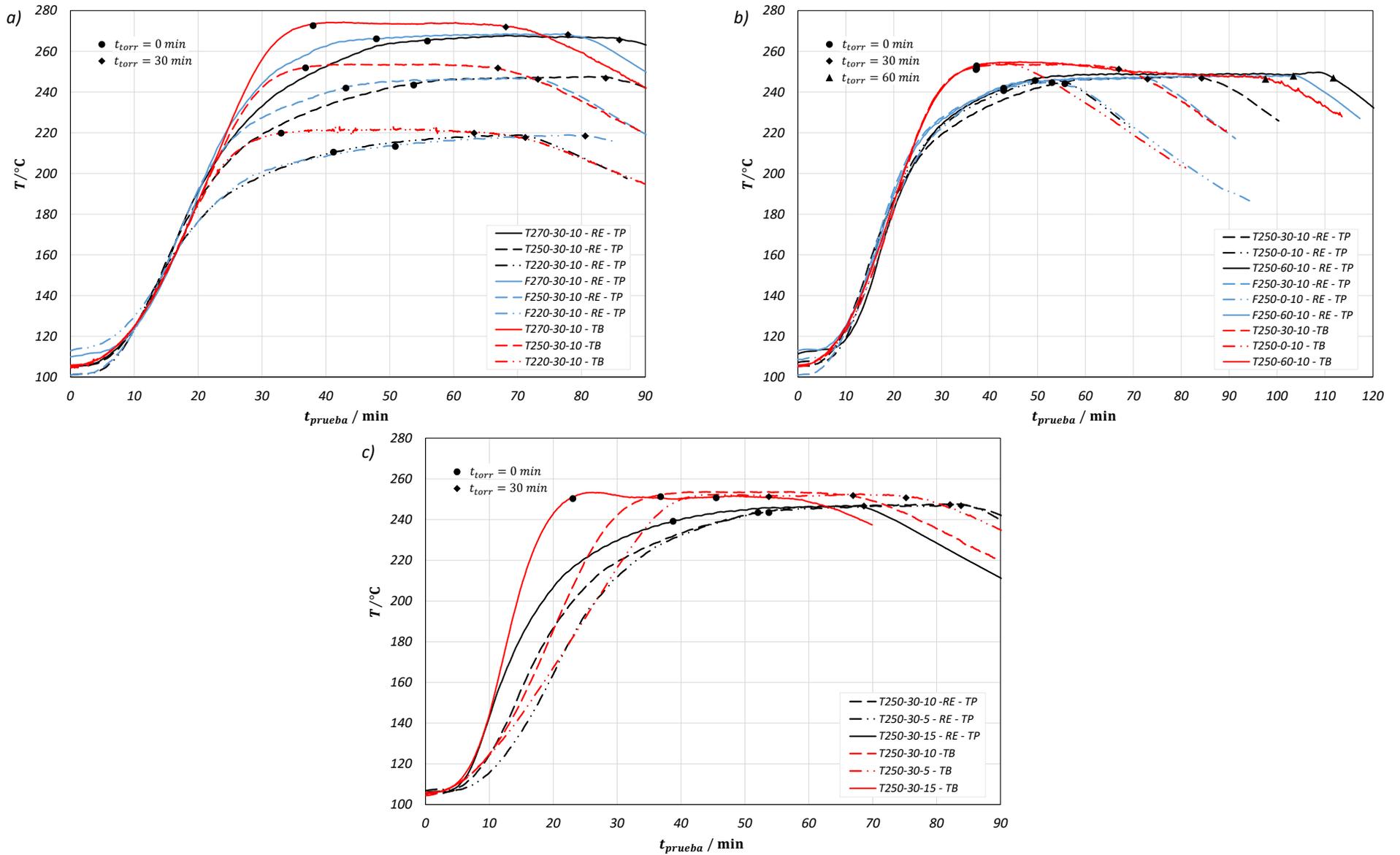


Figura 5-22. Perfiles de temperatura en termobalanza (color rojo) y retorta (color negro - tusa y color azul - fibra). (a) Efecto de temperatura de torrefacción. (b) Efecto de tiempo de residencia. (c) Efecto de tasa de calentamiento. Nivel superior (línea continua), Nivel central (línea discontinua), Nivel inferior (línea punteada).

La diferencia entre los perfiles de temperatura de la termobalanza y la retorta son indicadores del efecto del tamaño de lecho en cada montaje experimental. Si bien algunas diferencias entre estos perfiles son significativas, los rendimientos máxicos de los productos en ambos montajes son similares y permiten cuantificar el efecto de montaje experimental en la torrefacción (como se discute en la siguiente sección).

Rendimiento máxico entre montajes termobalanza y retorta

La Tabla 5-8 consolida los resultados experimentales obtenidos en la termobalanza y la retorta. En esta tabla se realiza la comparación de los rendimientos máxicos de los productos sólido, líquido y gaseoso en cada montaje.

El comportamiento de los productos de torrefacción de tusa y fibra presentan las mismas tendencias en ambos montajes al modificar la temperatura de torrefacción, el tiempo de residencia o la tasa de calentamiento. Se observa que el rendimiento máxico del producto sólido es ligeramente menor en la retorta comparado con el observado en la termobalanza. La cantidad de producto líquido y gaseoso tiende a ser mayor en la retorta.

La diferencia porcentual máxima de $w_{db,gas}$ entre la retorta y la termobalanza se registra en el experimento T220-30-10-RE con un valor cercano al 24%. El producto líquido registra una menor diferencia porcentual entre montajes, con un valor máximo de 13,4% para el experimento T250-30-10-RE. La diferencia porcentual máxima observada en el producto sólido es de 4,74% registrada en el experimento T250-30-5-RE.

Estas diferencias entre montajes se deben principalmente a la combinación de tres factores: las diferencias de temperatura son mayores en la retorta; se observa una reducción en las tasas de calentamiento del lecho en la retorta (comparado con la termobalanza); y la atmosfera de reacción es diferente en cada montaje (en la termobalanza se utiliza nitrógeno mientras que en la termobalanza se utilizan gases de torrefacción).

Las diferencias de temperatura observados en el lecho de la retorta ocasionan que algunas zonas de material reaccionen a mayor temperatura y reporten una mayor velocidad de reacción. Este factor se compensa con algunas zonas del lecho donde la temperatura es menor y se presente una menor velocidad de reacción. El efecto global observado en la retorta es una reducción en el rendimiento máxico del sólido (comparado con la termobalanza, donde los gradientes de temperatura son despreciables).

Tabla 5-8. Tabla comparativa entre resultados de rendimiento másico de productos de torrefacción en termobalanza y en retorta en función de la biomasa y de los parámetros del proceso.

		<i>Efecto temperatura de torrefacción</i>				<i>Efecto tiempo de residencia</i>				<i>Efecto tasa de calentamiento</i>					
		T_{torr}	$Y_{M,db}$	$w_{ab,liq}$	$w_{ab,gas}$	t_{torr}	$Y_{M,db}$	$w_{ab,liq}$	$w_{ab,gas}$	dT/dt	$Y_{M,db}$	$w_{ab,liq}$	$w_{ab,gas}$		
		°C	% g/g bm	% g/g bm	% g/g bm	min	% g/g bm	% g/g bm	% g/g bm	K/min	% g/g bm	% g/g bm	% g/g bm		
Tusa	T270-30-10-RE	270	65,38	26,05	8,58	T250-0-10-RE	0	82,12	14,88	3,00	T250-30-5-RE	5	76,87	18,30	4,83
	T270-30-10-TB		65,10	28,40	6,50	T250-0-10-TB		82,80	15,05	2,15	T250-30-5-TB		80,70	17,05	2,25
	T250-30-10-RE	250	79,38 ± 0,27	16,40 ± 0,22	4,22 ± 0,32	T250-30-10-RE	30	79,38 ± 0,27	16,40 ± 0,22	4,22 ± 0,32	T250-30-10-RE	10	79,38 ± 0,27	16,40 ± 0,22	4,22 ± 0,32
	T250-30-10-TB		78,80 ± 1,15	18,60 ± 0,23	2,60 ± 0,16	T250-30-10-TB		78,80 ± 1,15	18,60 ± 0,23	2,60 ± 0,16	T250-30-10-TB		78,80 ± 1,15	18,60 ± 0,23	2,60 ± 0,16
	T220-30-10-RE	220	91,41	6,77	1,28	T250-60-10-RE	60	74,92	19,32	5,76	T250-30-15-RE	15	77,34	18,02	4,64
	T220-30-10-TB		91,40	7,40	1,20	T250-60-10-TB		75,80	21,10	3,10	T250-30-15-TB		80,40	16,71	2,89
Fibra	F270-30-10-RE	270	72,47	21,39	6,14	F250-0-10-RE	0	81,71	16,12	2,17	F250-30-5-RE	5	81,69	15,61	2,70
	F270-30-10-TB		72,70	24,20	3,10	F250-0-10-TB		83,80	14,35	1,85	F250-30-5-TB		80,90	17,05	2,05
	F250-30-10-RE	250	80,40 ± 0,08	16,39 ± 0,18	3,21 ± 0,32	F250-30-10-RE	30	80,40 ± 0,08	16,39 ± 0,18	3,21 ± 0,32	F250-30-10-RE	10	80,40 ± 0,08	16,39 ± 0,18	3,21 ± 0,32
	F250-30-10-TB		80,00 ± 1,20	17,80 ± 0,21	2,20 ± 0,14	F250-30-10-TB		80,00 ± 1,20	17,80 ± 0,21	2,20 ± 0,14	F250-30-10-TB		80,00 ± 1,20	17,80 ± 0,21	2,20 ± 0,14
	F220-30-10-RE	220	92,75	6,48	0,78	F250-60-10-RE	60	78,27	17,97	3,76	F250-30-15-RE	15	78,42	18,36	3,22
	F220-30-10-TB		94,00	5,02	0,98	F250-60-10-TB		75,80	21,40	2,80	F250-30-15-TB		80,50	16,82	2,68

Estas variaciones en el lecho de la retorta también producen una menor tasa de calentamiento de la materia prima. Esto ocasiona que el tiempo de permanencia de la materia prima a altas temperaturas sea mayor y se genere un aumento en el tiempo de residencia. El aumento en el tiempo de residencia ocasiona una reducción en la cantidad final de sólido (comparado con el observado en la termobalanza).

La atmosfera de reacción juega un papel fundamental en la comparación entre montajes. De acuerdo a Uemura et al. [67], las atmosferas de reacción con gases de torrefacción presentan una alta concentración de CO_2 y trazas de O_2 . Según este autor, dicha atmosfera de reacción produce un menor rendimiento másico del producto sólido $Y_{M,db}$ debido a posibles reacciones de oxidación en el lecho.

Aunque se observan diferencias numéricas de $Y_{M,db}$ entre montajes, estos valores son menores a los respectivos errores de medición o desviación entre replicas. Esto permite suponer que las propiedades fisicoquímicas caracterizadas para el producto sólido de la retorta son similares a las observadas en el material sólido producido en la termobalanza.

En $w_{db,gas}$ y $w_{db,liq}$ se observan diferencias numéricas más acentuadas entre montajes. En todos los experimentos se observa una mayor producción de líquido de torrefacción y una reducción en la cantidad de gases (principalmente una reducción en la cantidad de CO). Este comportamiento también es reportado por Uemura et al. [67] y Poudel et al. [48] al utilizar atmosferas de torrefacción con gases como CO_2 y O_2 .

No se cuenta con valores de referencia que permitan estimar diferencias entre las características fisicoquímicas del producto líquido de la retorta y la termobalanza. Se recomienda para futuras investigaciones realizar la caracterización del producto líquido de torrefacción proveniente de la termobalanza (o en algún montaje que presente bajas diferencias de temperatura y una atmosfera de reacción con nitrógeno).

6. Análisis cinético de la torrefacción

En el presente capítulo se expone la metodología utilizada para la determinación de parámetros cinéticos de la torrefacción de tusa y fibra de palma de aceite utilizando un modelo formal de cinética de reacción. Para la determinación de los parámetros cinéticos del modelo se realizan dos experimentos de pirólisis de tusa y fibra hasta 550 °C en termobalanza con una tasa de calentamiento de 10 K/min. Estos experimentos de pirólisis se realizan para determinar los perfiles completos de velocidad de reacción en la transformación termoquímica de la biomasa (similares a la Figura 2-2). El modelo cinético implementado permite determinar las velocidades de reacción del producto sólido y gaseoso (la velocidad de reacción producto líquido es calculada por diferencia).

6.1. Modelo cinético y velocidad de reacción

La cinética de química estudia la rapidez con la que las reacciones tienen lugar en un proceso químico. Para determinar esta rapidez se utiliza una expresión matemática que describe la forma como se desarrollan dichas reacciones en el tiempo en función de: la temperatura de reacción; la concentración de los reactivos y productos; y efectos de difusión entre fases sólida y gaseosa (para el caso de reacciones heterogéneas) [109].

La pirólisis de biomasa es considerada una reacción homogénea, aunque en este complejo mecanismo de reacción pueden presentarse reacciones heterogéneas en pequeñas proporciones (entre el producto gaseoso y la fase sólida) [25]. Esto implica que durante la torrefacción (pirólisis a baja temperatura), la velocidad de reacción es dependiente exclusivamente de la temperatura de la reacción y de la concentración de los reactivos [72].

La ecuación de cinética de reacción se formula matemáticamente a partir del término fuente en un balance de masa (de un elemento de volumen dV) que reacciona durante la torrefacción en el lecho. La Figura 6-1 presenta un elemento de volumen con las condiciones de flujo de masa a través de sus fronteras. La acumulación de masa - $\frac{dc_i}{dt}$ hace referencia a la variación temporal de la masa en el elemento. Estas variaciones temporales de masa en el elemento se deben a la transferencia de masa a través de sus fronteras (por flujos de convección o difusión) y a la generación o consumo de masa (fuentes).

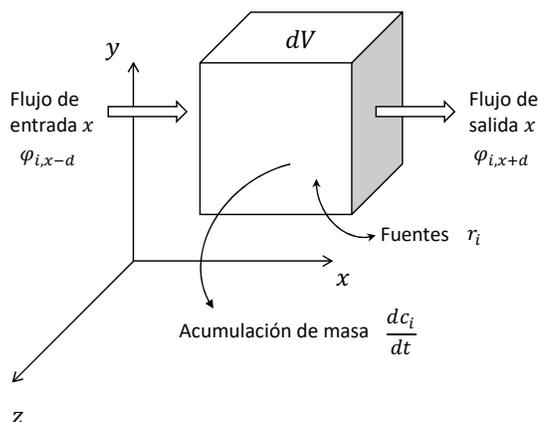


Figura 6-1. Balance de masa para un elemento de volumen dV .

El término de generación o consumo de masa se representa por medio de la velocidad de reacción r_i y el término de transporte se representa como el gradiente del flujo másico $\nabla\phi_i$. El balance de masa del elemento dV se presenta en la Ecuación 6-1.

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nabla\phi_i + r_i \quad (6-1)$$

Durante las pruebas en termobalanza, son tales las condiciones experimentales que es posible despreciar el término $\nabla\phi_i$ de tal manera que las variaciones temporales de masa corresponden exclusivamente a la velocidad de reacción.

6.1.1. Ecuación de cinética formal de reacción

Existe una amplia variedad de expresiones matemáticas que relacionan la velocidad de reacción r con los parámetros T y con c . Según Fogler [72], es posible expresar la velocidad de reacción de torrefacción a partir del producto entre una variable dependiente solo de la temperatura $k(T)$ y otra dependiente solo de la concentración $f(c)$.

El término $k(T)$ es conocido como constante de velocidad de reacción y es dependiente de la temperatura del proceso. Esta constante se define a partir de una función de Arrhenius [72]. La variable dependiente de la concentración $f(c)$ se define bajo una ley de potencias. Tanto $k(T)$ como $f(c)$ son tomados según la metodología planteada por Gómez et al. [25] acorde con expresión de cinética formal de reacción de la Ecuación 6-2 (suponiendo que el coeficiente estequiométrico para las fracciones másicas que participan en la reacción es igual a 1).

$$r_i = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} w_i^{n_i} = \frac{dw_i}{dt} \quad (6-2)$$

El término k_0 es conocido como coeficiente pre exponencial y E_A se denomina la energía de activación de la reacción. El término n_i es conocido como el orden de reacción y es un indicador de la probabilidad que dos moléculas de sustancia i reaccionen. Estos términos son constantes para la torrefacción de una biomasa y pueden variar al modificar la atmosfera de reacción o la presión del proceso.

6.1.2. Modelo cinético de tres pseudo-componentes

Debido a la complejidad en las reacciones de depolimerización, devolatilización y carbonización durante la torrefacción es frecuente el uso de modelos cinéticos globales (presentados en la Tabla 3-2). Los modelos cinéticos de torrefacción y pirólisis más utilizados en la literatura corresponden a los modelos de Chen et al. [81], de Blasi y Lanzetta [39] y de Gómez et al. [25].

Los modelos cinéticos de Chen et al. [81] y de Blasi y Lanzetta [39] son modelos sencillos de implementar y diversos autores reportan parámetros cinéticos para la torrefacción con diferentes materias primas. Sin embargo, de acuerdo Luo [82] estos modelos también presentan errores significativos respecto a datos experimentales (por encima de 250 °C se observan errores típicos del 3 % al 10 %) y no permiten estimar los productos del proceso en la zona de aumento de temperatura.

El modelo cinético de tres pseudo-componentes presentado por Gómez et al. [25] es principalmente utilizado para pírolisis de biomasa hasta 700 °C con tasa de calentamiento constante. Según Luo [82] este modelo presenta una mayor precisión y permite un mejor ajuste de curvas experimentales durante la pírolisis (errores menores al 1,5 %). Este modelo es utilizado en el presente estudio debido a su precisión y a que permite determinar los productos de torrefacción en la zona de aumento de temperatura.

El modelo de tres pseudo-componentes [25] considera tres reacciones paralelas e independientes las cuales generan tres productos de reacción. Cada reacción presenta una cantidad inicial de reactivo y_i (o pseudo-componente) y la sumatoria de estos tres reactivos es igual a 1. La Figura 6-2 resume las reacciones paralelas de este modelo. De acuerdo a Shafizadeh et al. [110] y trabajos realizados por Virhegi et al. [111], estos tres reactivos se consideran pseudo-componentes, debido a que pueden ser análogos a los componentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) presentes en la biomasa.

Sin embargo, diferentes estudios indican que la forma como reaccionan estos componentes estructurales durante la pírolisis no es del todo independiente o paralela (existen interacciones entre estas estructuras celulares durante la pírolisis) [82]. Por esta razón, los valores numéricos de las fracciones y_1 , y_2 y y_3 no siempre coinciden con los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa.

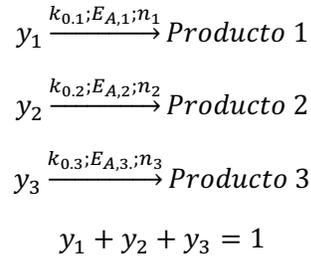


Figura 6-2. Modelo de tres reacciones paralelas independientes [25].

Los productos de las reacciones descritos en la Figura 6-2 corresponden a la suma del carbonizado, gases y producto líquido generado durante la pírolisis. A partir de las tres reacciones paralelas independientes planteadas en la Figura 6-2, y de la definición de velocidad de reacción presentada en la Ecuación 6-2, se presenta la Ecuación general de velocidad de reacción para el modelo de tres pseudo- componentes (Ecuación 6-3) [25]. Las fracciones máxicas y_i están incluidas en $w_{BM,i}$.

$$\frac{dw_{BM}}{dt} = -k_{0,1}e^{-\frac{E_{A,1}}{RT}} w_{BM,1}^{n_1} - k_{0,2}e^{-\frac{E_{A,2}}{RT}} w_{BM,2}^{n_2} - k_{0,3}e^{-\frac{E_{A,3}}{RT}} w_{BM,3}^{n_3} \quad (6-3)$$

En $t = 0$ se cumple que $w_{BM,i} = y_i w_{BM}$ y $\sum y_i = 1$. El signo negativo presentado en la Ecuación 6-3 indica que la masa de la biomasa disminuye durante la reacción (se consume en la pírolisis) [25]. La metodología utilizada para determinar los coeficientes y_i , $k_{0,i}$, $E_{A,i}$ y n_i en la pírolisis de tusa y fibra se presenta en la siguiente sección.

6.2. Determinación de parámetros cinéticos

6.2.1. Plan experimental

Para determinar los parámetros cinéticos del modelo de tres pseudo-componentes se requiere conocer el perfil de velocidad de reacción de la biomasa hasta temperaturas cercanas a 500 °C [25]. Segun Shafizadeh et al. [110], los pseudo-componentes y_1 y y_2 han reaccionado completamente a esta temperatura y se observa unicamente efecto de la reacción R3 (permitiendo separar las velocidades de reacción de cada pseudo-componente). Sin embargo, en

los rangos de temperaturas de torrefacción se visualizan los efectos conjuntos de las tres reacciones y no es posible separar cada velocidad de reacción. Por esta razón se formula un plan experimental de pirolisis de tusa y fibra hasta temperaturas superiores a 500 °C.

El montaje experimental utilizado en las pruebas de pirolisis de tusa y fibra es la termobalanza (utilizada en las pruebas de torrefacción) y su configuración corresponde con la presentada en la Figura 4-4. Para las pruebas de pirolisis se utiliza un montaje adicional de condensadores debido a la cantidad adicional de producto líquido generado en estas pruebas.

El protocolo experimental de las pruebas de pirolisis es similar al empleado para las pruebas de torrefacción en termobalanza. Para las pruebas de pirolisis se calienta la muestra con una tasa de calentamiento constante (aproximadamente 10 K/min) hasta 700 °C. Una vez la muestra alcanza dicha temperatura se suspende el calentamiento y se deja enfriar el equipo con flujo de nitrógeno sin sostenimiento de la temperatura.

Los factores experimentales corresponden al tipo de biomasa (tusa y fibra) y los experimentos se realizan por duplicado para control estadístico. Con el presente diseño de experimentos se tienen dos tratamientos experimentales: T550-0-10-Piro y F550-0-10-Piro. Aunque la muestra es calentada hasta 700 °C, después de 550 °C las reacciones de pirolisis son mínimas y el análisis de resultados se realiza hasta 550 °C.

Las variables respuesta en las pruebas de pirolisis corresponden a las señales de masa del producto sólido y del producto gaseoso en el tiempo. Aunque para los gases se registran las concentraciones de CO, CO₂, H₂ y CH₄, solo se determinan los parámetros cinéticos para la generación de CO y CO₂. Esta simplificación se realiza de acuerdo a los resultados experimentales en torrefacción donde las concentraciones de H₂ y CH₄ son despreciables.

El método para determinar $w_{daf,sol}$ y $\frac{dw_{daf,sol}}{dt}$ durante la pirolisis es igual al utilizado para los experimentos de torrefacción en termobalanza (según las Ecuaciones 4-5 y 4-8). Debido a que en los experimentos de pirolisis se utiliza una tasa de calentamiento constante ($\frac{dT}{dt} \approx 10K/min$), los ejes de tiempo y temperatura son linealmente dependientes.

6.2.2. Resultados de pirolisis de tusa y fibra

Los resultados experimentales de los experimentos T550-0-10-Piro y F550-0-10-Piro se presentan en las Figuras 6-3 y 6-4 respectivamente. Durante las pruebas de pirolisis se observa tres puntos de inflexión en la señal de masa (máximos para la biomasa y mínimos para los gases) correspondientes con las tres reacciones paralelas descritas por el modelo cinético de tres pseudo-componentes.

En todas las especies se observa que el orden de aparición de estos picos (o puntos de inflexión) corresponden con la numeración de cada reacción al aumentar la temperatura. Estos puntos de inflexión presentan una separación más definida para la fibra que para la tusa. El análisis detallado de estos picos durante la pirolisis (tanto tiempos y magnitudes) es discutido en el numeral 6.3.1.

La velocidad de reacción del CO_2 es mayor a la reportada para el CO durante todo el rango de pirolisis. Este comportamiento coincide con los resultados de torrefacción en retorta y termobalanza (donde la concentración de CO_2 en los gases siempre es mayor a la registrada para el CO). El perfil de $dw_{\text{CO},T}/dt$ durante la pirolisis de tusa presenta un solo pico mientras que en la fibra se evidencian 3 puntos de inflexión.

6.2.3. Cálculo de parámetros cinéticos y manejo experimental

Para el cálculo tanto de w_i y $\frac{dw_i}{dt}$ (para el sólido, CO y CO_2) y los parámetros de la cinética de reacción y_i , $k_{0,i}$, $E_{A,i}$ y n_i (presentados en la Figura 6-2), se utiliza la metodología propuesta por Gómez et al. [25], la cual se presenta a continuación de manera resumida.

Parámetros cinéticos producto sólido

La Ecuación diferencial 6-3 es linealizada mediante una regresión lineal presentada en la Ecuación 6-4. La solución matemática del sistema de tres reacciones se realiza por etapas para cada una de las reacciones de la Figura 6-2.

$$\ln \left(\frac{dw_{BM}}{dt} \right) = -\frac{E_{A,i}}{R} \frac{1}{T} + \ln(k_{0,i}) \quad (6-4)$$

La primera reacción en ser solucionada es la reacción 3 en un rango de temperaturas superior a 400 °C según las Figuras 6-3 y 6-4 (región de pirolisis donde las reacciones 1 y 2 han finalizado completamente o no se cuenta con más reactivo y_1 o y_2). En esta región es posible utilizar directamente la Ecuación 6-4 para determinar los parámetros cinéticos de R3.

La Figura 6-5 presenta un ejemplo del perfil de datos experimentales del logaritmo natural de la velocidad de reacción (lado izquierdo de la Ecuación 6-4) en la región de la reacción 3 y su respectiva linealización (suponiendo un orden de reacción $n=1$). Se utiliza una rutina de mínimos cuadrados variando los parámetros de la reacción 3 (y_3 , $k_{0,3}$, $E_{A,3}$ y n_3) hasta obtener un perfil de velocidad de reacción calculado que presente un error relativo mínimo.

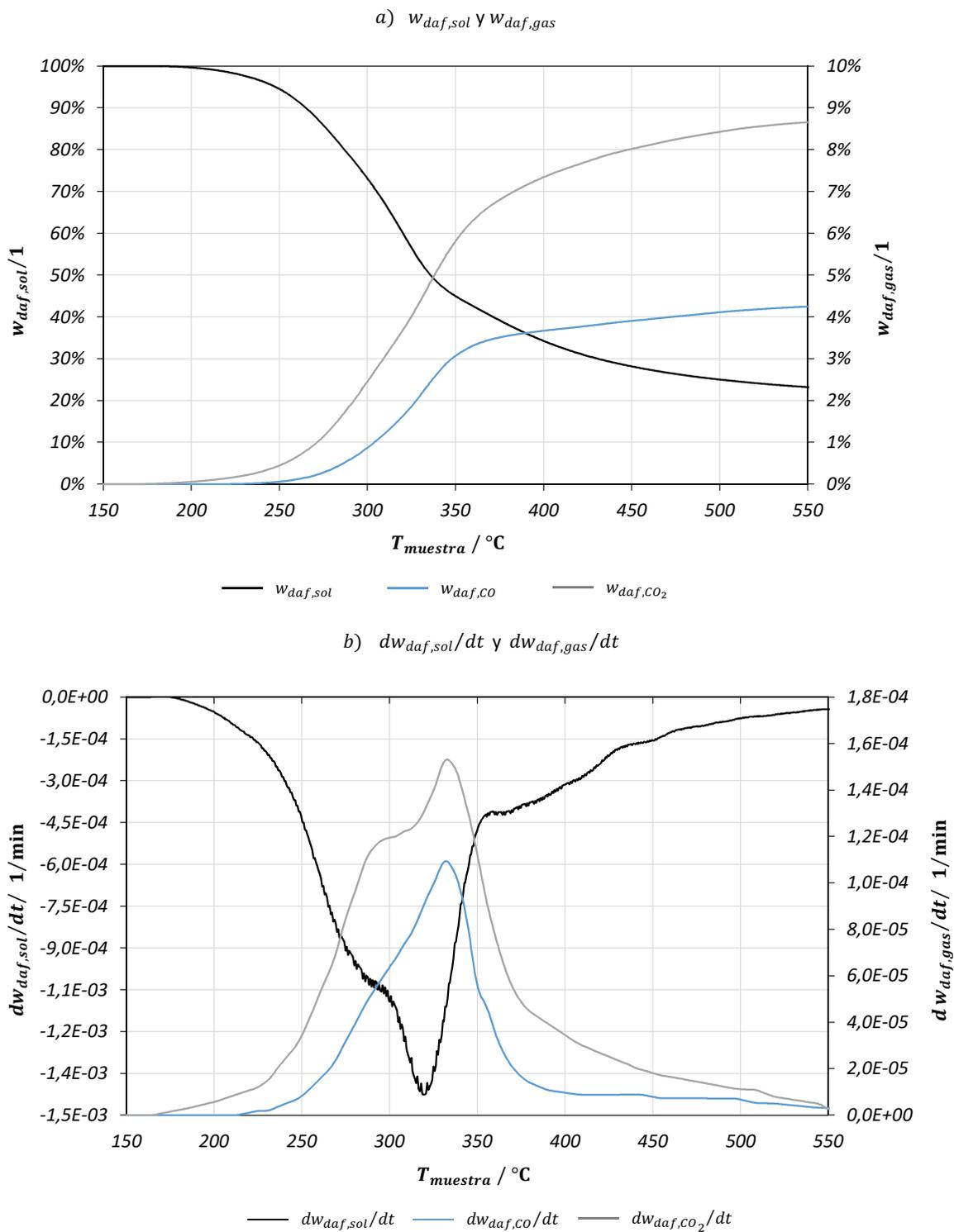


Figura 6-3. Perfiles experimentales de pirolisis de tusa - T550-0-10-Piro. a) Fracción másica productos, b) velocidad de reacción.

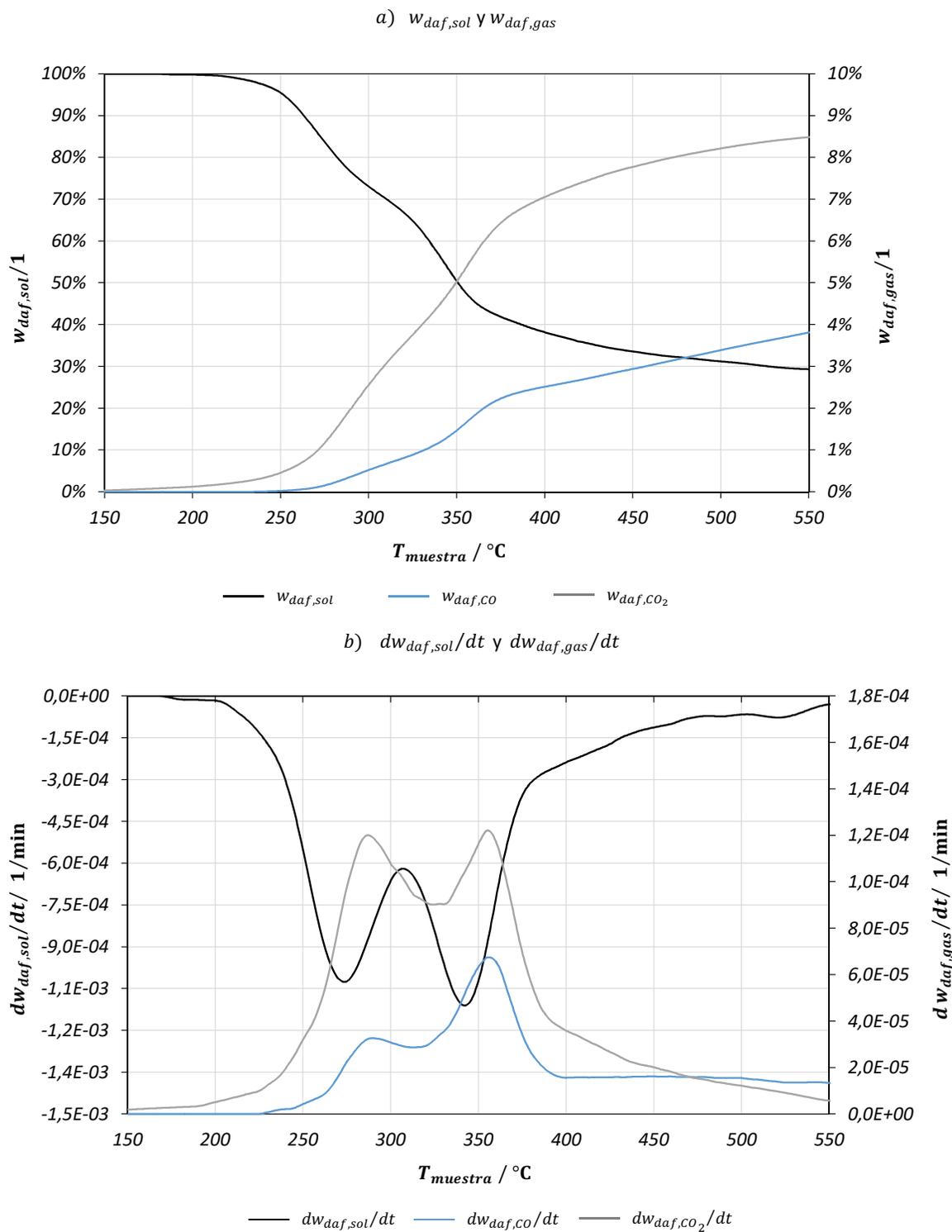


Figura 6-4. Perfiles experimentales de pirolisis de fibra - F550-0-10-Piro. a) Fracción másica productos, b) velocidad de reacción.

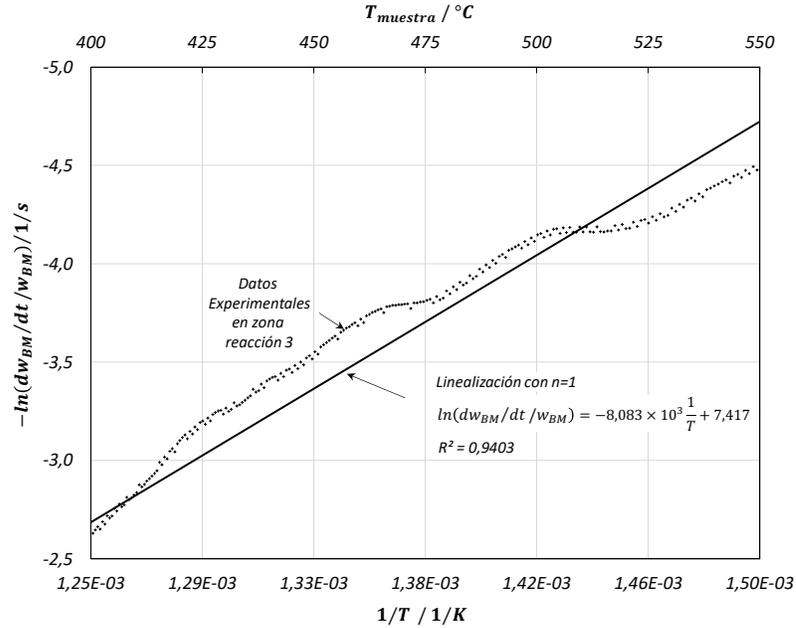


Figura 6-5. Ejemplo de regresión lineal para determinación de parámetros cinéticos de reacción 3 (T mayor a 400 °C).

Para variar los parámetros cinéticos en la rutina de cálculo se utiliza un valor inicial de y_3 cercano al contenido de lignina en la biomasa (acorde con la Tabla 5-1). Posteriormente se selecciona un valor inicial de $n_3 = 1$ y se calculan los valores de $k_{0,3}$ y $E_{A,3}$ según la Ecuación 6-4.

Con estos parámetros cinéticos semilla se determina el error relativo del perfil de $\frac{dw_i}{dt}$ experimental respecto al calculado. Si este error relativo es superior al 3% se aumenta el valor de n_3 con un límite superior de 8 (valor máximo reportado por Luo [82] y Manyá et al. [113]) y se re-calculan los valores de $k_{0,3}$ y $E_{A,3}$. Si no se satisface la condición de error relativa menor a 3% (modificando el valor de n_3) se aumenta el valor de y_3 hasta obtener una configuración de parámetros que satisface el criterio de mínimo error relativo.

Una vez calculados los valores de los coeficientes y_3 , $k_{0,3}$, $E_{A,3}$ y n_3 , se reconstruye el perfil de fracción másica de biomasa $w_{BM,T}$ restando el perfil calculado para la reacción 3 de acuerdo a la Ecuación 6-5 y se calculan nuevamente los parámetros cinéticos para la reacción 2 según la Ecuación 6-6.

$$w_{BM,T} = w_{BM,T} - \frac{1}{\kappa} \int_{T_0}^T \left(\frac{dw_{BM}}{dt} \right)_T dT = w_{BM,T} + \sum_{t_0}^{t(T)} (k_{0,i} e^{-\frac{E_{A,i}}{RT}} w_{BM,i}^{n_i})_t \Delta t \quad (6-5)$$

$$\ln \left(\frac{\frac{dw_{BM}^*}{dt}}{(w_{BM,i}^*)^{n_{i-1}}} \right) = -\frac{E_{A,i-1}}{R} \frac{1}{T} + \ln(k_{0,i-1}) \quad (6-6)$$

Este proceso se repite para la reacción 2 y para la reacción 1 (hasta que $i - 1 = 1$). Los rangos de temperatura utilizados para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones 1, 2 y 3 son 220 - 270 °C, 300 - 320 °C y 400 - 550 °C, respectivamente (tanto para la tusa como para la fibra) seleccionados a partir de las Figuras 6-3 y 6-4.

Parámetros cinéticos producto gaseoso

Para los gases de pirolisis se utilizan dos modelos cinéticos: el modelo de tres pseudo-componentes utilizado para el producto sólido (acuerdo a las Ecuaciones 6-7 y 6-8); y un modelo cinético de un mecanismo global de una sola reacción reportado por Rummer et al. [112] (acorde con las Ecuaciones 6-9 y 6-10).

Para el modelo cinético de tres pseudo-componentes se determina la velocidad de reacción de las especies CO y CO₂ en función de la concentración del reactivo en la reacción (para la pirolisis en función de w_{BM}) de acuerdo a las Ecuaciones 6-7 y 6-8.

$$\frac{dw_{CO}}{dt} = \sum_{i=1}^3 k_{0,i,CO} e^{-\frac{E_{A,i,CO}}{RT}} w_{BM,i}^{n_{i,CO}} \quad (6-7)$$

$$\frac{dw_{CO_2}}{dt} = \sum_{i=1}^3 k_{0,i,CO_2} e^{-\frac{E_{A,i,CO_2}}{RT}} w_{BM,i}^{n_{i,CO_2}} \quad (6-8)$$

La metodología utilizada para determinar los coeficientes $y_{i,CO}$, $k_{0,i,CO}$, $E_{A,i,CO}$ y $n_{i,CO}$ del CO y y_{i,CO_2} , k_{0,i,CO_2} , E_{A,i,CO_2} y n_{i,CO_2} del CO₂ en la pirolisis es la misma a la descrita para el producto sólido con las Ecuaciones 6-4 a 6-6. Inicialmente se utiliza este modelo de tres pseudo-componentes para calcular la generación de gases durante la pirolisis. De acuerdo a las Figuras 6-7 y 6-8, este modelo presenta un buen ajuste con los resultados experimentales de las pruebas de pirolisis con tasa de calentamiento. Sin embargo, no se observa un buen ajuste con los resultados experimentales de torrefacción (discusión presentada en el numeral 6.3.2 y en la Figura 6-10).

Por esta razón, los gases de torrefacción se modelan adicionalmente con un mecanismo global de una sola reacción reportado por Rummer et al. [112] acorde con las Ecuaciones 6-9 y 6-10. Este modelo considera que las reacciones de los tres pseudo-componentes pueden agruparse en una sola reacción global, y dicha reacción genera de forma independiente cada una de las especies CO y CO₂.

En este modelo se ajusta con las curvas experimentales de gases de pirolisis de tusa y fibra hasta 300 °C (para aumentar la resolución del modelo durante la torrefacción). Los términos $w_{CO_2,\infty}$ y $w_{CO,\infty}$ corresponden a las fracciones másicas de los gases CO y CO_2 al finalizar la reacción de pirolisis y se calculan a partir del promedio de 50 datos antes de 550 °C en la señal de fracción másica de cada gas.

La metodología utilizada para determinar los coeficientes $k_{0,CO}$, $E_{A,CO}$ y n_{CO} del CO y k_{0,CO_2} , E_{A,CO_2} y n_{CO_2} del CO_2 en la pirolisis de tusa y fibra es la misma a la utilizada para el producto sólido con la Ecuación 6-11 (utilizando un método de mínimos cuadrados con rangos de temperatura entre 150 °C y 300 °C para la tusa y la fibra).

$$\frac{dw_{CO}}{dt} = k_{0,CO} e^{-\frac{E_{A,CO}}{RT}} (w_{CO,\infty} - w_{CO})^{n_{CO}} \quad (6-9)$$

$$\frac{dw_{CO_2}}{dt} = k_{0,CO_2} e^{-\frac{E_{A,CO_2}}{RT}} (w_{CO_2,\infty} - w_{CO_2})^{n_{CO_2}} \quad (6-10)$$

6.3. Parámetros cinéticos de pirolisis y torrefacción

6.3.1. Parámetros cinéticos de pirolisis

Los parámetros cinéticos del modelo cinético de tres pseudo-componentes obtenidos para los mejores ajustes con los perfiles experimentales de pirolisis de tusa y fibra se presentan en la Tabla 6-1. Los valores de y_i reportados en la Tabla 6-1 indican que el pseudo-componente 3 presenta la mayor cantidad en la biomasa, seguido del pseudo-componente 2 y en menor proporción el 1. Los contenidos de lignina, celulosa y hemicelulosa (presentados en la Tabla 5-1) difieren de los valores de y_i . Esta diferencia limita la analogía de cada pseudo-componente con los componentes estructurales presentes en la biomasa [110].

Para la tusa y la fibra se observa que la menor energía de activación $E_{A,i}$ y el mayor orden de reacción n_i se registran en la reacción 3 (similar a la degradación de la lignina según Shafizadeh [110]). La mayor energía de activación $E_{A,i}$ se registra en la reacción 2 (similar a la degradación de la celulosa) para ambas materias primas.

Los valores de energía de activación de la fibra son mayores a los registrados para la tusa (a excepción de la reacción 3). De acuerdo a la Tabla 6-1 para los gases CO y CO_2 la mayor energía de activación $E_{A,i}$ se presenta en la reacción 1 para la tusa y en la reacción 2 para la fibra. El orden de reacción n_i utilizado para la reacción 2 de la pirolisis de tusa y para la reacción 1 de la pirolisis de fibra presenta valores inferiores a 1.

Tabla 6-1. Parámetros cinéticos formales de pirolisis de tusa y fibra con modelo de tres pseudo-componentes (Ecuaciones 6-7, 6-14 y 6-15). R1, R2 y R3 corresponde a las reacciones 1, 2 y 3 respectivamente. Refinamiento de 150 °C a 550 °C.

		Unidad	Tusa			Fibra		
			R1	R2	R3	R1	R2	R3
Biomasa	$E_{A,i}$	kJ/mol	141,93	195,42	120,33	172,48	221,06	81,81
	$\ln(k_{0,i})$	1/s	27,005	35,567	20,046	33,801	39,296	11,402
	y_i	g/g _{BM}	0,21	0,31	0,48	0,29	0,31	0,4
	n_i	-	1,3	1,1	4	1,4	1,6	2,4
CO	$E_{A,i,CO}$	kJ/mol	229,20	116,10	63,00	251,25	410,09	109,60
	$\ln(k_{0,i,CO})$	1/s	41,930	14,857	2,563	45,641	73,224	11,945
	$y_{i,CO}$	g/g _{BM}	0,21	0,31	0,48	0,29	0,31	0,4
	$n_{i,CO}$	-	1,3	0,3	1,8	0,9	1,9	1,8
CO₂	E_{A,i,CO_2}	kJ/mol	259,50	105,95	49,07	209,28	388,73	57,10
	$\ln(k_{0,i,CO_2})$	1/s	50,075	12,292	2,520	37,864	69,412	3,536
	y_{i,CO_2}	g/g _{BM}	0,21	0,31	0,48	0,29	0,31	0,4
	n_{i,CO_2}	-	1,5	0,2	2,6	0,9	1,9	1,8

Durante la determinación de los parámetros experimentales se observa un mejor ajuste con las curvas experimentales al utilizar un mayor orden de reacción en R3. Este comportamiento concuerda con estudios realizados por Luo [82] y Manya et al. [113] donde recomiendan órdenes de reacción cercanos a $n = 3$.

Los parámetros cinéticos y_i , $k_{0,i}$ y $E_{A,i}$ presentados en la Tabla 6-1 coinciden en orden de magnitud con los presentados en la literatura (por Gómez et al. [25] y Luo [82]). Aunque el orden de reacción n_i es similar al utilizado por Luo et al. [82] y Manya et al. [113], difiere considerablemente de los valores reportados por Gómez et al. [25] (específicamente con los valores reportados para la reacción R3).

En la Tabla 6-2 se presentan los parámetros cinéticos para los gases CO y CO₂ con el mecanismo global de una reacción (Ecuaciones 6-16 y 6-17). Las energías de activación ($E_{A,i}$) registradas con el modelo global de una reacción son menores a las registradas para los gases con el modelo de tres pseudo-componentes (Tabla 6-1).

La energía de activación del CO ($E_{A,CO}$) durante la pirolisis de fibra reporta un mayor valor que el registrado durante la pirolisis de tusa (en ambos modelos cinéticos de gases). Los valores de energía de activación reportados por Rummer et al. [112] para el modelo cinético de gases con una reacción global son similares a los presentados en la Tabla 6-2.

Tabla 6-2. Parámetros cinéticos formales de pirolisis de tusa y fibra con modelo global de una reacción (Ecuaciones 6-16 y 6-17). Refinamiento: 150 °C a 300 °C.

		Unidad	Tusa	Fibra
CO	$E_{A,CO}$	kJ/mol	189,31	322,84
	$\ln(k_{0,CO})$	1/s	42,31	68,07
	$w_{CO,\infty}$	g/g _{BM}	0,0282	0,0183
	$n_{i,CO}$	-	3	1,3
CO₂	E_{A,i,CO_2}	kJ/mol	212,21	256,16
	$\ln(k_{0,i,CO_2})$	1/s	52,56	58,44
	$w_{CO_2,\infty}$	g/g _{BM}	0,0591	0,0360
	n_{i,CO_2}	-	5	3

En las Figuras 6-6 a 6-8 se presentan los resultados experimentales de la pirolisis de tusa y fibra (T550-0-10-Piro y F550-0-10-Piro reportados en línea discontinua) comparada con los resultados numéricos del modelo cinético de tres pseudo-componentes (para biomasa $w_{BM,T}$, CO $w_{CO,T}$ y CO₂ $w_{CO_2,T}$, calculado con los parámetros de la Tabla 6-1 y reportados en línea continua). En estas Figuras también se presentan los perfiles de rendimiento másico y velocidad de reacción para cada pseudo-componente de las reacciones R1, R2 y R3.

Para el producto sólido (de tusa y fibra) se observa que el pico correspondiente con la reacción 3 (análoga al contenido de lignina) presenta la menor magnitud de velocidad de reacción. La reacción 1 (análoga al contenido de hemicelulosa) presenta la mayor magnitud para la fibra mientras que la reacción 2 (análoga al contenido de celulosa) presenta la mayor magnitud para la tusa.

La cantidad de lignina (o el pseudo-componente $w_{BM,3}$) que ha reaccionado a 250 °C es poca (comparada con los demás pseudo-componentes). La cantidad de este reactivo que reacciona después de 270 °C aumenta considerablemente para ambas materias primas. Estas observaciones coinciden con la caracterización estructural del material torrefacto de fibra y tusa (entre los experimentos F250-30-10-RE, F220-30-10-RE y T250-3010-RE).

En la Figura 6-6 b) se observa que después de 260 °C, el valor de $dw_{BM,T}/dt$ de la fibra disminuye debido a la reducida cantidad de hemicelulosa (o $w_{BM,1}$) disponible para reaccionar (comparado con el comportamiento observado para la tusa, donde este valor aumenta). Esta observación coincide con los resultados de torrefacción de fibra y tusa en termobalanza entre 250 °C y 270 °C, donde la velocidad de reacción es menor para la fibra a 270 °C (comparado con la observada en la tusa).

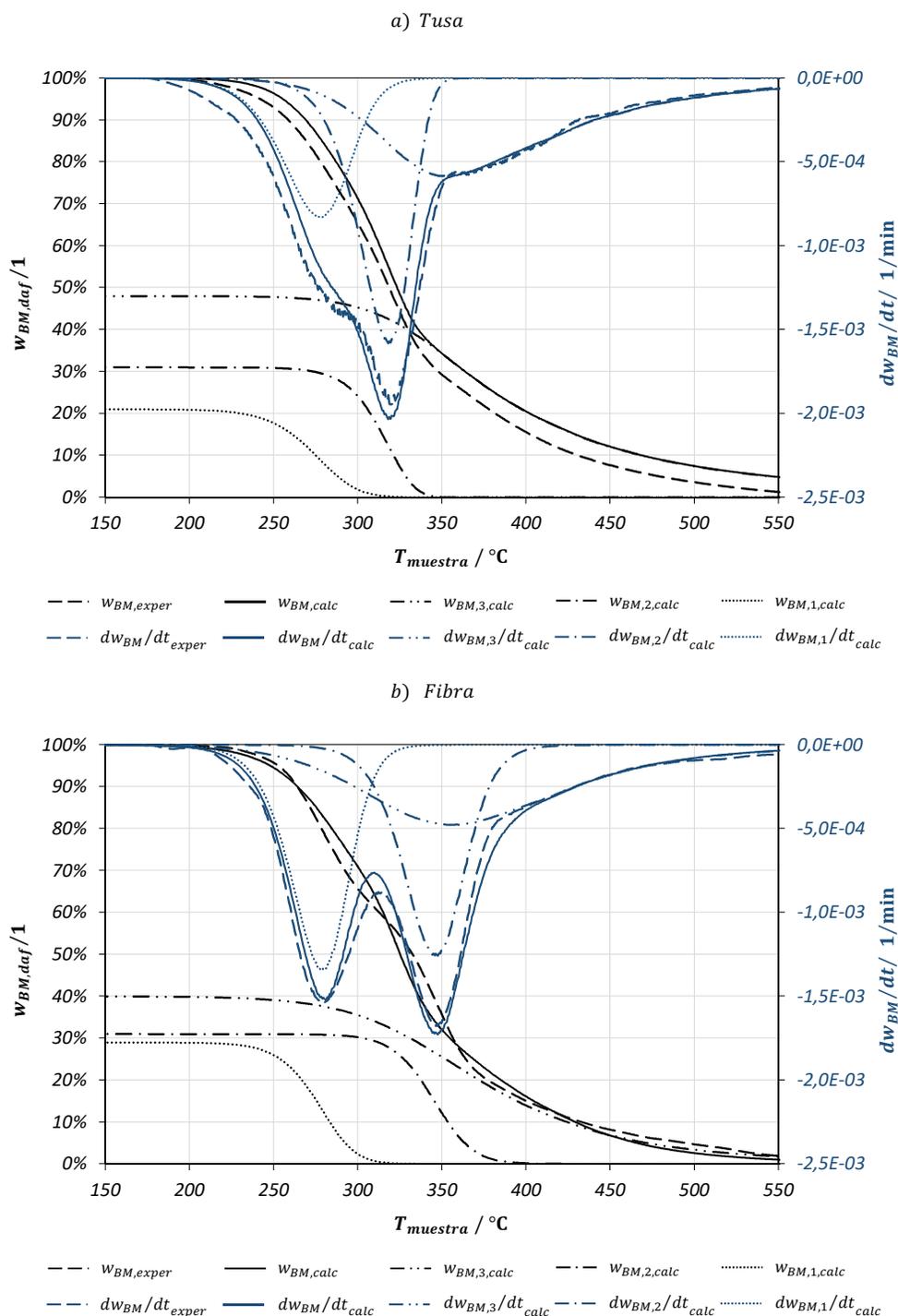


Figura 6-6. Perfiles de sólido experimentales y calculados con parámetros cinéticos (Tabla 6-1) para la pirolisis de: a) Tusa, b) Fibra. “*exper*”, significa experimental y “*calc*”, es calculado. Tasa de calentamiento de 10 K/min y temperatura final de 550 °C.

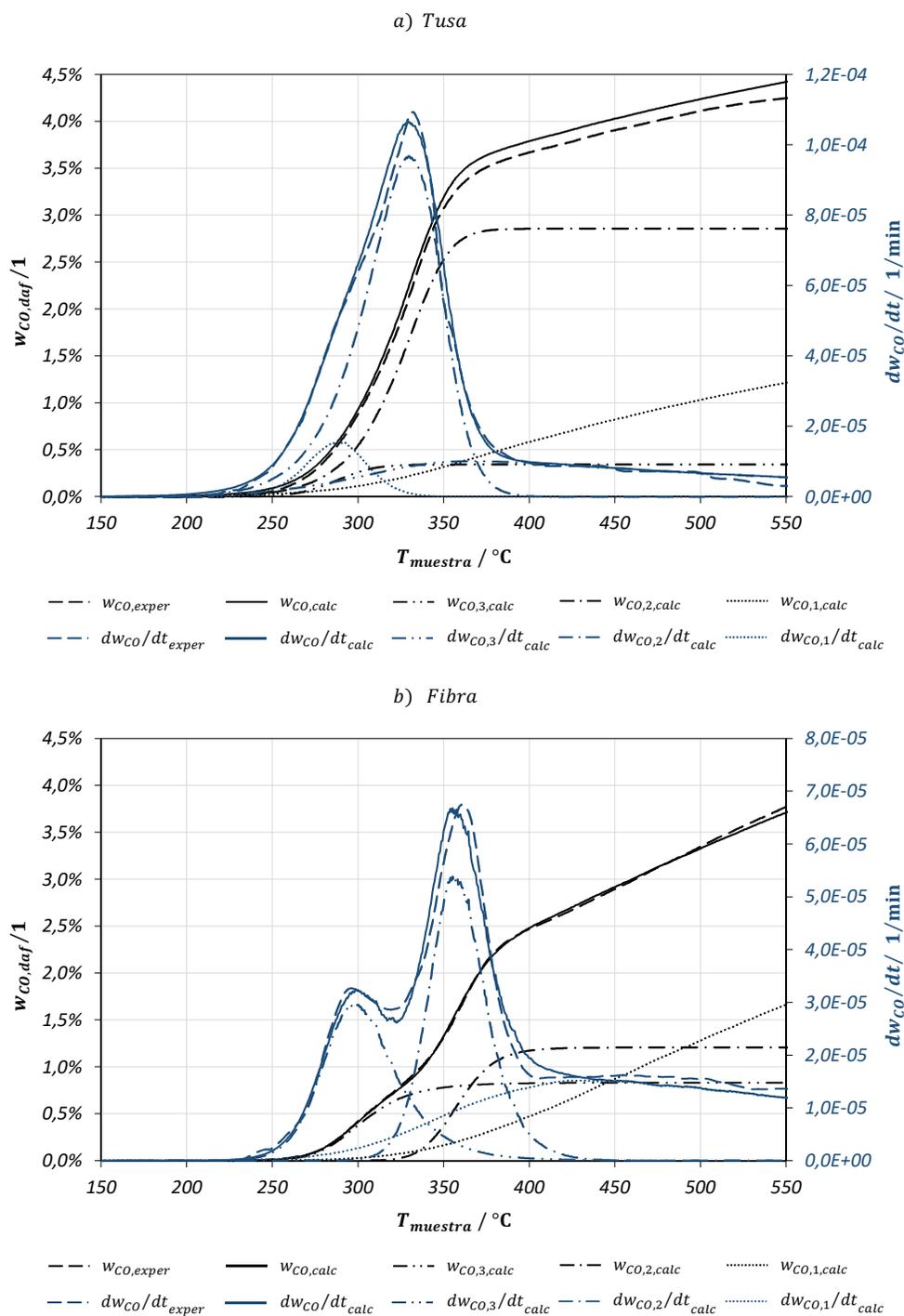


Figura 6-7. Perfiles de CO experimentales y calculados con parámetros cinéticos (Tabla 6-1) para la pirolisis de: a) Tusa, b) Fibra. “*exper*”, significa experimental y “*calc*”, es calculado. Tasa de calentamiento de 10 K/min y temperatura final de 550 °C.

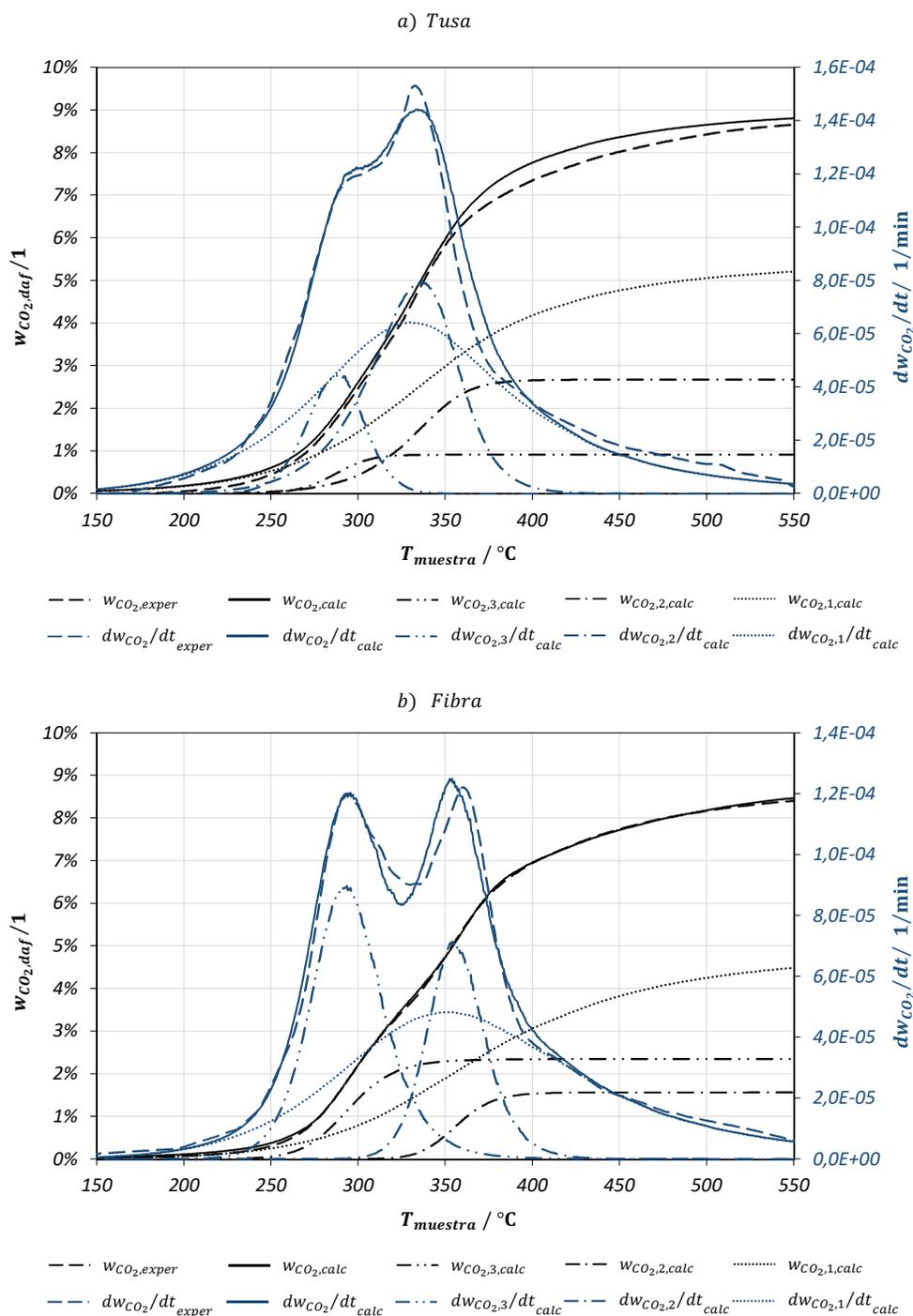


Figura 6-8. Perfiles de CO_2 experimentales y calculados con parámetros cinéticos (Tabla 6-1) para la pirolisis de: a) Tusa, b) Fibra. “*exper*”, significa experimental y “*calc*”, es calculado. Tasa de calentamiento de 10 K/min y temperatura final de 550 °C.

La cantidad de CO generado por la hemicelulosa (o el pseudo-componente 1) es menor al generado por la celulosa (o pseudo-componente 2). El perfil de $dw_{CO,T}/dt$ no disminuye considerablemente al aumentar la temperatura hasta 550 °C (comparado con la disminución observada en especies como la biomasa o el CO₂). La cantidad de CO₂ generado por la hemicelulosa (o el pseudo-componente 1) es menor a la generada por la celulosa (o pseudo-componente 2).

Los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 6-1 describen la pirolisis de tusa y fibra hasta 550 °C con un error numérico cercano a la variación estadística entre replicas durante la experimentación. El error relativo entre los datos experimentales de pirolisis y los calculados con el modelo cinético de tres pseudo-componentes corresponde a 2,61 % y 1,19 % para la tusa y fibra respectivamente (error determinado con el rendimiento másico de la biomasa $w_{BM,daf,T}$). El error relativo para los gases CO y CO₂ de ambas materias primas es inferior al 0,1 % durante las pruebas de pirolisis.

6.3.2. Parámetros cinéticos de pirolisis en proceso de torrefacción

En esta sección se utilizan los parámetros cinéticos determinados durante la pirolisis de tusa y fibra, para modelar la torrefacción (entre 220 °C y 270 °C). Para determinar el rendimiento másico $y_{M,daf}$ durante la torrefacción, a partir de los parámetros cinéticos de pirolisis se utilizan las Ecuaciones 6-11 a 6-13. La derivada temporal de la Ecuación 6-3 es discretizada con esquema de diferencias finitas centradas tipo “Euler implícito”, presentado en la Ecuación 6-11.

$$dw_{BM,i}/dt_{T^t, w_{BM,i}^t} = \frac{w_{BM,i}^{t+\Delta t} - w_{BM,i}^t}{\Delta t} = -k_{0,i} e^{-\frac{E_{A,i}}{RT^t}} (w_{BM,i}^t)^{n_i} \quad (6-11)$$

El esquema de discretización Euler implícito permite determinar $w_{BM,i}^{t+\Delta t}$ en función de T^t y $w_{BM,i}^t$ (en el instante t). Para determinar la fracción másica de cada pseudo-componente ($w_{BM,i}^{t+\Delta t}$ en el instante $t + \Delta t$) se utiliza la Ecuación 6-12.

$$w_{BM,i}^{t+\Delta t} = w_{BM,i}^t - \Delta t k_{0,i} e^{-\frac{E_{A,i}}{RT^t}} (w_{BM,i}^t)^{n_i} \quad (6-12)$$

$$Y_{M,daf}^{t+\Delta t} = \left(\sum_{i=1}^3 w_{BM,i}^{t+\Delta t} \right) (1 - w_{p,\infty}) + w_{p,\infty} \quad (6-13)$$

El rendimiento másico del producto sólido $Y_{M,daf}^{t+\Delta t}$ es calculado utilizando la Ecuación 6-13 (según la metodología planteada por Gómez et al. [25]). Para determinar el valor de $w_{p,\infty}$ de la tusa y la fibra se toma un promedio de 50 datos antes de 550 °C en la señal de $w_{daf,sol}$ presentada en las Figuras 6-3 y 6-4.

La Figura 6-9 presenta el rendimiento másico del producto sólido $y_{M,daf}$ y su velocidad de reacción $\frac{dy_{M,daf}}{dt}$ para los experimentos de torrefacción de tusa y fibra a 250 °C durante 60 min (experimentos T250-60-10-TB y F250-60-10-TB) y los resultados calculados con los parámetros cinéticos de la Tabla 6-1 (para biomasa y carbonizado).

Para la tusa y la fibra se observa que los perfiles de rendimiento másico $y_{M,daf}$ y velocidad de reacción $\frac{dy_{M,daf}}{dt}$ calculados presenta un comportamiento similar a los experimentales. En la zona de aumento de temperatura se observa un aumento en la velocidad de reacción $\frac{dy_{M,daf}}{dt}$ y una reducción súbita al iniciar la zona de sostenimiento de temperatura.

Para ambas materias primas se observa que la velocidad de reacción $\frac{dy_{M,daf}}{dt}$ experimental es ligeramente mayor a la calculada en la zona de aumento de temperatura (previo a 240 °C). Esta diferencia es ocasionada por la presencia de extractivos durante la torrefacción y por diferencias en la tasa de calentamiento entre los experimentos de torrefacción y pirolisis.

Aunque el valor máximo de $\frac{dy_{M,daf}}{dt}$ es ligeramente mayor en los perfiles calculados de tusa y fibra, es posible concluir que el modelo cinético de tres pseudo-componentes describe adecuadamente la torrefacción en la zona de aumento de temperatura. Esta similitud es debida a que los parámetros cinéticos de pirolisis son determinados con condiciones de aumento de temperatura (igual que en esta etapa de la torrefacción).

En la zona de sostenimiento de temperatura se observa un buen ajuste con los resultados experimentales al iniciar esta etapa (cerca a $t_{torr,0}$). Sin embargo, al extender el tiempo de residencia se observa un aumento en el error entre el perfil calculado y el experimental (los resultados con el modelo cinético registran una mayor reactividad). Esto ocasiona que en la zona de sostenimiento de temperatura el modelo cinético no se ajuste adecuadamente con los resultados experimentales al finalizar la torrefacción (cerca a $t_{torr,f}$).

Esta diferencia es estadísticamente despreciable para el producto sólido. El error relativo del producto sólido entre los datos experimentales y los calculados con el modelo cinético de tres pseudo-componentes corresponde a 2,0 % y 1,8 % para la tusa y fibra respectivamente (error determinado con el rendimiento másico del producto sólido $y_{M,daf}$). Este error es cercano a la variación estadística entre replicas durante los experimentos de torrefacción en termobalanza.

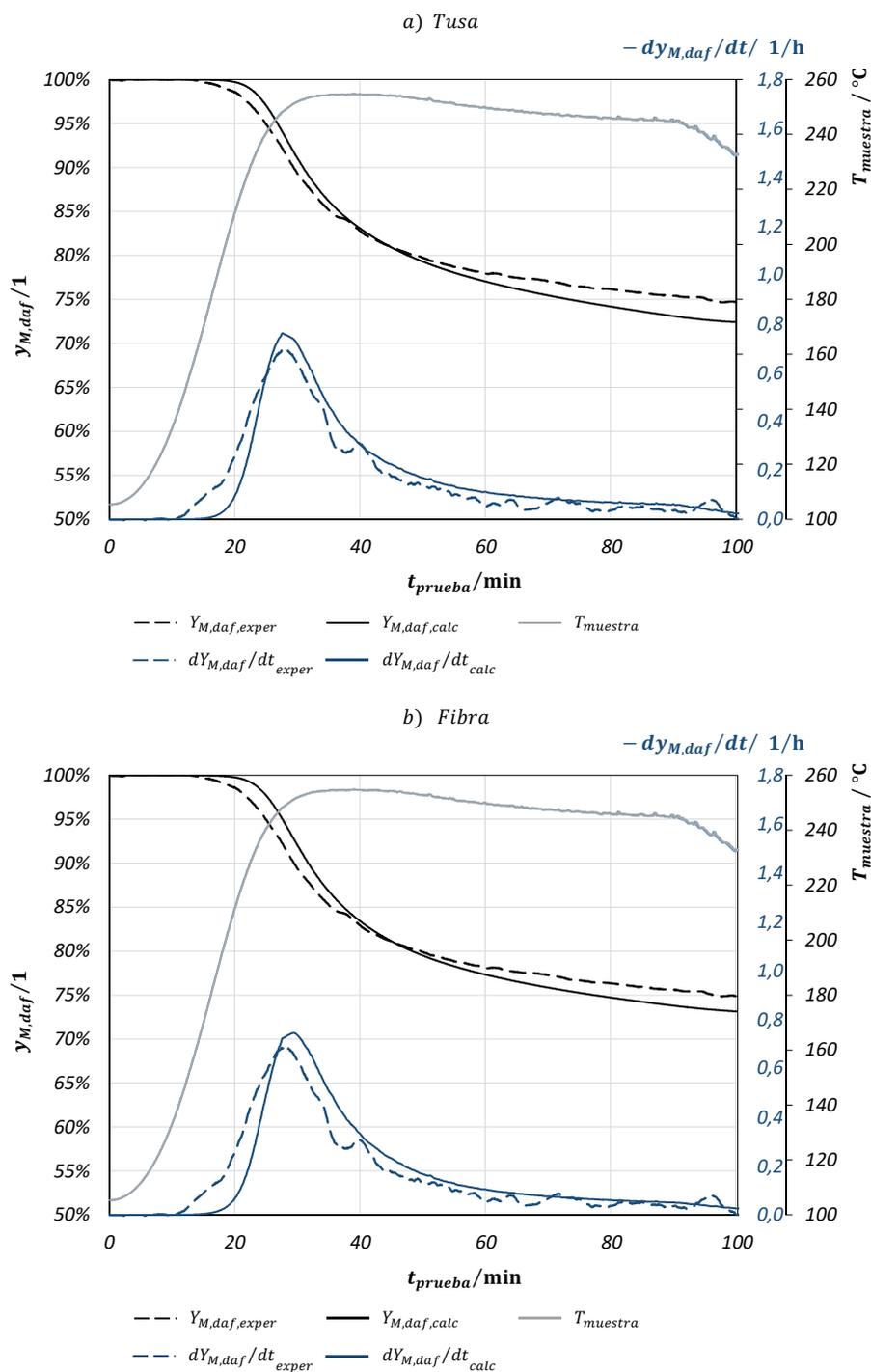


Figura 6-9. Perfiles experimentales de torrefacción (T250-60-10-TB y F250-60-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de Tabla 6-1 para rendimiento másico $Y_{M,daf}$ rendimiento de biomasa w_{BM} , y velocidad de reacción $dy_{M,daf}/dt$. a) Tusa, b) Fibra.

La Figura 6-10 presenta los resultados experimentales de las velocidades de reacción de gases - $\frac{dw_{CO,daf}}{dt}$ y - $\frac{dw_{CO_2,daf}}{dt}$ (durante la torrefacción) con los valores calculados utilizando el modelo de tres pseudo-componentes y el modelo de una reacción global (Tablas 6-1 y 6-2 respectivamente). Para el producto gaseoso se observan diferencias significativas utilizando el modelo de tres pseudo-componentes para gases.

El modelo de tres pseudo-componentes para los gases presenta un error despreciable durante la pirolisis, pero durante la torrefacción tanto su comportamiento como su magnitud difieren considerablemente de los resultados experimentales. Este modelo cinético presenta mayores velocidades de reacción en la zona de sostenimiento de temperatura como resultado de una mayor sensibilidad a la biomasa disponible para reaccionar (un bajo orden de reacción $n_{CO,i}$ y $n_{CO_2,i}$).

La proporción de CO y CO₂ también difiere considerablemente de los resultados experimentales durante la torrefacción de tusa y fibra. El error relativo del modelo cinético de tres pseudo-componentes para el CO y CO₂ durante la torrefacción de tusa corresponde a 28,6% y 85,4% respectivamente. El error relativo del modelo cinético de tres pseudo-componentes para el CO y CO₂ durante la torrefacción de fibra corresponde a 20,7% y 85,5% respectivamente. Ambos errores son determinados con el rendimiento másico de cada gas (w_{CO} y w_{CO_2}) entre los valores experimentales y los calculados.

La Figura 6-10 permite concluir que el modelo de tres pseudo-componentes no predice adecuadamente la cinética de reacción de los gases de torrefacción debido a su alta sensibilidad al contenido de reactivo (ordenes de reacción bajos). Por el contrario, el modelo de una reacción global presenta un mejor ajuste con los resultados experimentales de gases de torrefacción.

La implementación del modelo de una reacción global para los gases de torrefacción (parámetros cinéticos de la Tabla 6-2) presenta un comportamiento similar a los resultados experimentales (tanto en magnitud como en tiempos). El error relativo del modelo cinético de una reacción global para el CO y CO₂ durante la torrefacción de tusa corresponde a 4,5% y 10,2% respectivamente. El error relativo de este modelo para el CO y CO₂ durante la torrefacción de fibra corresponde a 2,1% y 9,9% respectivamente.

Utilizando el modelo cinético de tres pseudo-componentes para el producto sólido y el modelo cinético de una reacción global para los gases de torrefacción es posible realizar una comparación entre los resultados experimentales de torrefacción de tusa y fibra a diferentes temperaturas. Esta comparación se presenta en la Figuras 6-11 y 6-12 para la tusa y la fibra respectivamente (temperaturas de torrefacción de 220 °C, 250 °C y 270 °C).

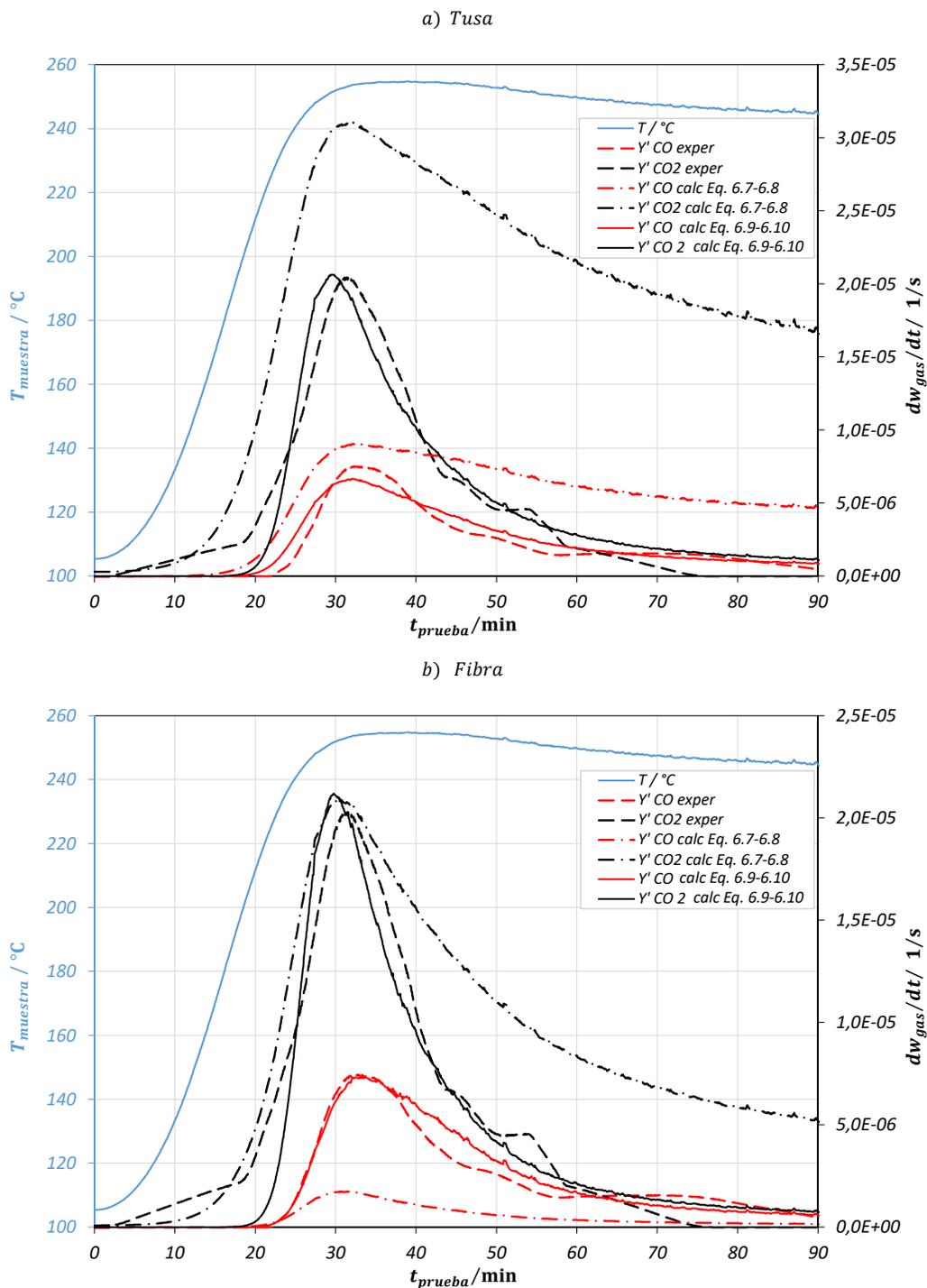


Figura 6-10. Perfiles de experimentales de torrefacción (T250-60-10-TB y F250-60-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de Tabla 6-1 y Tabla 6-2 para $dw_{gas,da}/dt$ la velocidad de reacción de los gases. a) Tusa, b) Fibra.

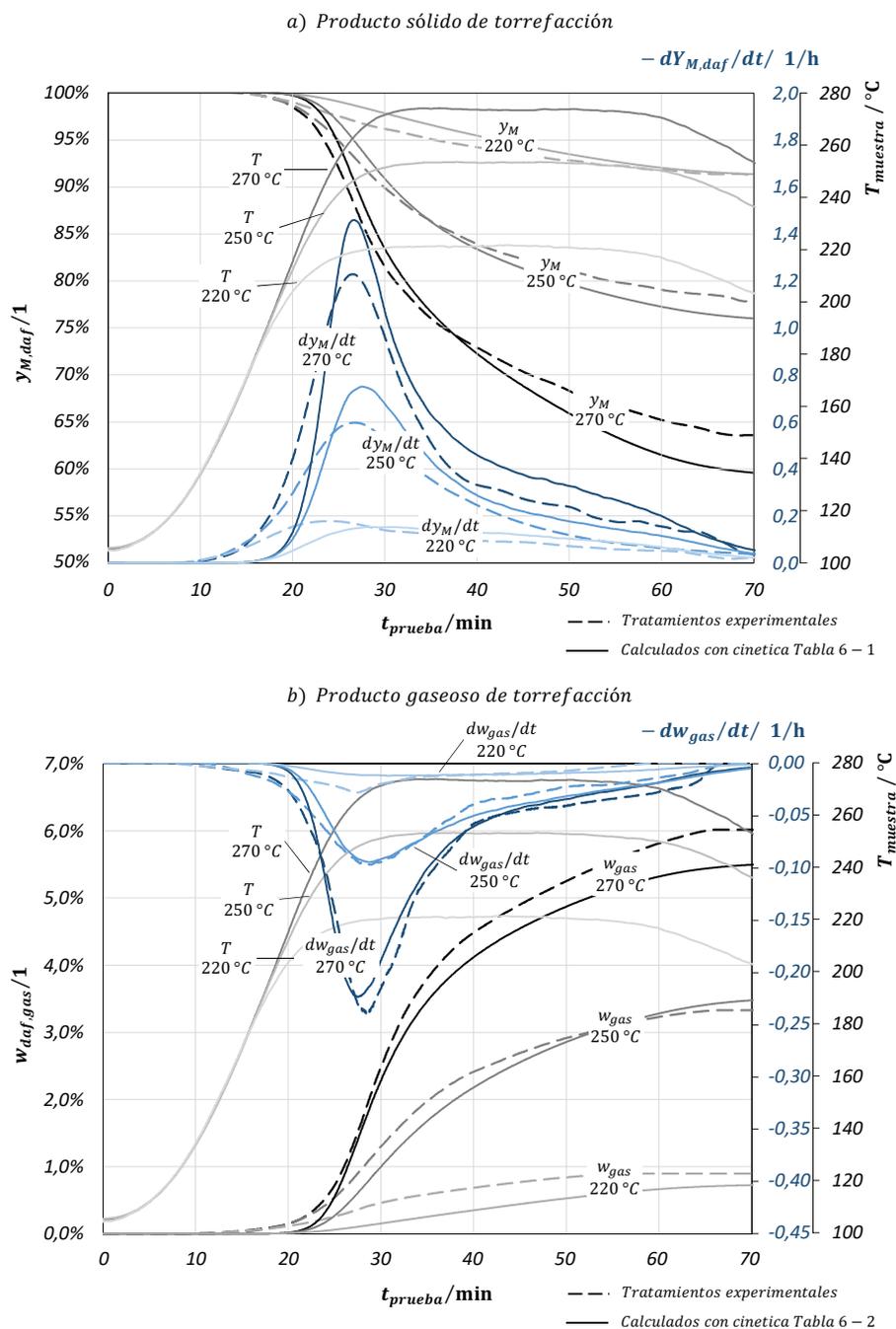


Figura 6-11. Perfiles experimentales de torrefacción de tusa (T270-30-10-TB, T250-30-10-TB y T220-30-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de modelo para rendimiento másico y velocidad de reacción, a) producto sólido de torrefacción y modelo de 3 pseudo-componentes (de Tabla 6-1), b) producto gaseoso de torrefacción y modelo de 1 reacción global (de Tabla 6-2).

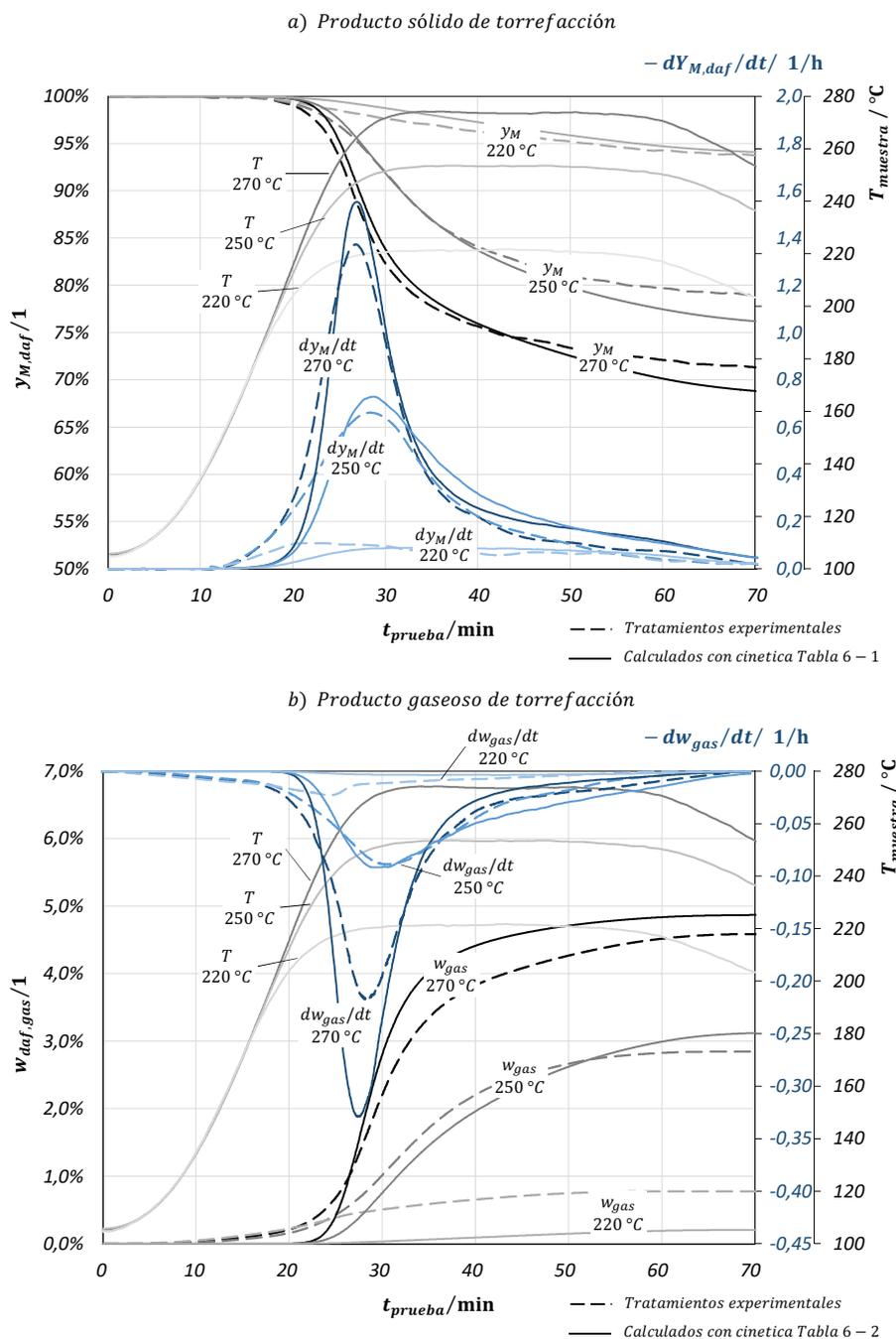


Figura 6-12. Perfiles experimentales de torrefacción de fibra (F270-30-10-TB, F250-30-10-TB y F220-30-10-TB) y calculados con parámetros cinéticos de modelo para rendimiento másico y velocidad de reacción, a) producto sólido de torrefacción y modelo de 3 pseudo-componentes (de Tabla 6-1), b) producto gaseoso de torrefacción y modelo de 1 reacción global (de Tabla 6-2).

Los perfiles calculados de rendimiento másico del producto sólido $y_{M,daf}$ y gaseoso $w_{daf,gas}$ de la torrefacción presentan un comportamiento similar a los experimentales en los rangos de temperatura evaluados. Al aumentar la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia se observa un aumento en el error relativo de los modelos cinéticos respecto a los resultados experimentales de rendimiento másico del producto sólido $y_{M,daf}$.

Los perfiles de velocidad de reacción $dy_{M,daf}/dt$ presentan un mayor valor para los resultados experimentales al iniciar cada prueba debido a la presencia de extractivos en la torrefacción y a diferencias en las tasas de calentamiento entre las pruebas de torrefacción y pirolisis. Referente a los gases de torrefacción, se observa que al aumentar la temperatura del proceso disminuye el error relativo respecto a los resultados experimentales. Los experimentos de torrefacción a 220 °C presentan el mayor error entre los gases. El comportamiento del error relativo de los perfiles calculados con los resultados experimentales de torrefacción en termobalanza para tusa y fibra variando la temperatura de torrefacción son presentados en la Tabla 6-3.

Tabla 6-3. Error relativo entre resultados experimentales de torrefacción y calculados con modelos cinéticos para tusa y fibra con especies “producto sólido - $Y_{M,daf}$ ”, y “gases - $Y_{gas,daf}$ ”, mediante variación de temperatura de torrefacción.

Biomasa	Experimento	Error relativo	
		$Y_{M,daf}$	$w_{daf,gas}$
Tusa	T220-30-10-TB	0,72%	5,91%
	T250-30-10-TB	1,35%	3,67%
	T270-30-10-TB	2,88%	4,70%
Fibra	F220-30-10-TB	0,55%	9,07%
	F250-30-10-TB	1,17%	5,48%
	F270-30-10-TB	1,50%	6,84%

El error relativo de $y_{M,daf}$ presentado en la Tabla 6-3 registra valores cercanos a la variación entre replicas (durante las pruebas de torrefacción). El uso de modelo cinético de tres pseudo-componentes para el producto sólido se ajusta adecuadamente a los perfiles experimentales de torrefacción de tusa y fibra. La precisión de este modelo cinético para el producto sólido (con los parámetros de biomasa de la Tabla 6-1) es cercana a $\pm 2,1\%$ (fracción másica de sólido en base daf).

Los errores relativos de $w_{daf,gas}$ son mayores a los presentados para $y_{M,daf}$. Aunque estos valores son mayores a la variación estadística entre replicas (durante la torrefacción en termobalanza), es posible predecir la generación de gases durante la torrefacción hasta 270 °C con una precisión de $\pm 0,55\%$ (fracción másica de gases en base daf) al utilizar los parámetros cinéticos de la Tabla 6-2.

7. Modelamiento matemático de retorta

Una de las condiciones del proceso observada durante la experimentación de torrefacción en retorta corresponde a los gradientes de temperatura en el lecho (que se presentan en el montaje de la retorta). Las mediciones de temperatura realizadas durante la experimentación en este dispositivo permiten determinar la presencia de variaciones de temperatura en el volumen de la retorta y el lecho. Estas variaciones afectan tanto el rendimiento másico como energético total de los productos, ya que la torrefacción ocurre con diferentes condiciones en cada punto de la retorta. Debido a que este fenómeno se presenta en equipos de este estilo, es necesario ampliar su entendimiento y análisis.

En el presente capítulo se expone la implementación de un modelo matemático simplificado que simula las condiciones de torrefacción de tusa y fibra en la retorta. Esta implementación permite ampliar el análisis de los efectos de transporte dentro del lecho durante la torrefacción (observados en la retorta). En el modelo se determinan numéricamente las variaciones de rendimiento másico a lo largo del lecho y se comparan con los resultados experimentales (para el producto sólido y gaseoso).

La simulación numérica se realiza con un modelo bidimensional continuo heterogéneo de fase sólida homogénea [112]. Este modelo considera el lecho como un medio continuo en el cual se consideran la fase sólida y gaseosa del lecho. Durante la simulación se suponen diferencias de temperatura y concentración entre estas fases pero no se consideran gradientes de temperatura o de concentración dentro de las partículas de materia prima [114].

El modelo continuo heterogéneo con fase sólida homogénea es seleccionado teniendo en cuenta las condiciones experimentales de la retorta. De acuerdo a la selección de tamaño de partícula para las pruebas en retorta (presentado en el Anexo B), es posible suponer que los fenómenos de transporte dentro de las partículas sólidas son despreciables. El número de Biot calculado con un tamaño de partícula medio de 0,5 mm oscila entre 0.07 y 0.13 (valores de $h_c = 0.68 \text{ W/m}^2\text{K}$ y $\lambda_{sol} = 0.0013 \text{ W/m}^2\text{K}$), cercano al límite de 0.1 recomendado por Cengel y Boles para despreciar gradientes de temperatura dentro de la partícula [117].

7.1. Planteamiento matemático del modelo

En la Figura 7-1 se presenta el detalle geométrico de la retorta (acorde con la Figura 4-6) y la geometría simplificada para la simulación considerando los volúmenes de control formados por: “volumen de lecho - V_{lecho} ”, (compuesto de las fases sólida y gaseosa), “volumen de aluminio - V_{Al} ”, (de las paredes de la retorta) y “volumen libre - V_{libre} ”, (zona superior al lecho donde se almacenan los gases producidos en la torrefacción).

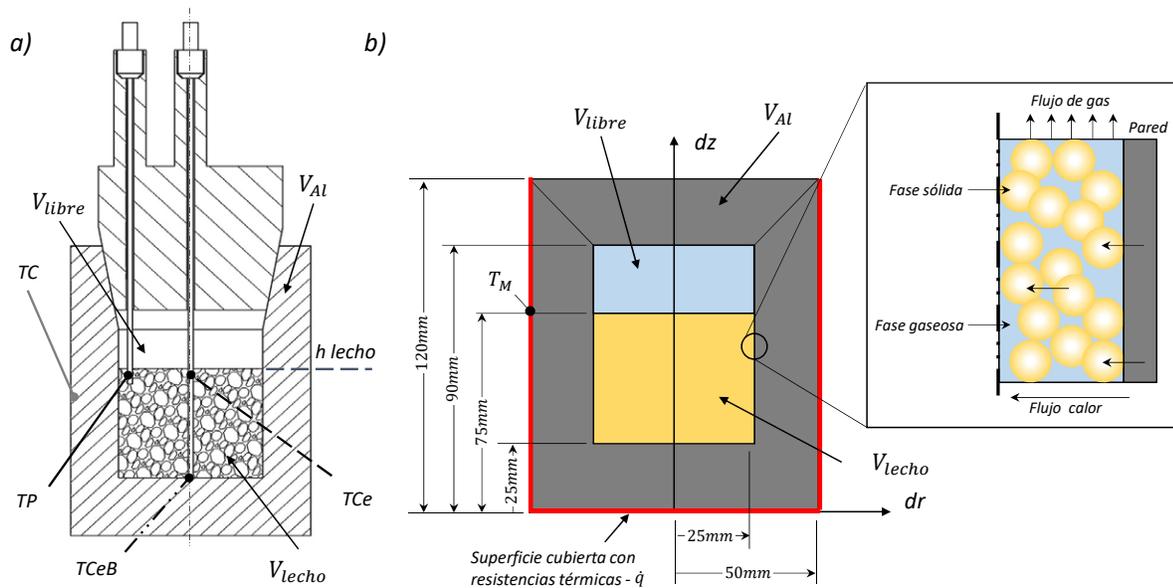


Figura 7-1. Detalle geométrico de la retorta: a) geometría real de retorta con lecho y tapa, b) geometría simplificada para modelo matemático con volúmenes de control.

La retorta presenta una geometría cilíndrica. En el modelo se simplifican varios detalles geométricos como: la boquilla de extracción de gases; las secciones de apoyo de la retorta; y la conicidad de la tapa retorta. Esta simplificación permite implementar un modelo bidimensional de transferencia de calor y de masa con coordenadas z y r (en sentido axial y radial respectivamente).

En el montaje físico se realiza la medida de la temperatura TC en un punto ubicado fuera de la retorta y en la simulación este termopar se localiza en el nodo M (señal de temperatura T_M localizado en las coordenadas $z = 75$ mm y $r = 50$ mm de la Figura 7-1). El sistema de control físico utiliza la temperatura T_M para controlar el suministro de calor de las resistencias eléctricas ubicadas en la base y la superficie lateral de la retorta (\dot{q} en cada instante de la prueba).

Este esquema de control indica que la variable controlada corresponde al calor suministrado \dot{q} y la variable respuesta es la temperatura T_M . En el modelo matemático se considera en cada instante de simulación como incógnita de la simulación el valor de \dot{q} y como valor conocido T_M . En la Figura 7-5 y el numeral 7.3.2 se explica en detalle la forma como se soluciona numéricamente la potencia suministrada a la retorta \dot{q} .

7.1.1. Procesos de transferencia de calor y de masa

Suposiciones del modelo

- Al iniciar el proceso de calentamiento la temperatura y la concentración de las especies es uniforme y conocida.
- Se desprecian los cambios volumétricos del producto sólido durante la torrefacción.
- El aluminio del volumen V_{Al} se considera un material inerte que no reacciona químicamente con la biomasa o con los gases.
- El calor que ingresa a la retorta tiene un valor uniforme en toda la superficie inferior \dot{q} y en la superficie lateral de la retorta un valor $\dot{q}/2$ (proporcional a la potencia de las resistencias eléctricas).
- La velocidad de desplazamiento de los gases en los volúmenes V_{lecho} y V_{libre} es despreciable y la transferencia de calor en estos volúmenes es debida solo a efectos de conducción.
- La conductividad térmica de la biomasa en el volumen V_{lecho} y en el volumen libre V_{libre} no varían con la temperatura.
- La dispersión de masa en los volúmenes V_{lecho} y V_{libre} es despreciable.
- Solo se consideran las especies CO y CO₂ en la fase gaseosa del volumen de control V_{lecho} .

Simplificaciones modelo transferencia de calor y de masa

La Figura 7-2 presenta el diagrama simplificado de la retorta identificando las fronteras (de A_1 a A_6) entre los diferentes volúmenes de control (V_{lecho} , V_{Al} y V_{libre}). Cada superficie presenta unas condiciones de frontera para la transferencia de masa y de calor particulares (presentadas en el numeral 7.1.2).

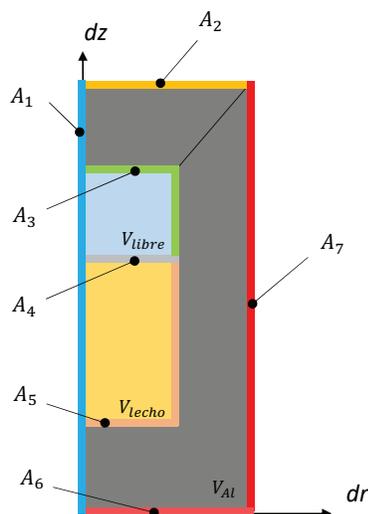


Figura 7-2. Diagrama simplificado de modelo de transferencia de calor en retorta frontera entre volúmenes.

Para la transferencia de calor de la retorta se consideran las simplificaciones presentadas en la Figura 7-3. La condición de simetría en A_1 permite suponer condiciones de aislamiento térmico ($dT/dr = 0$). En el instante t_0 de la prueba, las temperaturas en todos los volúmenes de control son uniformes con valor de $T_0 = 20\text{ °C}$ (temperatura ambiente).

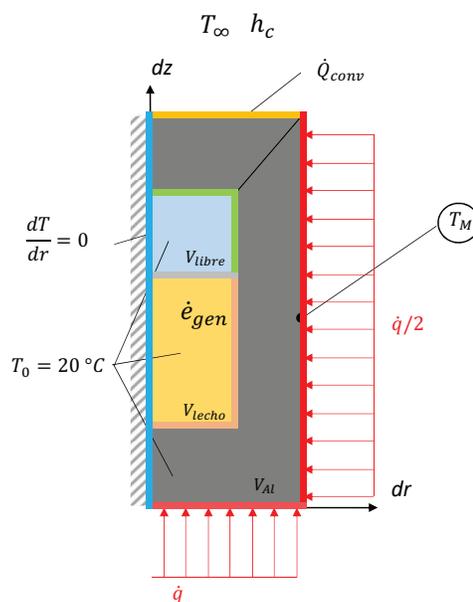


Figura 7-3. Diagrama simplificado de modelo de transferencia de calor en retorta con condiciones de frontera generales.

En la superficie inferior (A_6) y lateral (A_5) de la retorta ingresa calor debido al sistema de resistencias eléctricas. En la superficie superior de la retorta (A_2) se considera una condición de transferencia de calor por convección con un valor fijo de temperatura ambiente T_∞ y coeficiente de transferencia de calor por convección h_c .

Debido a que el modelo utilizado es continuo heterogéneo (para el lecho de biomasa), se considera la transferencia de calor entre la fase sólida y gaseosa en el lecho utilizando un coeficiente transferencia de calor h_{GP} . La transferencia de calor en las superficies A_3 , A_4 y A_5 se realiza solo por conducción (se desprecia la transferencia de calor por convección en la superficie superficies A_3).

En el lecho se considera consumo de energía \dot{e}_{gen} debido solamente al secado de la biomasa (por la entalpia de evaporación del agua). La generación de calor \dot{e}_{gen} durante la torrefacción es despreciada debido a que su entalpia de reacción (presentada en la Tabla 5-7) es considerablemente menor a la entalpia de evaporación.

La transferencia de masa se evalúa numéricamente para la biomasa (tusa o fibra) en el lecho para las especies: biomasa, CO y CO₂. En el modelo de transferencia de masa se deprecia la difusión de masa en el lecho. Adicionalmente, debido a que la velocidad de desplazamiento de los gases es despreciada no se considera la transferencia de masa por convección.

En este modelo se evalúan los términos de generación de masa para las diferentes especies a modelar (biomasa, CO y CO₂) acorde con la información de la cinética de reacción presentados en el Capítulo 6. Esta simplificación permite conocer las variaciones espaciales rendimiento másico de cada producto solo en función de las temperaturas y de la concentración de cada especie en el lecho .

Para este secado se considera que la biomasa contiene una humedad inicial de 5% (valor inicial seleccionado para simular las condiciones experimentales descritas en el numeral 4.1). El proceso de secado se modela con un coeficiente de difusión efectivo de masa reportado por Chen et al. [116].

7.1.2. Ecuaciones de balance

Para cada volumen de control (presentados en la Figura 7-1) se presenta el balance de masa y de energía en forma diferencial conservativa. Para el planteamiento de estas ecuaciones de balance se consideran que la presión total de la retorta permanece constante durante toda la simulación (igual a la presión atmosférica).

Volumen de control - Lecho de biomasa V_{lecho}

Balance de energía - Volumen de control lecho de biomasa:

El balance general de energía para las fases sólida y gaseosa del lecho de biomasa se presenta en las Ecuaciones 7-1 y 7-2 respectivamente.

$$(\rho c_p)_{sol} \frac{\partial T^{sol}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{sol} \frac{\partial T^{sol}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{sol} \frac{\partial T^{sol}}{\partial z} \right) + \frac{h_{GP} A_{ep}}{\epsilon_b} (T^g - T^{sol}) - \dot{e}_{gen} \quad (7-1)$$

$$(\rho c_p)_g \frac{\partial T^g}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_g \frac{\partial T^g}{\partial r} \right) + \frac{h_{GP} A_{ep}}{1 - \epsilon_b} (T^g - T^{sol}) \quad (7-2)$$

Las propiedades termodinámicas identificadas en la Ecuación 7-2 para los términos “g”, corresponden a valores de los gases en el lecho. En la Tabla 7-1 se presentan las condiciones de frontera de las superficies que limitan el volumen de control V_{lecho} (para la fase sólida y gaseosa) y su condición inicial.

Tabla 7-1. Condiciones de frontera y condición inicial para el balance de energía en lecho .

Superficie	Condición de frontera	Condición inicial
A_1	$\frac{\partial T^{sol}}{\partial r} = 0$	$T_0^{sol} = T_{amb}$ $T_0^g = T_{amb}$
A_5	$\lambda_{sol} \frac{\partial T^{sol}}{\partial r} = \lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial r}$	
	$\lambda_{sol} \frac{\partial T^{sol}}{\partial z} = \lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial z}$	
A_4	$\lambda_{sol} \frac{\partial T^{sol}}{\partial z} = \lambda_{libre} \frac{\partial T^{libre}}{\partial z}$	

Balance de masa - Volumen de control lecho de biomasa:

El balance general de masa para la fase sólida y gaseosa del lecho de biomasa se presenta en las Ecuaciones 7-3 y 7-4 respectivamente. El consumo del producto sólido \dot{r}_{sol} se determinan a partir de la ecuación de velocidad de reacción deducida en el Capítulo 6 (Ecuaciones 6-6 y 6-7).

$$\frac{\partial c^{sol}}{\partial t} = \dot{r}_{sol}(T, r, z, t) \quad (7-3)$$

$$\frac{\partial c^g}{\partial t} = \dot{r}_{gas}(T, r, z, t) \quad (7-4)$$

La generación del producto gaseoso \dot{r}_{gas} se determina a partir de las ecuaciones de velocidad de reacción deducida en el Capítulo 6 (Ecuaciones 6-16 y 6-17). Para la simulación realizada en este capítulo el término gas comprende la suma de los gases CO y CO₂ acorde con la Ecuación 7-5.

$$\dot{r}_{gas}(T, r, z, t) = \dot{r}_{CO}(T, r, z, t) + \dot{r}_{CO_2}(T, r, z, t) \quad (7-5)$$

En la Tabla 7-2 se presentan la condición inicial para el balance de masa del fases identificadas en el volumen de control V_{lecho} .

Tabla 7-2. Condición inicial para el balance de masa en lecho.

Volumen	Condición inicial
Fase solida	$Y_{M,daf,0} = 100 \%$
Fase gaseosa	$w_{daf,gas,0} = 0 \%$
Humedad de biomasa	$M_{ad} = 5 \%$

Volumen de control - Aluminio V_{Al}

Balance de energía - Volumen de control aluminio:

El balance de energía utilizado para el “aluminio”, de las paredes de la retorta corresponde a la Ecuación 7-6.

$$(\rho c_p)_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial z} \right) \quad (7-6)$$

En la Tabla 7-3 se presentan las condiciones de frontera de las superficies que limitan el volumen de control V_{Al} y su condición inicial para el sistema.

Volumen de control - Libre V_{libre}

Balance de energía - Volumen de control libre:

El balance de energía para el volumen de control libre se presenta en la Ecuación 7-7.

$$(\rho c_p)_{libre} \frac{\partial T^{libre}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{libre} \frac{\partial T^{libre}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{libre} \frac{\partial T^{libre}}{\partial z} \right) \quad (7-7)$$

En la Tabla 7-4 se presentan las condiciones de frontera de las superficies que limitan el volumen de control V_{libre} con su condición inicial.

Tabla 7-3. Condiciones de frontera y condición inicial para el balance de energía en aluminio.

Superficie	Condición de frontera	Condición inicial
A_1	$\frac{\partial T^{Al}}{\partial r} = 0$	$T_0^{Al} = T_{amb}$
A_2	$-\lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial z} = h_c(T^{Al} - T_\infty)$	
A_6	$\lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial r} = \dot{q}A/2$	
A_7	$\lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial z} = \dot{q}A$	

Tabla 7-4. Condiciones de frontera e condición inicial para el balance de energía en volumen libre.

Superficie	Condición de frontera	Condición inicial
A_1	$\frac{\partial T^{libre}}{\partial r} = 0$	$T_0^{libre} = T_{amb}$
A_3	$\lambda_{libre} \frac{\partial T^{libre}}{\partial r} = \lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial r}$ $\lambda_{libre} \frac{\partial T^{libre}}{\partial z} = \lambda_{Al} \frac{\partial T^{Al}}{\partial z}$	

7.2. Propiedades físicas y coeficientes de transferencia de calor y de masa

Las propiedades termodinámicas requeridas para solucionar los balances de masa y energía se dividen en coeficientes de transferencia de masa y de calor, propiedades de fase sólida y propiedades de fase gaseosa en el lecho. Las propiedades registradas para la fase gaseosa y para el aluminio de la retorta no varían con la biomasa a torrefactar. Las propiedades registradas para el producto sólido como la conductividad térmica, calor específico y densidad a granel varían en función de la biomasa a simular (tusa o fibra).

7.2.1. Coeficientes de transferencia de calor y de masa

Los coeficientes de transferencia de calor y de masa se presentan en la Tabla 7-5. El coeficientes de transferencia de calor “retorta - ambiente” (h_c seleccionado a partir de condiciones de convencional natural y propiedades térmicas para la evaporación de agua ΔH_{H_2O} son tomados de Cengel y Boles [117]). Las propiedades del lecho como la porosidad ϵ_b , tortuosidad τ y diámetro de partícula d_p son tomadas de García [112].

Tabla 7-5. Parámetros y coeficientes de transferencia de calor y de masa.

Parámetro	Valor	Unidades
h_c	50	W/m ² K
T_∞	20	°C
T_o	20	°C
ΔH_{H_2O}	40,650	kJ/mol
ϵ_b	0,6	1
τ	1,2	m/m
d_p	0,5	mm

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor entre la fase sólida y gaseosa del lecho - h_{GP} se utiliza la correlación semi-empírica de la Ecuación 7-8. El valor de A_{esp} se calcula a partir del área de transferencia de las partículas de biomasa en el lecho [112].

$$h_{GP}A_{esp} = \frac{12}{d_p^2} V_{sol} \left(\frac{T^g}{T^s} \right)^{0,12} (2,5 - 1,5\epsilon_b) \left(0,014 \left(\frac{T^g}{273} \right)^{1,5} \right) \quad (7-8)$$

Para la evaporación del agua presente en la biomasa se considera el consumo de energía - \dot{e}_{gen} acorde con la Ecuación 7-9 [118].

$$\dot{e}_{gen} = \Delta H_{H_2O} M_{R,H_2O} \frac{dM_{ad}}{dt} \quad (7-9)$$

7.2.2. Fase sólida

Las propiedades termodinámicas del aluminio de la retorta y de la fase sólida en el lecho se presentan en la Tabla 7-6. Las propiedades térmicas del aluminio (ρ_{Al} , $c_{p,Al}$ y λ_{Al}) son tomados de Cengel y Boles [117] para aluminio puro a temperatura ambiente. Las propiedades de la fase sólida del lecho (ρ_{sol} , $c_{p,sol}$ y λ_{sol}) corresponden a los valores en el lecho para la tusa y la fibra. La densidad a granel de cada biomasa corresponde con la reportada en la Tabla 5-1.

La conductividad térmica λ_{sol} y el calor específico $c_{p,sol}$ son aproximados experimentalmente utilizando una rutina de mínimos cuadrados (ajustando los perfiles de temperatura experimentales con los calculados). Para la conductividad térmica λ_{sol} se calienta la retorta con 20 g de materia prima (tusa o fibra seca previamente a 105 °C durante 24 h) a 120 °C por 1 h y se registran las temperaturas en el lecho (TCe, TCeB y TP). Posteriormente se ejecuta la simulación del modelo numérico con un método de mínimos cuadrados, iterando con diferentes valores de λ_{sol} hasta obtener un ajuste adecuado con las curvas experimentales.

Tabla 7-6. Propiedades termodinámicas de producto sólido y aluminio de retorta.

Parámetro	Valor	Unidades
ρ_{Al}	2698	kg/m ³
$c_{p_{Al}}$	897	J/kgK
λ_{Al}	209	W/mK
$\rho_{sol} - Tusa$	252	kg/m ³
$c_{p_{sol}} - Tusa$	126	J/kgK
$\lambda_{sol} - Tusa$	0,0013	W/mK
$\rho_{sol} - Fibra$	418	kg/m ³
$c_{p_{sol}} - Fibra$	115	J/kgK
$\lambda_{sol} - Fibra$	0,0028	W/mK

Para aproximar el calor específico $c_{p,sol}$ de la tusa y la fibra se realiza un experimento en la retorta con 20 g de materia prima (seca previamente a 105 °C durante 24 h), la cual se calienta desde temperatura ambiente hasta 105 °C con 10 K/min y se registran las temperaturas en el lecho TCe, TCeB y TP. Posteriormente se ejecuta la simulación del modelo numérico con un método de mínimos cuadrados, iterando con diferentes valores de $c_{p,sol}$ hasta obtener un ajuste adecuado con las curvas experimentales de calentamiento.

Debido a que en el lecho de biomasa se presentan variaciones espaciales en rendimiento másico de producto sólido y de gases, es necesario calcular el rendimiento másico total del lecho en cada instante de la torrefacción. Este cálculo se realiza mediante la sumatoria del rendimiento másico de cada producto en cada celda de modelación dividida en la masa inicial de la biomasa (acorde con la Ecuación 7-10).

$$Y_{M,t}^- = \frac{1}{V_0} \iint Y_{M,t}(r, z) r dr dz = \frac{1}{V_0} \sum_{i=0}^z \sum_{j=0}^r Y_{M,t}(j, i) r_j \Delta r \Delta z \quad (7-10)$$

7.2.3. Fase gaseosa

Las propiedades termodinámicas de los gases de la retorta (ρ_{gas} , $c_{p,gas}$ y λ_{gas} para aire a condiciones de temperatura y presión estándar) se presentan en la Tabla 7-7 son tomados de Cengel [117].

Para determinar el calor específico de la fase gaseosa en el lecho de biomasa - $c_{p,g}$ se consideran las especies CO, CO₂ y producto líquido en estado gaseoso como una mezcla de gases ideales y se determina con la Ecuación 7-11.

Tabla 7-7. Propiedades termodinámicas de gases de retorta.

Parámetro	Valor	Unidades
ρ_g	1,02	kg/m ³
c_{p_g}	1012	J/kgK
λ_g	0,024	W/mK

El calor específico de la mezcla de gases CO y CO₂ se determina con la Ecuación 7-11, de los productos líquidos en estado gaseoso con correlación experimental de la Ecuación 7-12. Para ambas ecuaciones se utilizan los coeficientes de la Tabla 7-4 (datos tomados de García [112]).

$$c_{p,g} = \sum_{i=1}^3 w_i c_{p,g,i} \quad (7-11)$$

$$c_{p,g,i} = a + bT^g + c(T^g)^2 + d(T^g)^3 \quad (7-12)$$

Tabla 7-8. Coeficientes para determinar calor específico de gases en lecho. N.D. = rango no especificado [112].

Especie	a	b	c	d	Rango (K)
CO	28,16	$1,675 \times 10^{-3}$	$5,372 \times 10^{-6}$	$-2,222 \times 10^{-9}$	273-1800
CO ₂	22,26	$5,981 \times 10^{-2}$	$-3,501 \times 10^{-5}$	$7,469 \times 10^{-9}$	273-1800

Para el secado de la biomasa se utiliza un modelo semi-empírico para el secado de aserrín de álamo reportados por Chen et al. [116]. Para este modelo de secado se modifica la Ecuación 7-4 de balance de masa de la fase gaseosa considerando la variación temporal del agua en el lecho $-\frac{\partial M_{ad}}{\partial t}$ en función de la difusión efectiva del agua $-D_{eff,H_2O}$ (de acuerdo a la Ecuación 7-13).

$$\frac{\partial M_{ad}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eff,H_2O} \frac{\partial M_{ad}}{\partial z} \right) \quad (7-13)$$

El modelo propuesto por Chen et al. [116] considera que el agua evaporada en el lecho es transportada hasta la zona de “gases”, de la retorta a través de un proceso de convección como el definido en la Ecuación 7-14.

$$-D_{eff,H_2O} \frac{\partial M_{ad}}{\partial z} = \frac{h_c D_{H_2O-Aire}}{\lambda_{sol}} (M_{ad} - M_{ad,\infty}) \quad (7-14)$$

Para simplificar el modelo se utiliza una difusión efectiva de agua presente en la biomasa D_{eff,H_2O} con una ecuación de Arrhenius como la presentada en la Ecuación 7-14. Los coeficientes reportados por Chen et al. [116] son $D_{0,H_2O} = 7,89 \times 10^{-8} m^2/s$ y $E_{A,H_2O} = 12,3 kJ/mol$.

$$D_{eff,H_2O} = D_{0,H_2O} \exp\left(-\frac{E_{A,H_2O}}{RT}\right) \quad (7-15)$$

Para la difusión de agua presente en aire $D_{H_2O-Aire}$ de la Ecuación 7-12 se utiliza la correlación en función de la temperatura presentada por Cengel [117] acorde con la Ecuación 7-16.

$$D_{H_2O-Aire} = 1,87 \times 10^{-1} \frac{T^{2,072}}{P} \quad (7-16)$$

7.3. Solución del modelo matemático

Las ecuaciones diferenciales presentadas en el anterior numeral se discretizan mediante el método de diferencias finitas centradas - CDS de primer orden. Para las derivadas temporales de las ecuaciones diferenciales (términos de acumulación) se utiliza un esquema de diferenciación “Euler implícito”.

7.3.1. Mallado de retorta y lecho

Las mallas utilizadas en los modelos son mallas estructuradas y uniformes y dependiendo de la localización de cada nodo (tipo de material y condiciones de frontera) se formula una ecuación de balance de masa y de energía.

En la Figura 7-4 se presenta la malla utilizada para la transferencia de calor de 572 elementos ($dr = 5$ mm y $dz = 1,25$ mm). La discretización temporal se realiza con un paso de tiempo uniforme $dt = 15$ s.

En el proceso de discretización de las regiones de simulación se identifican diferentes tipos de nodos los cuales son numerados en la Figura 7-5. Para el modelo se considera un total de 17 tipos de nodos incluyendo nodos internos, nodos en contacto con condiciones de fronteras, nodos de interface “Lecho - Libre”, “Aluminio - Lecho”, “Libre - Aluminio”.

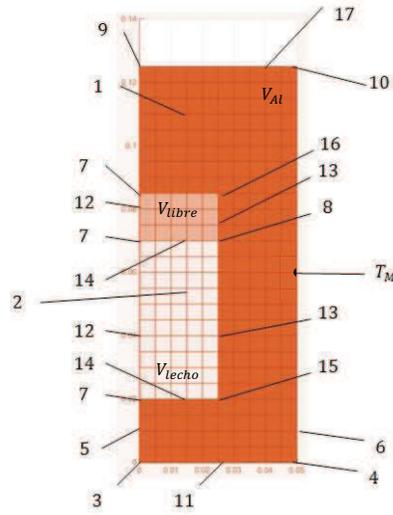


Figura 7-4. Esquema de malla implementada en modelo para balance de energía y masa.

7.3.2. Esquema de solución del modelo

La discretización presentada anteriormente genera un sistema de ecuaciones para cada nodo en la retorta. Este sistema de ecuaciones es organizado en un sistema matricial. Tanto la generación de la malla, como el cálculo de las propiedades y la solución del sistema de ecuaciones se desarrolla en Matlab. El programa está diseñado bajo la estructura mostrada en la Figura 7-5.

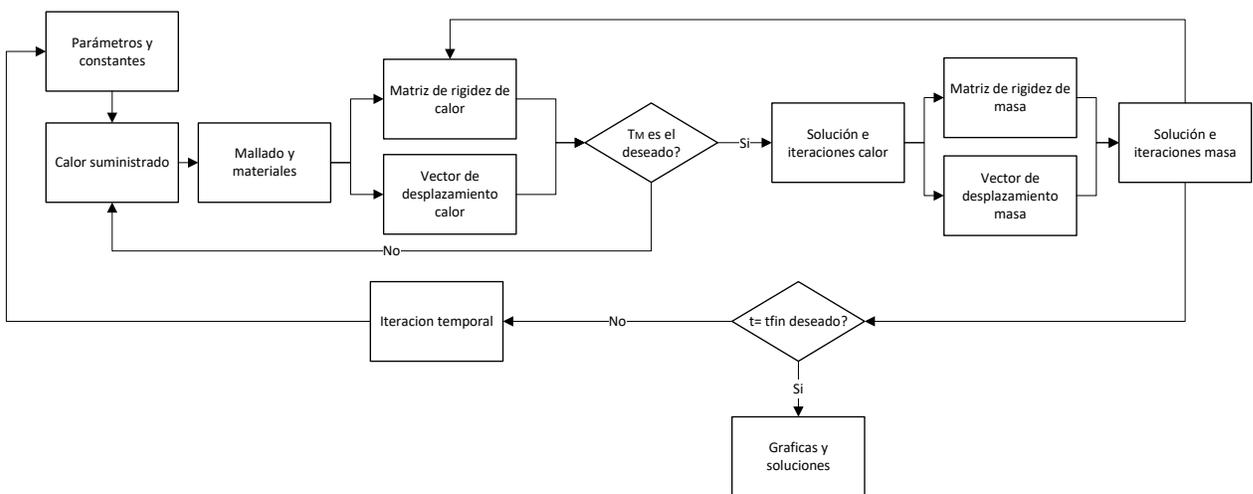


Figura 7-5. Diagrama de flujo resumido de programa computacional.

Debido a que el calor requerido para calentar el sistema \dot{q} es una variable desconocida en cada instante de tiempo, es necesario realizar un cálculo iterativo para determinar dicho valor. Para ello se utiliza el método de bisección: el método de bisección consiste en dividir un intervalo de calor \dot{q} en 2 subintervalos de igual magnitud, reteniendo el subintervalo en donde cambia de signo la diferencia de temperatura T_M respecto al setpoint.

El sistema soluciona la distribución de temperaturas con un calor conocido inicial \dot{q}_0 . Si el valor \dot{q}_0 no es suficiente para que la temperatura del nodo M llegue al valor temporal requerido, el sistema modifica \dot{q}_0 a \dot{q}_1 generando un aumento en la temperatura del nodo M (iteración convergente realizada hasta obtener una temperatura del nodo M con un error menor al 0,05 %).

Las temperaturas de la fase sólida y gaseosa se solucionan de manera simultánea para cada instante de tiempo, la distribución de temperaturas en la retorta se determina de forma implícita. Posteriormente se calcula de manera explícita las concentraciones de la biomasa, gases y humedad en el lecho. El sistema genera las iteraciones necesarias hasta el valor de tiempo especificado t_{fin} (valor similar a t_{fin} de las pruebas de torrefacción en retorta). En cada instante de tiempo se determina el rendimiento másico medio del producto sólido y gaseoso $-Y_{M,t}^-$ acorde con la Ecuación 7-31.

En las siguientes secciones se presentan los perfiles de temperatura y de concentración de especies en el lecho obtenidos a partir de la solución del presente modelo matemático. El eje z se localiza dentro del lecho de biomasa y la retorta de tal forma que $z_{retorta} = z - 25$ mm. La localización de los termopares TP, TCe y TCeB en la simulación corresponden a $(r = 20$ mm, $z = 45$ mm), $(r = 0$ mm, $z = 45$ mm) y $(r = 0$ mm, $z = 0$ mm) respectivamente.

7.4. Resultados del modelo

En la Figura 7-6 se presenta la variación temporal de la potencia suministrada por las resistencias eléctricas \dot{Q}_{in} para la simulación del experimento T250-30-10-RE. En esta figura se observan variaciones en la energía \dot{Q}_{in} durante de la prueba, debidas principalmente a los cambios de temperatura del termopar T_M .

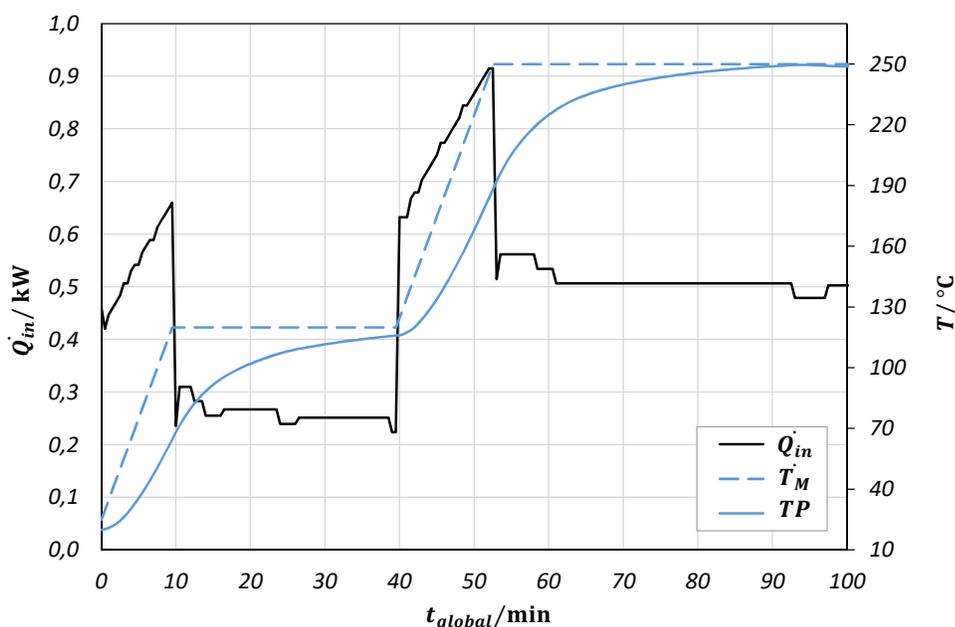


Figura 7-6. Variación en el tiempo de la potencia suministrada por las resistencias eléctricas para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min. Valor de $\dot{Q}_{in} = \dot{q}A_{res}$ con área de transferencia de calor de resistencias A_{res} igual a 78,5 cm². T_M es la temperatura en el nodo M, TP es la temperatura en el termopar pared.

En los intervalos de tiempo en los que T_M aumenta se observa un incremento en la demanda de energía del sistema. En los intervalos de tiempo en los que T_M es constante se registra un suministro de energía ligeramente constante y diferente de 0 kW (ya que el sistema de calentamiento debe suministrar energía para mantener dicha temperatura).

En los instantes en que el programa de calentamiento cambia a condiciones de T_M constante (cambio instantáneo en $t_{global} = 10$ min y 54 min) se reduce súbitamente la demanda de energía hasta un valor de \dot{Q}_{in} que garantiza condiciones isotérmicas. Cuando inicia el calentamiento intermedio (cambio instantáneo en $t_{global} = 40$ min) también se observan un salto en \dot{Q}_{in} , debido al aumento en la demanda térmica del sistema para garantizar la tasa de calentamiento.

Los valores de potencia \dot{Q}_{in} registrados en la Figura 7-8 son similares a las potencias eléctricas nominales utilizadas en el montaje físico (550 W y 1200 W para las resistencias lateral e inferior respectivamente). Esta observación indica que las pérdidas de calor del montaje físico son mínimas.

En la Figura 7-7 se presentan los perfiles de temperatura en toda la retorta (lecho, aluminio y gases) en el instante $t_{prueba} = 70$ min para la torrefacción tusa y fibra (simulando los experimentos T250-30-10-RE y F250-30-10-RE con un tiempo de residencia de 30 min). Las variaciones de temperatura observados en sentido axial son mayores a los observados en sentido radial (tanto para la tusa como para la fibra).

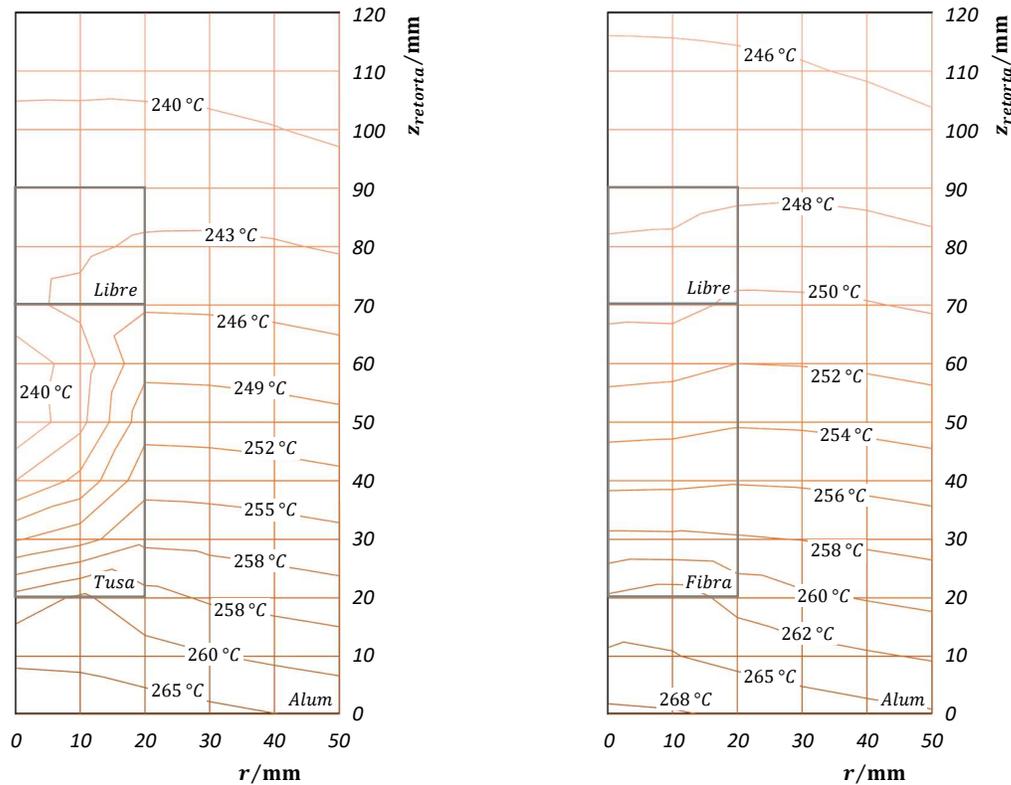


Figura 7-7. Valores de temperatura de sólido en la retorta para torrefacción a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min en tiempo final $t_{prueba} = 70$ min : izquierda tusa, derecha fibra.

La temperatura de la retorta tiende a disminuir al alejarse de la base y en menor proporción al alejarse de las paredes laterales. La mayor diferencia de temperatura en la retorta es de 25 °C para la tusa entre los puntos base ($r = 0$ mm, $z_{retorta} = 0$ mm) y superficie superior ($r = 0$ mm, $z_{retorta} = 120$ mm) de la retorta.

La zona donde se observa una mayor variación espacial de temperatura corresponde al lecho de biomasa, seguido de la pared de aluminio y en menor proporción los gases. La zona más fría de toda la retorta se registra dentro del lecho de biomasa para la tusa (temperatura cercana al termopar TCe) y en la superficie superior de la retorta para la fibra.

Las variaciones de temperatura observadas para la tusa son mayores a las presentadas para la fibra. Este comportamiento es validado experimentalmente durante las pruebas en retorta (en el numeral 5.4) y es ocasionado por las diferentes propiedades termodinámicas registradas para la tusa y la fibra (ρ_{sol} , $c_{p,sol}$ y λ_{sol}) registradas en la Tabla 7-6. La tusa presenta una menor densidad a granel que la tusa y también se evidencia una menor conductividad térmica para esta biomasa.

En la Figura 7-8 se presenta la variación de la humedad en el lecho de biomasa en el tiempo para la tusa durante toda la prueba de torrefacción (simulando el experimento T250-30-10-RE) para los nodos ubicados en $r = 0$ mm y las alturas: base ($z = 0$ mm), en el centro ($z = 25$ mm) y en la superficie superior del lecho de biomasa ($z = 50$ mm). Al aumentar la temperatura del proceso disminuye la cantidad de humedad presente en la biomasa.

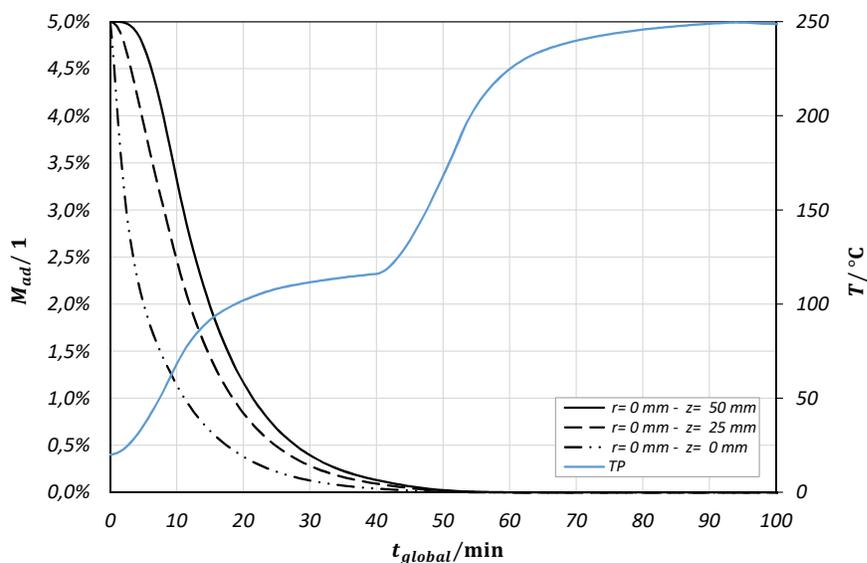


Figura 7-8. Variación en el tiempo de la humedad en el lecho de biomasa para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min.

Se define un valor inicial de humedad igual al 5 % para simular las condiciones experimentales (descritas en el numeral 4.1). La zona que pierde humedad con mayor rapidez es la localizada en la base ($z = 0$ mm). En $z = 50$ mm se presenta una menor tasa de pérdida de humedad debido a que toda la humedad evaporada debe atravesar la superficie superior del lecho y en esta región se registra una menor temperatura (según la Figura 7-7).

En la Figura 7-9 se presenta la variación en el tiempo de la temperatura de la fase sólida T_s y gaseosa T_g del lecho de biomasa para la torrefacción tusa (simulando el experimento T250-30-10-RE) para el nodo TP (localización acorde con la Figura 7-1). Durante toda la torrefacción se observa que la fase gaseosa se encuentra ligeramente más caliente que la fase sólida en el lecho ($T_g > T_s$).

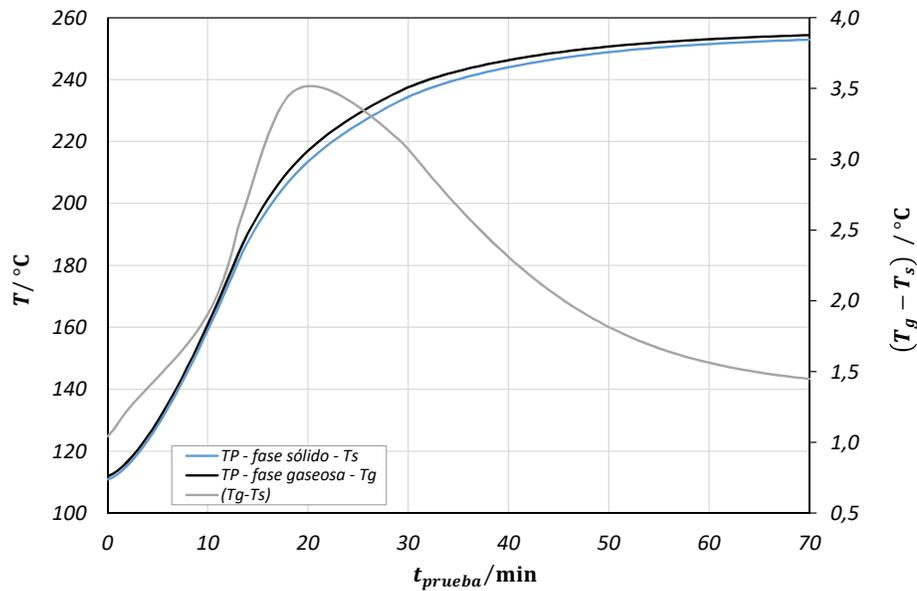


Figura 7-9. Variación en el tiempo de temperatura de fase sólida T_s y gaseosa T_g para nodo TP (coordenadas $r = 20mm$, $z = 45mm$) durante torrefacción de tusa a $250\text{ }^\circ C$ y tasa de calentamiento de 10 K/min .

La diferencia de temperatura máxima entre las fases se registra en la zona de aumento de temperatura ($t_{prueba} = 20\text{ min}$) con una magnitud de $3,6\text{ }^\circ C$. Esta diferencia tiende a disminuir en la zona de sostenimiento de temperatura con un valor mínimo de $1,4\text{ }^\circ C$. Durante la etapa de secado se observa una diferencia máxima $T_g - T_s$ cercana a $1,2\text{ }^\circ C$, debida principalmente a la evaporación del agua. Las variaciones espaciales de $T_g - T_s$ no son significativas y se registra una diferencia máxima en la base del lecho con un valor de $4,3\text{ }^\circ C$.

Tanto las diferencias de temperatura entre fases ($T_g - T_s$) como la baja influencia de la transferencia de masa por convección permiten considerar que para futuras simulaciones un modelo cuasi-homogéneo sin comprometer considerablemente la precisión de los resultados numéricos.

7.4.1. Variaciones de temperatura en el lecho

En la Figura 7-10 se presenta la variación con el tiempo de la temperatura en el lecho de biomasa durante la torrefacción de tusa y fibra (simulando los experimentos T250-30-10-RE y F250-30-10RE) para los termopares TC, TP, TCe y TCeB, comparadas con los perfiles experimentales. Durante la zona de aumento de temperatura, los perfiles de temperatura TP y TCeB son mayores en el modelo que los experimentales (con una diferencia máxima de 8 °C entre perfiles). El perfil simulado de calentamiento del termopar TCe es ligeramente menor al experimental (para ambas materias primas).

En la zona de aumento de temperatura se observa que la temperatura TP es mayor a TCeB y TCe. Las temperaturas TCeB y TP son iguales en el modelo en instante $t_{prueba} = 25$ min mientras que en los experimentos son iguales a $t_{prueba} = 22$ min. Posterior a este instante, la temperatura de TCeB es mayor a TP tanto en el modelo como en los resultados experimentales. La diferencia de temperatura entre TP y TCeB al finalizar la torrefacción es 5 °C mayor en los experimentos que en los resultados numéricos.

El modelo permite predecir los perfiles de temperatura en el lecho de biomasa con un error inferior al 5 % (error cercano a la variación estadística entre replicas). El error relativo promedio observado entre los perfiles de temperatura modelados y los experimentales es cercano al 2,39 % para la tusa y 1,36 % para la fibra (respecto a los experimentos T250-30-10-RE y F250-30-10-RE). La señal de temperatura TCeB registra el mayor error para ambas materias primas.

7.4.2. Variaciones de rendimiento másico de productos

En las Figuras 7-11 y 7-12 se presenta la variación temporal del rendimiento másico del producto sólido $Y_{M,daf}$ y gaseoso $w_{daf,gas}$ en el lecho durante la torrefacción de tusa y fibra (simulando los experimentos T250-30-10-RE y F250-30-10RE) a diferentes posiciones del lecho (r, z) además de los valores medios efectivos del lecho (calculados acorde con la Ecuación 7-10).

En todos los perfiles $Y_{M,daf}$ se observa que el aumento en la temperatura durante el proceso ocasiona una reducción en el rendimiento másico del sólido. El aumento de la temperatura durante el proceso también ocasiona una mayor generación de gases $w_{daf,gas}$ (acorde con el comportamiento experimental). Las menores tasas de pérdida de material sólido y mayores tasa de producción de gases se presentan cerca del centro del lecho ($r = 0$ mm, $z = 25$ mm) para ambas materias primas.

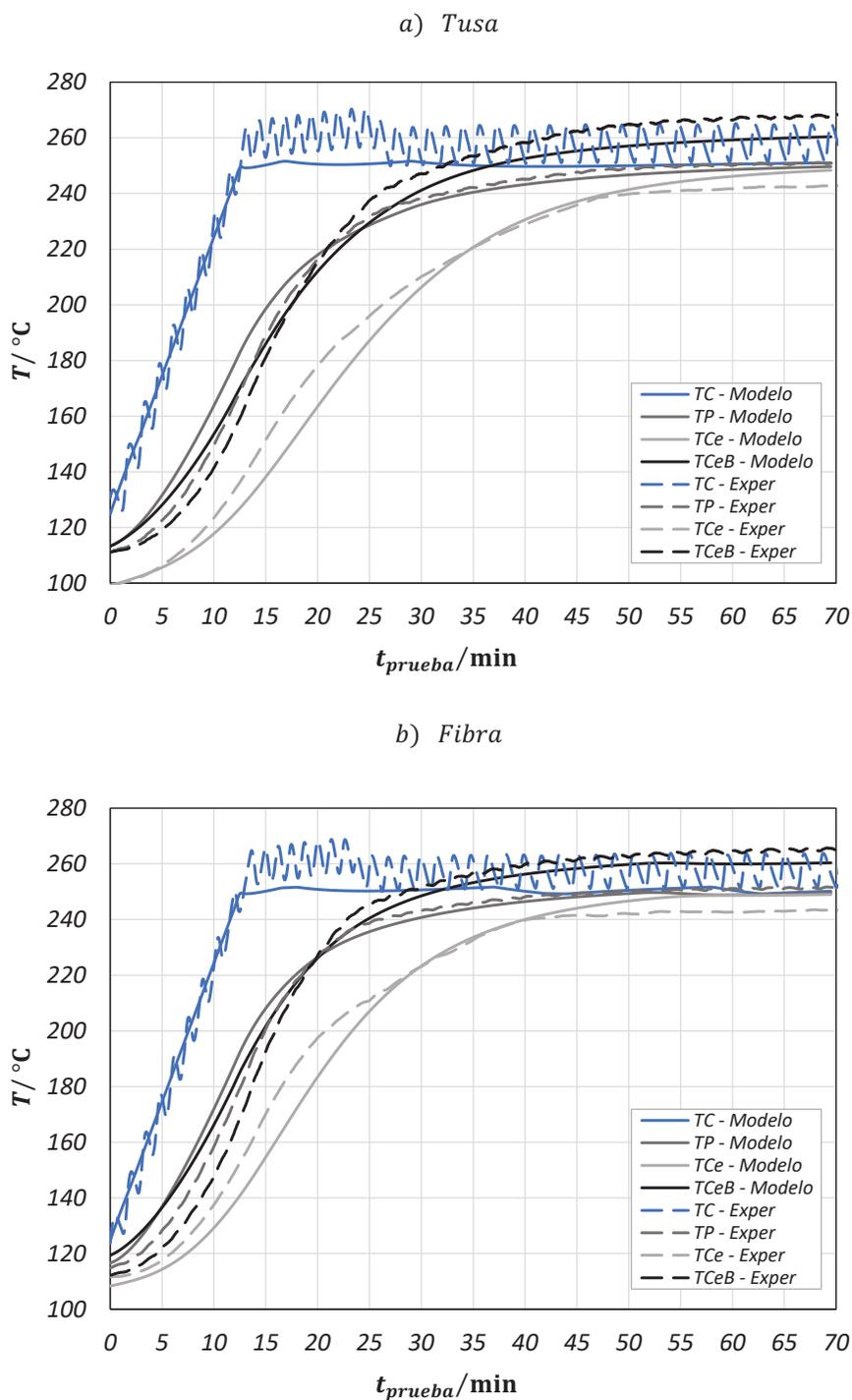


Figura 7-10. Variaciones de temperatura de sólido en la retorta en el tiempo y el espacio para torrefacción a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: a) tusa, b) fibra.

Las diferencias máximas de rendimiento másico $Y_{M,daf}$ en el lecho se observan entre la base y el centro en el instante $t_{prueba} = 30$ min, con un valor cercano a $20\%g/g_{BM,daf}$ para ambas materias primas. Las diferencias máximas observadas entre los perfiles de $w_{daf,gas}$ se dan entre la base y el centro del lecho en el instante $t_{prueba} = 40$ min con un valor cercano a $3,5\%g/g_{BM,daf}$ para ambas materias primas.

En las Figuras 7-13 y 7-14 se presentan las variaciones de rendimiento másico del producto sólido $Y_{M,daf}$ y gaseoso $w_{daf,gas}$ en el lecho de biomasa para el instante $t_{prueba} = 70$ min durante la torrefacción de tusa y fibra (simulando los experimentos T250-30-10-RE y F250-30-10-RE).

El comportamiento del rendimiento másico del producto sólido $Y_{M,daf}$ y gaseoso $w_{daf,gas}$ en el lecho de biomasa es análogo a las variaciones de temperatura registrados en la Figura 7-10. Las variaciones de concentración observados en sentido axial son mayores a los observados en sentido radial (tanto para la tusa como para la fibra). El rendimiento másico del producto sólido $Y_{M,daf}$ tiende a disminuir al alejarse de la base y en menor proporción al alejarse de las paredes laterales (efecto opuesto para el producto gaseoso).

La zona con menor reactividad de todo el lecho de biomasa se registra cerca los termopares TCe para ambas materias primas ($r = 0$ mm, $z = 45$ mm). La mayor diferencia de $Y_{M,daf}$ en el lecho es del $15\%g/g_{BM,daf}$ para la tusa entre los puntos base ($r = 0$ mm, $z = 0$ mm) y TCe ($r = 0$ mm, $z = 45$ mm). La mayor diferencia de $Y_{M,daf}$ en el lecho de fibra es cercana a $8\%g/g_{BM,daf}$.

El modelo matemático se evalúa para simular las condiciones de torrefacción de tusa y fibra en todos los experimentos de torrefacción en retorta donde varía la temperatura de torrefacción (220 °C, 250 °C y 270 °C durante 30 min con tasa de calentamiento de 10 K/min). Los resultados del rendimiento másico medio - $\bar{Y}_{M,daf}$ de cada producto (acorde con la Ecuación 7-10) se comparan con los resultados experimentales en la Tabla 7-9.

El error relativo promedio de $Y_{M,daf}$ entre los resultados numéricos y los experimentales es cercano a $3,12\%$ para la tusa y $2,50\%$ para la fibra. La precisión del modelo para determinar $Y_{M,daf}$ es cercana a $2,5\%g/g_{BM,daf}$. En todos los tratamientos realizados se observa que el modelo numérico registra menores valores de $Y_{M,daf}$ a los obtenidos experimentalmente. Esta diferencia se acentúa para la modelación de torrefacción de tusa (donde los gradientes de temperatura también son mayores).

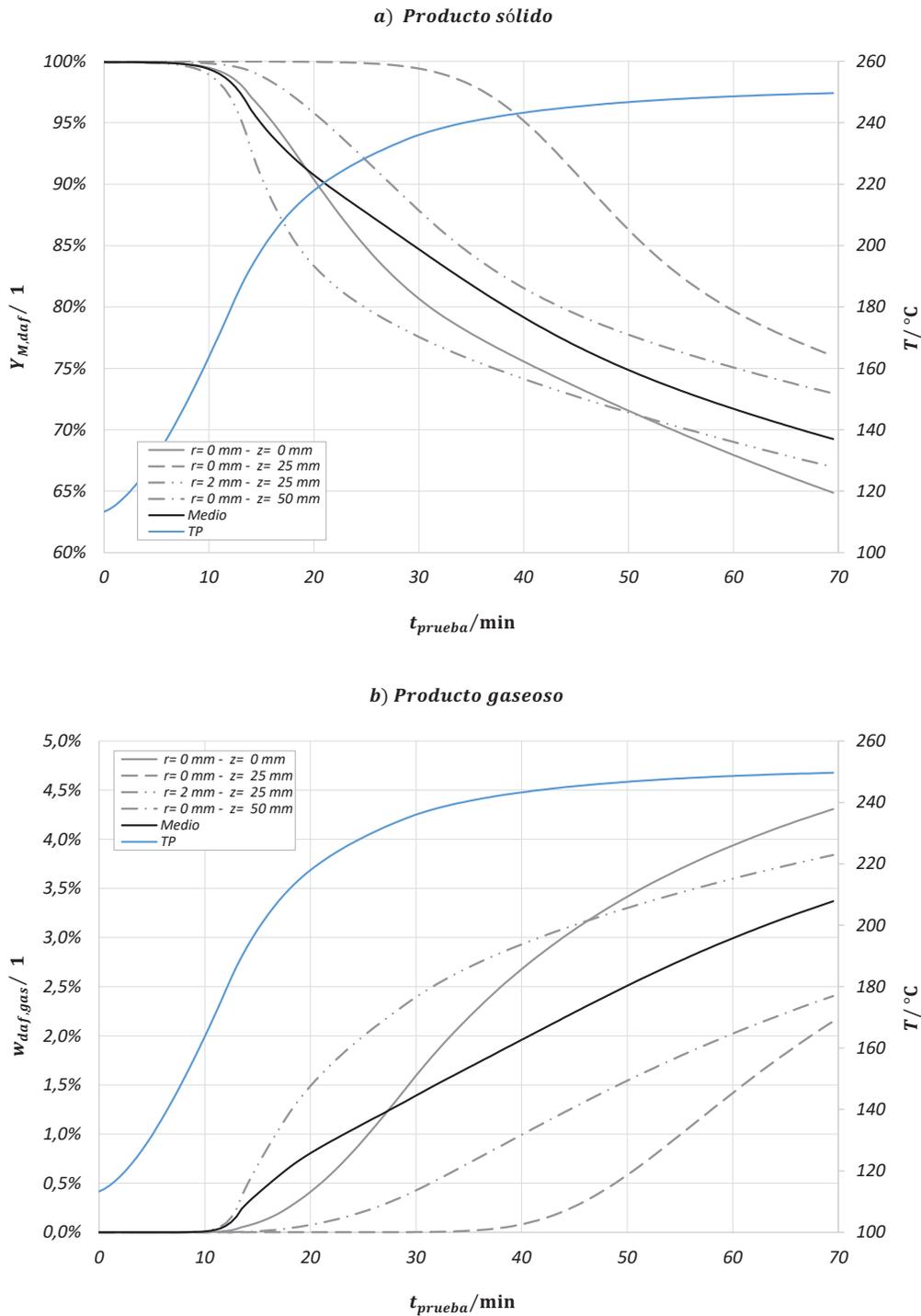


Figura 7-11. Variaciones de rendimiento másico de producto sólido y de gases de torrefacción en el lecho de biomasa respecto al tiempo y el espacio para torrefacción de tusa a 250°C y tasa de calentamiento de 10 K/min : a) producto sólido, b) producto gaseoso.

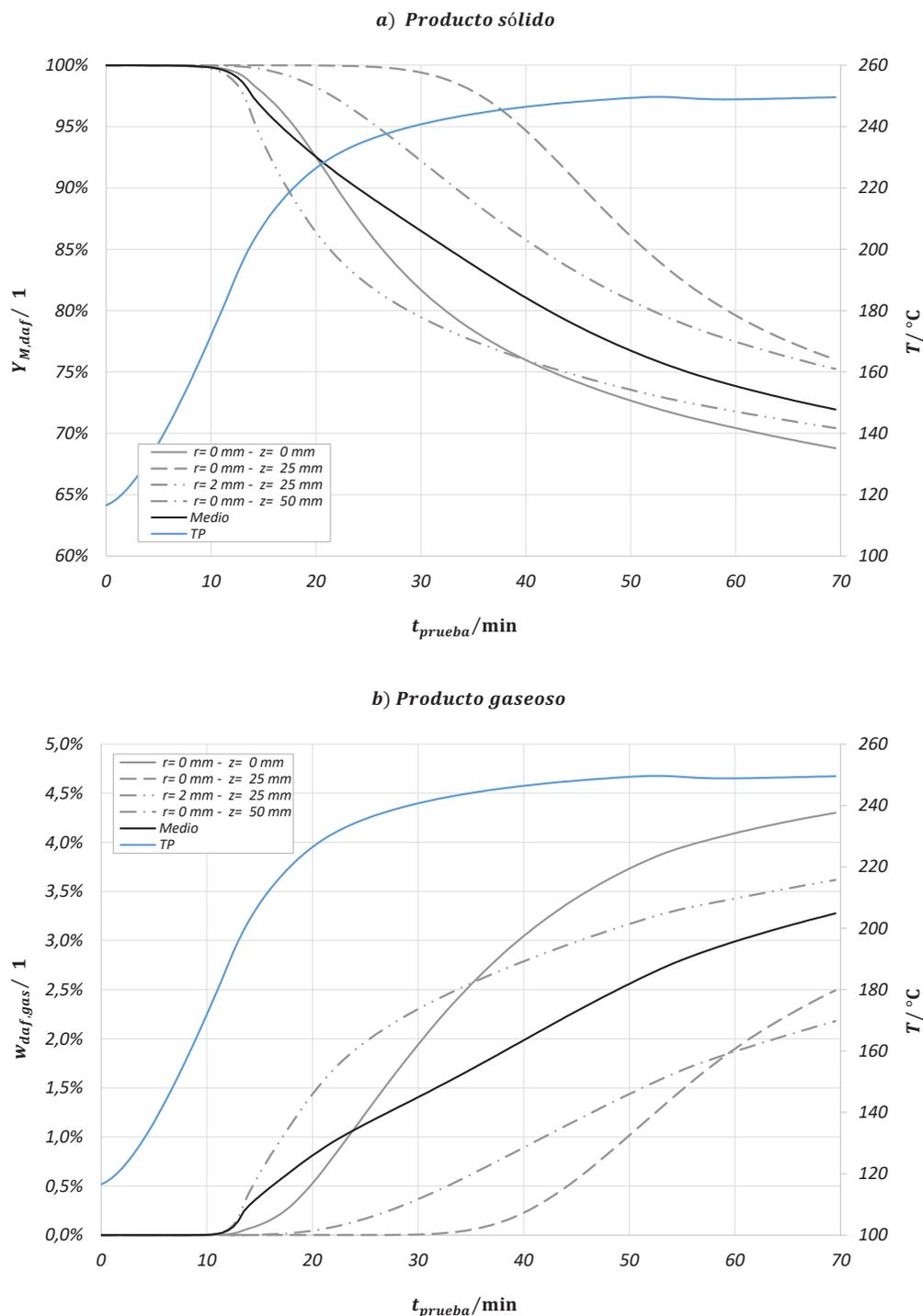


Figura 7-12. Variaciones de rendimiento másico de producto sólido y de gases de torrefacción en el lecho de biomasa respecto al tiempo y el espacio para torrefacción de fibra a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: a) producto sólido, b) producto gaseoso.

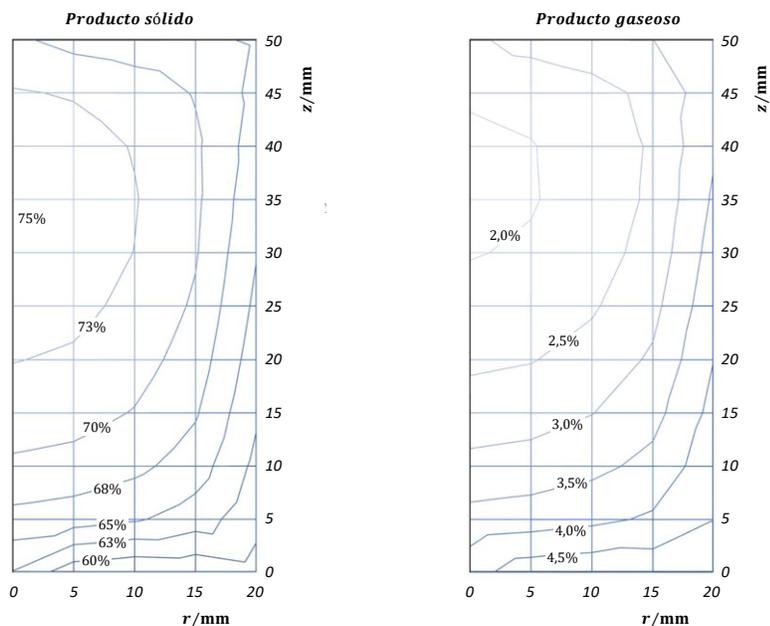


Figura 7-13. Variación de rendimiento másico de producto sólido y gaseoso en el lecho de biomasa para torrefacción de tusa a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: izquierda producto sólido, derecha generación de gases para la tusa.

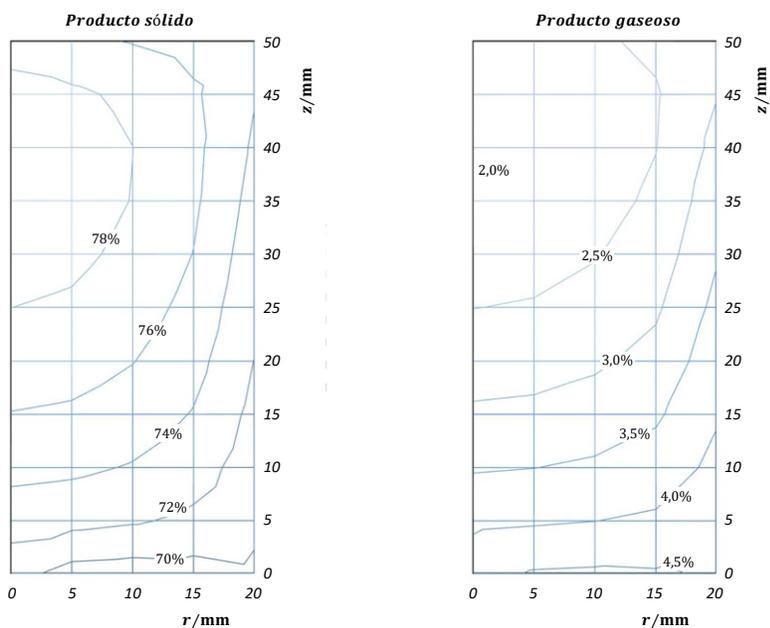


Figura 7-14. Variación de rendimiento másico de producto sólido y gaseoso en el lecho de biomasa para torrefacción de fibra a 250 °C y tasa de calentamiento de 10 K/min: izquierda producto sólido, derecha generación de gases para la tusa.

El error relativo promedio de $w_{daf,gas}$ entre los resultados numéricos y los experimentales es cercano al 32,9 % para la tusa y 31,8 % para la fibra. El rendimiento másico del producto gaseoso $w_{daf,gas}$ calculado es menor al obtenido experimentalmente en todos los tratamientos. Aunque estos errores relativos sean elevados, es posible predecir el producto gaseoso $Y_{M,daf}$ con una precisión es cercana a 0,4 %g/g_{BM,daf}.

Tabla 7-9. Comparación de resultados experimentales en retorta (-RE) y modelados con simulación (-Modelo) para rendimiento másico del producto sólido, líquido y gaseoso. * Producto líquido calculado por diferencia.

Biomasa	Tratamiento	Rendimiento másico - daf		
		Sólido	Líquido*	Gas
		g/g BM	g/g BM	g/g BM
Tusa	T220-30-10-Modelo	83,27%	16,11%	0,62%
	T220-30-10-RE	86,42%	12,67%	1,21%
	T250-30-10-Modelo	72,73%	23,93%	3,33%
	T250-30-10-RE	74,80%	21,23%	3,97%
	T270-30-10-Modelo	59,77%	34,90%	5,33%
	T270-30-10-RE	61,60%	30,32%	8,08%
Fibra	F220-30-10-Modelo	89,40%	10,27%	0,34%
	F220-30-10-RE	88,10%	11,16%	0,74%
	F250-30-10-Modelo	74,04%	22,69%	3,27%
	F250-30-10-RE	76,37%	20,58%	3,05%
	F270-30-10-Modelo	67,18%	27,97%	4,85%
	F270-30-10-RE	68,84%	25,33%	5,84%

El rendimiento másico del producto líquido $w_{daf,liq}$ calculado es mayor al obtenido experimentalmente en todos los tratamientos, debido a que esta especie es determinada por diferencia. La precisión para esta especie oscila entre 2,32 % y 1,14 %g/g_{BM,daf} durante la torrefacción de tusa y la fibra respectivamente (hasta 270 °C con 10 K/min).

Los resultados presentados en el modelo indican que es posible observar una variabilidad de $Y_{M,daf}$ en el lecho cercana al 10,1 % para la tusa y 8,9 % para la fibra (durante la torrefacción en retorta a 250 °C considerando un promedio ponderado).

Para futura experimentación en montajes como la retorta se recomienda utilizar mecanismos (aletas, mezcladores, flujo de gases calientes) que garanticen una mayor homogeneidad en la temperatura del lecho y reduzcan la variabilidad en el rendimiento másico de los productos. Estas mejoras deben enfocarse a reducir los gradientes de temperatura en sentido axial, ya que los gradientes de temperatura y concentración en sentido radial son menores (para las condiciones de calentamiento del montaje utilizado).

Una conclusión importante sobre el modelo matemático desarrollado y en general sobre la experimentación en la retorta, corresponde a la magnitud de las variaciones observadas en la temperatura y el rendimiento másico de los productos. Si bien este equipo corresponde con una escala laboratorio, se espera encontrar gradientes de temperatura mas acentuados para equipos de torrefaccion a escala piloto o industrial. Es fundamental considerar estos fenómenos de transferencia de calor y de masa para futuros labores de diseño y desarrollo de la tecnología.

8. Perspectivas

Si bien la información obtenidos en la investigación presentan resultados innovadores y de alto impacto (tanto para el proceso de torrefacción, como para el aprovechamiento energético de los residuos del sector palmicultor), también existe una gran variedad de nuevas preguntas y retos a resolver. En las siguientes secciones se discuten algunas de las limitaciones y retos encontrados durante la investigación, para los cuales es fundamental formular futuros estudios (con el ánimo de tener una respuesta concluyente sobre la implementación de esta tecnología en el sector colombiano).

Una perspectiva transversal a toda la investigación corresponde al uso y aprovechamiento de la información experimental reportada en el presente estudio. Con la información presentada es posible consolidar el diseño detallado de reactores de torrefacción a escala industrial, aprovechando tanto la caracterización fisicoquímica de los productos, el modelo cinético de torrefacción, y el modelo numérico de la retorta implementado.

Basado en el balance de masa y energía reportado para el estudio, es posible estimar un tamaño de planta de torrefacción cercana a 1,2 t/h de material torrefacto con una disponibilidad energética de 26.4 GJ/h para una planta extractora de aceite colombiana tipo (con una capacidad media de 30 t/h de RRF de acuerdo a Fedepalma [3]). Debido a que este análisis requiere de la integración de variables económicas y ambientales que esta fuera del alcance de la investigación, es necesario ampliar esta información en estudios futuros.

Visión estratégica de la investigación:

La metodología experimental empleada en la presente investigación permite evaluar una gran variedad de parámetros y características de los productos de torrefacción. Sin embargo este enfoque está limitado a condiciones de torrefacción a escala laboratorio, dejando fuera del alcance del proyecto variables técnicas, económicas, ambientales y sociales (que requieren de una valoración para su implementación en el sector palmicultor colombiano).

Una incógnita que esta fuera del alcance de esta investigación es el comportamiento de la torrefacción en equipos de mayor escala (piloto o industrial) o las características de los productos. Si bien la información reportada en este estudio genera herramientas técnicas para

el diseño de sistemas a mayor escala, estas también deben considerarse como un punto de partida para una labor de experimentación extensa con diferentes tecnologías y magnitudes de procesamiento.

La investigación tampoco busca responde aspectos económicos o ambientales de la torrefacción de palma africana para el sector palmicultor colombiano. Es fundamental desarrollar diferentes estudios de factibilidad técnico-económica que permitan identificar las tecnologías y herramientas más adecuadas para implementar esta tecnología en el país, teniendo en cuenta las necesidades del sector, garantizando su prevalencia económica y generando efectos ambientalmente positivos.

Si bien la mayoría de los interrogantes planteados en el presente trabajo son principalmente tecnológicos, es fundamental entender que esta tecnología también puede tener un impacto ambiental y social en el país. Se recomienda tener en cuenta en los estudios de factibilidad este enfoque, con el fin de integrar la tecnología de torrefacción en el sector palmicultor no solo a nivel técnico-económico, sino ambiental y social.

Propiedades fisicoquímicas a caracterizar en la torrefacción de tusa y fibra:

Durante la experimentación se reporta gran parte de las propiedades fisicoquímicas de los productos sólido, líquido y gases, enfocadas principalmente a la caracterización como combustibles. Si bien estas características permiten generar conceptos técnicos sobre el aprovechamiento de los productos como combustibles, la información sobre cómo se pueden comportar estos productos durante la combustión o en otros procesos (como la peletización, molienda o secado) es limitada.

Debido a que la combustión de sólidos es una reacción compleja y altamente dependiente de la tecnología utilizada, es necesario realizar estudios futuros sobre el comportamiento del material sólido torrefacto en combustión directa (efecto de tamaño de partícula, eficiencias de combustión y parámetros de combustión como relaciones aire combustible). Para dichos estudios se recomienda tener en cuenta tanto parámetros técnicos de la combustión de material torrefacto como el efecto de la ceniza en el diseño de los sistemas de transformación energética.

En la caracterización de cenizas de tusa y fibra se registra un alto contenido de potasio y magnesio, compuestos que pueden ocasionar problemas de aglomeración en equipos de combustión convencionales debido a que la temperatura de deformación inicial de las cenizas es cercana a 836 °C para la tusa y 964 °C para la fibra. Estas propiedades deben entenderse no como restricciones para utilizar tusa y fibra en combustión, sino como parámetros de diseño

en estos sistemas.

La posible combustión de los productos líquido y gaseoso generados durante la torrefacción tampoco es evaluada en detalle en el presente estudio. Durante la experimentación se identifica un potencial energético de aprovechamiento de estos subproductos en combustión. Sin embargo, es necesario realizar un estudio detallado sobre la combustión de estos compuestos identificando tanto las tecnologías de combustión como los parámetros de transformación energética.

El producto líquido presenta características fisicoquímicas que pueden ser favorables para su aprovechamiento en procesos diferentes a la combustión (especialmente en el sector farmacéutico o químico) [10]. Ya que el presente estudio no explora el aprovechamiento de este subproducto en detalle, se recomienda realizar investigaciones técnico-económicas sobre este tema (este subproducto puede generar un impacto ambiental negativo si es dispuesto de forma inadecuada).

Otro estudio adicional que puede desarrollarse es la evaluación del comportamiento de las materias primas o el material torrefacto en procesos periféricos como molienda o secado. Si bien el sector palmicultor cuenta con una amplia experiencia en estos campos, es necesario validar experimentalmente el efecto que puede tener la integración de la torrefacción en una planta de extracción de aceite colombiana. Del presente estudio se prevé la posible alta demanda energética que puede presentarse en la transformación de tusa, debido a su alto contenido de humedad y a su presentación en campo (material altamente fibrosa y rígido que puede generar problemas técnicos en la molienda).

Finalmente, se recomienda en futuras investigaciones evaluar experimentalmente el efecto de la torrefacción en la resistencia biológica del material torrefacto. La evaluación de esta propiedad tiene principal relevancia a nivel industrial (en el almacenamiento y transporte de este producto). En estos estudios se puede evaluar la formación de hongos o volatilización de gases del material torrefacto durante su almacenamiento, con el fin de identificar el método de almacenamiento más adecuado (mediante lonas, a cielo abierto o con cubierta).

9. Conclusiones y recomendaciones

9.1. Conclusiones

El presente estudio logra evaluar de forma detallada el comportamiento de la torrefacción de tusa y de fibra de especies colombianas de palma de aceite (*Elaeis Guineensis*) a escala laboratorio. En esta investigación se logra responder a una gran variedad de preguntas del proceso de torrefacción: distribución de productos en función de los parámetros del proceso; características fisicoquímicas de las materias primas y de los productos de torrefacción; evaluación de la cinética de reacción de la torrefacción para el material sólido torrefacto y los gases; además de la evaluación numérica de los efectos de transferencia de masa y de calor durante la torrefacción (en un reactor de lecho fijo como la retorta).

Conclusiones generales de la investigación:

Durante la investigación se logra concluir que la tusa y la fibra de variedades colombianas de palma de aceite son aptas para ser transformadas en un proceso de torrefacción dentro de los parámetros operativos evaluados (entre 220 °C a 270 °C, con tiempos de residencia entre 0 min y 60 min; y con tasas de calentamiento entre 5 K/min y 15 K/min).

El producto sólido torrefacto generado presenta un poder calorífico superior entre 21,08 MJ/kg y 24,06 MJ/kg con un valor máximo para la tusa torrefacta a 270 °C con tiempo de residencia de 30 min y tasa de calentamiento de 10 K/min. El rendimiento másico del producto sólido oscila entre el 64 % y 91 % con un valor mínimo para la torrefacción de tusa torrefacta a 270 °C (tiempo de residencia de 30 min y tasa de calentamiento de 10 K/min). El rendimiento energético del producto sólido oscila entre el 74 % y 92 % con un valor mínimo para la torrefacción de tusa torrefacta a 270 °C (tiempo de residencia de 30 min y tasa de calentamiento de 10 K/min).

A partir de los resultados obtenidos durante la experimentación en termobalanza y retorta, se observa que la tusa tiende a ser más reactiva que la fibra durante la torrefacción (especialmente cuando la temperatura de torrefacción es superior a 250 °C). Este comportamiento es debido a la mayor reactividad de la hemicelulosa presente en la tusa, la cual tiende a incre-

menta la velocidad de reacción de esta materia prima con temperaturas superiores a 250 °C (acorde con la caracterización estructural del material torrefacto y la cinética de reacción).

Los montajes experimentales utilizados en la investigación y los diferentes métodos de caracterización de productos permiten observar tendencias claras del proceso. Durante la torrefacción en termobalanza es posible concluir que cerca del 45 % del material sólido reacciona durante la zona de aumento de temperatura. Durante la transición entre la zona de aumento y la zona de mantenimiento de temperatura se registra una caída súbita en la velocidad de reacción del material sólido (cercana a 10 veces la velocidad de reacción máxima).

La comparación de resultados experimentales entre la termobalanza y la retorta permite concluir que se observa el mismo comportamiento en ambos equipos durante la torrefacción. Aunque las variaciones de temperatura en la retorta son apreciables, las diferencias del rendimiento másico de los productos entre montajes son inferiores al 5 % (cercana a la variación estadística entre replicas).

Productos de torrefacción:

Las propiedades fisicoquímicas caracterizadas para la tusa y la fibra virgen indican un alto potencial para ser usadas en torrefacción. Se observan valores similares de poder calorífico superior HHV para la tusa y fibra virgen cercanos a 20 MJ/kg (daf). La fibra presenta un poder calorífico ligeramente mayor al de la tusa.

El contenido de humedad de la tusa virgen es mayor al registrado en la fibra virgen. El contenido de material volátil y ceniza de la tusa y la fibra es cercano al 80 % y al 5 % respectivamente. El contenido de carbono y nitrógeno (daf) de la tusa y la fibra es cercano al 52 % y 1 % respectivamente. La tusa y fibra virgen presentan un alto contenido extractivos, con valores cercanos al 19,5 % (ar). El contenido de celulosa de las materias primas es próximo al 47 % y la tusa reporta el mayor valor. El contenido de hemicelulosa de la tusa y la fibra es cercano al 18 %.

La composición de cenizas de tusa por fluorescencia de rayos X indica un alto contenido de óxidos de potasio, silicio, magnesio, calcio y fósforo. Comparado con la tusa, el contenido de potasio de la fibra es menor y el contenido de silicio es aproximadamente el doble del contenido en la tusa. La temperatura de deformación inicial de la ceniza de tusa y de fibra es respectivamente 840 °C y 960 °C.

Referente a la distribución de productos de torrefacción, el producto sólido presenta una mayor cantidad generada (entre el 74,6 % y 84,1 %). El gas es la especie con menor cantidad generada (entre el 2,1 % y 5,7 %). El producto sólido de torrefacción contiene la mayor cantidad de energía inicial de la biomasa (entre 97 % y 74 %), seguido del producto líquido y en menor proporción el producto gaseoso.

Entre el 81 % y 73 % de la energía del producto líquido es contenida en el ácido acético y el fenol y el poder calorífico de los compuesto orgánicos (libres de humedad y agua de pírolisis) varía entre 2,4 MJ/kg y 17,1 MJ/kg. La entalpia de reacción registrada durante la experimentación indica que las reacciones de torrefacción de tusa y fibra son ligeramente exotérmicas (se registran valores de entalpia de reacción negativos pero muy cercanos a 0 MJ/kg).

Referente a las características del producto sólido, el material volátil es el componente más reactivo durante la torrefacción y el contenido de carbono fijo inicial de la biomasa no varía significativamente durante la torrefacción. El contenido de oxígeno es el elemento químico con mayor reducción porcentual y la cantidad de carbono inicial de la biomasa no varía significativamente durante la torrefacción. El poder calorífico superior del producto sólido tiende a aumentar al incrementar la temperatura de torrefacción y en menor medida al aumentar el tiempo de residencia y la tasa de calentamiento.

Durante la torrefacción, la hemicelulosa es el componente que más reacciona (reducción porcentual promedio de 92 % a 250 °C), seguido de la celulosa y en menor proporción la lignina. Estos resultados muestran una tendencia durante la torrefacción, pero el error de medición registrado para estos componentes es significativo respecto a la variación estadística entre replicas.

Referente al producto líquido, los elementos principales del producto líquido son oxígeno, carbono y en menor proporción hidrogeno. El contenido de agua producto de las reacciones de pírolisis oscila entre el 13,1 % y 35,6 %. El compuesto con mayor cantidad producida en todos los experimentos es el ácido acético, seguido por fenol, metanol y en menores proporciones el furfural.

Los gases de torrefacción están compuestos de principalmente de monóxido de carbono (entre 11 % y 23 %) y dióxido de carbono (entre 88 % y 76 %). Al aumentar la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia aumenta la cantidad de CO y disminuye la concentración de CO₂ en los gases.

Parámetros de torrefacción:

La temperatura de torrefacción tiene el mayor impacto sobre la distribución de los productos de torrefacción, seguido por el tiempo de residencia. La influencia de la tasa de calentamiento en la torrefacción es considerablemente menor a la observada con los demás parámetros de torrefacción.

Al aumentar la temperatura de 220 °C a 270 °C se observa una disminución del rendimiento másico del producto sólido (en promedio de 91 % a 64 % para ambas materias primas). También se observa un aumento en la generación de gases (de 1,3 a 8,5 %) y líquidos (de 6,8 % a 25,7 %). Al aumentar la temperatura de torrefacción también se observa un aumento en la velocidad de reacción del producto sólido y en la generación de gases.

El incremento en la temperatura de torrefacción genera una reducción en el rendimiento energético del producto sólido y un proporcional aumento en rendimiento energético del producto líquido y gaseoso. Las variaciones del rendimiento energético de la tusa son mayores a las observadas para la torrefacción de fibra. Este comportamiento también se observa al aumentar el tiempo de residencia pero en una menor proporción.

Al aumentar el tiempo de residencia de 0 min a 60 min se observa una disminución del producto sólido (en promedio de 82 % a 75 %) y una generación de gases (de 2,9 % a 5,7 %) y líquidos (de 14,8 % a 19,3 %). La tusa es más sensible al tiempo de residencia comparado con la fibra. Se observa que la tusa pierde un 17 % de su masa al extender el tiempo de residencia de 0 min hasta 60 min, comparado con 14 % para la fibra.

El efecto de la tasa de calentamiento se analiza separadamente en la zona aumento y sostenimiento de la temperatura concluyendo que al aumentar la tasa de calentamiento de 5 K/min a 15 K/min disminuye la cantidad de producto sólido (de 91,7 % a 91,0 %) y aumenta la cantidad de producto gaseoso (diferencia menores a la variación estadística entre replicas).

Cinética de reacción y fenómenos de transporte:

De acuerdo a la cinética de reacción desarrollada, se concluye que el uso de modelo cinético de tres pseudo-componentes para el producto sólido se ajusta adecuadamente a los perfiles experimentales de torrefacción de tusa y fibra con una precisión cercana a $\pm 2,1$ % (fracción másica de sólido en base daf). Utilizando el modelo cinético de una reacción global para los gases de torrefacción es posible predecir la generación de gases durante la torrefacción hasta 270 °C) con una precisión de $\pm 0,55$ %.

En la zona de aumento de temperatura y al principio de la zona de sostenimiento de temperatura se observa un buen ajuste con los resultados experimentales con los valores calculados con los modelos cinéticos. Sin embargo, al extender el tiempo de residencia se observa un aumento en el error entre el perfil calculado y el experimental (los resultados con el modelo cinético registran una mayor reactividad).

Referente a la modelación matemática de la retorta, el error relativo del rendimiento másico entre los resultados numéricos y los experimentales es cercano a 3,12 % para la tusa y 2,50 % para la fibra. La precisión del modelo para determinar los rendimientos másicos del producto sólido, líquido y gaseoso es respectivamente 2,5 %, 2,3 % y 0,4 %.

Los resultados presentados en el modelo matemático indican que es posible observar una variabilidad del rendimiento másico del producto sólido en el lecho cercano al 10,1 % para la tusa y 8,9 % para la fibra (durante la torrefacción en retorta a 250 °C). Los resultados del modelo numérico indican que no existe interferencia significativa del rendimiento másico entre los niveles experimentales.

Aunque el montaje retorta presenta una escala de laboratorio, es posible observar variaciones significativas de temperatura y rendimiento másico. Esto implica que en montajes de mayor tamaño (escala piloto o industrial) es posible encontrar gradientes de temperatura mas acentuados. Es fundamental considerar estos fenómenos de transferencia de calor y de masa para futuros labores de diseño y desarrollo de la tecnología.

9.2. Recomendaciones

Una de las ventajas observadas durante la investigación corresponde tanto a la calidad de los resultados obtenidos como a las tendencias identificadas sobre los productos de torrefacción y los parámetros del proceso. Sin embargo, durante la investigación se lograron identificar dos limitantes experimentales relevantes que pueden ser mejoradas para futuras investigaciones: restricciones en la tasa de calentamiento de los montajes experimentales y el método de caracterización estructural empleado para el material solido torrefacto.

Durante el análisis de los parámetros de torrefacción, aunque es posible observar una tendencia en el comportamiento de la torrefacción al variar la tasa de calentamiento, las diferencias entre niveles son limitadas. Para futuras investigaciones se recomienda aumentar los montajes experimentales para actuar las diferencias entre niveles de tasa de calentamiento (con el objetivo de contar con tendencias más clara sobre el efecto de este parámetro).

Aunque la caracterización estructural del material sólido torrefacto presenta resultados con una tendencia observable, también cuentan con un error de medición grande. Esta restricción es debida al método de caracterización por digestión de fibras vegetales, la cual no es completa para el material ligeramente carbonizado. Autores como Kabir et al. [24] proponen técnicas para caracterización estructural mediante espectrometría infrarroja, la cual requiere de una menor cantidad de material y también garantizan una mayor precisión para estructuras vegetales modificadas.

Durante la investigación no es posible proponer alguna región óptima de operación. La evaluación de los parámetros de torrefacción y las características fisicoquímicas de los productos permiten concluir que el aumento en la temperatura de torrefacción y el tiempo de residencia incrementa el poder calorífico superior del material torrefacto (factor que favorece su aprovechamiento en combustión).

Sin embargo, estas condiciones de operación también reducen considerablemente el rendimiento másico y energético de este producto, reduciendo considerablemente la cantidad de material torrefacto después del proceso.

Se resalta que la selección de las condiciones de operación a escala industrial es altamente dependiente de factores externos al proceso (costos de transformación de la biomasa, tecnología, logística de aprovechamiento de los productos y disponibilidad de materias primas), los cuales están fuera del alcance de esta investigación.

A. Anexo: Ficha técnica de palma de aceite de Unipalma S.A.S.

FICHA TECNICA MATERIAL HIBRIDO UNIPALMA Eo x Eg ALTO OLEICO V 1.2 - 2013



ETAPAS DEL CICLO DE VIDA

Pre-vivero (días) desde punto blanco hasta seis hojas funcionales	105
Vivero (días) desde hojas funcionales hasta la presencia de hojas verdaderas con foliolos diferenciados en un mínimo de 50% de la población	210
Establecimiento (días) desde el momento de la siembra definitiva en campo hasta la formación de racimos aprovechables en términos de producción de racimos y contenido de aceite, esto es, desde la siembra definitiva hasta la primera cosecha	840
Producción (días) desde inicio de producción comercial hasta el quinto año	986
Vida útil	35 años

CARACTERISTICAS VEGETATIVAS

Tasa de crecimiento del tallo (cm/año)	25 – 30
Biomasa (Kg peso seco/palma/año)	496,7
Área foliar por palma (m ²)	143,2
Emisión hojas/año	24,9

CARACTERISTICAS PRODUCTIVAS

Proporción de sexos (relación entre inflorescencias Femeninas y Masculina)	70.1♀- 29.9♂
Número de racimos palma/año	20,4
Peso total de racimos de fruto fresco (Kg/palma/año):	194,8
Peso medio de racimo (Kg)	9,5
Índice de racimo (relación entre peso total de racimos de fruto fresco/palma/año y la biomasa)	0,38
Peso promedio del fruto (g)	12,29
Pulpa en fruto (%)	79,44
Cuesco en fruto (%)	14,45
Almendra en fruto (%)	6,11
Aceite en pulpa seca (%)	72,78
Aceite en pulpa fresca (%)	51,54
Aceite por racimo (%)	25,5
Producción de aceite por palma/año (Kg)	49,65
Producción de aceite por hectárea/año (ton)	7,10
Índice de aceite (producción de aceite palma/año dividido entre la biomasa)	0,19
Vitamina E (ppm)	1245 ppm
Carotenos (Vitamina A, ppm)	1341 ppm
Índice de yodo (proporción entre ácidos grasos saturados e insaturados)	63,9

Figura A-1. Ficha técnica de palma de aceite de Unipalma S.A.S.

B. Anexo: Parámetros de cinética intrínseca en termobalanza.

De acuerdo a Baerns [71], es posible obtener condiciones de reacción en régimen intrínseco al reducir los fenómenos de transporte dentro de las partículas y en el lecho de biomasa. Estos fenómenos de transporte son sensible a: la temperatura del proceso, el tipo de biomasa, la concentración del agente de reacción (flujo de nitrógeno), el tamaño de partícula y el tamaño del lecho. Es posible obtener condiciones de cinética intrínseca al aumentar el flujo de nitrógeno, disminuir el tamaño de la muestra y reducir el tamaño de partícula.

Según Fogler [72], una reacción química en condiciones de cinética intrínseca presenta una mayor velocidad de reacción que una reacción con fenómenos de transporte. Las reacciones químicas con una elevada velocidad de reacción son más sensible a efectos de difusión [71]. Los “límites experimentales del régimen intrínseco”, pueden determinarse al evaluar la torrefacción con una velocidad de reacción elevada (condiciones de reacción más sensibles a la difusión).

Por esta razón, para determinar los límites experimentales del régimen intrínseco se utiliza como indicador la velocidad de reacción o el rendimiento másico del producto sólido. De acuerdo a la literatura en torrefacción [34], el aumento en la temperatura del proceso y el uso de una biomasa altamente reactiva ocasionan una mayor velocidad de reacción. Según Uemaru et al. [8], la tusa es la biomasa más reactiva durante la torrefacción a 270 °C (comparada con la fibra de palma en estas condiciones de torrefacción).

Acorde con las especificaciones de la termobalanza, el máximo de flujo de nitrógeno y mínimo tamaño de muestra corresponden a 1500 sccm y 0,3 g respectivamente. Un flujo de nitrógeno mayora 1500 sccm diluye considerablemente los gases de torrefacción y compromete la resolución de medición de fracciones volumétricas de gases en los analizadores. Un tamaño de muestra menor a 0,3 g también compromete la resolución de medición de la masa en la balanza, pues la amplitud del ruido registrado en el equipo seria próximo a la pérdida de masa de la muestra durante la torrefacción.

Las condiciones de torrefacción que permiten determinar los límites experimentales de cinética intrínseca en la termobalanza son: torrefacción de tusa, temperatura de torrefacción de 270 °C durante 30 minutos y flujo total de nitrógeno de 1500 sccm. Los experimentos preliminares suponen que la torrefacción de fibra presenta una menor sensibilidad a fenómenos de transporte que los observados con la tusa [8]. También se supone que la velocidad de reacción registrada durante la torrefacción de tusa a 270 °C es mayor a la registrada con menores temperaturas (con tusa y con fibra).

Acorde con los argumentos propuestos por Baerns, se realizan 4 experimentos preliminares: para las pruebas de tamaño de partícula se tamizan tres rangos de diámetro de partícula: “ $d_p \geq 1 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”; “ $1 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,25 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”; y “ $0,25 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,15 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”; para las pruebas de tamaño de muestra se realiza un experimento adicional con 1 g de muestra: “ $1 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,25 \text{ mm} - 1000 \text{ mg}$ ”. Los resultados de las pruebas preliminares de tamaño de partícula y tamaño de muestra son presentados en la Figura B-1.

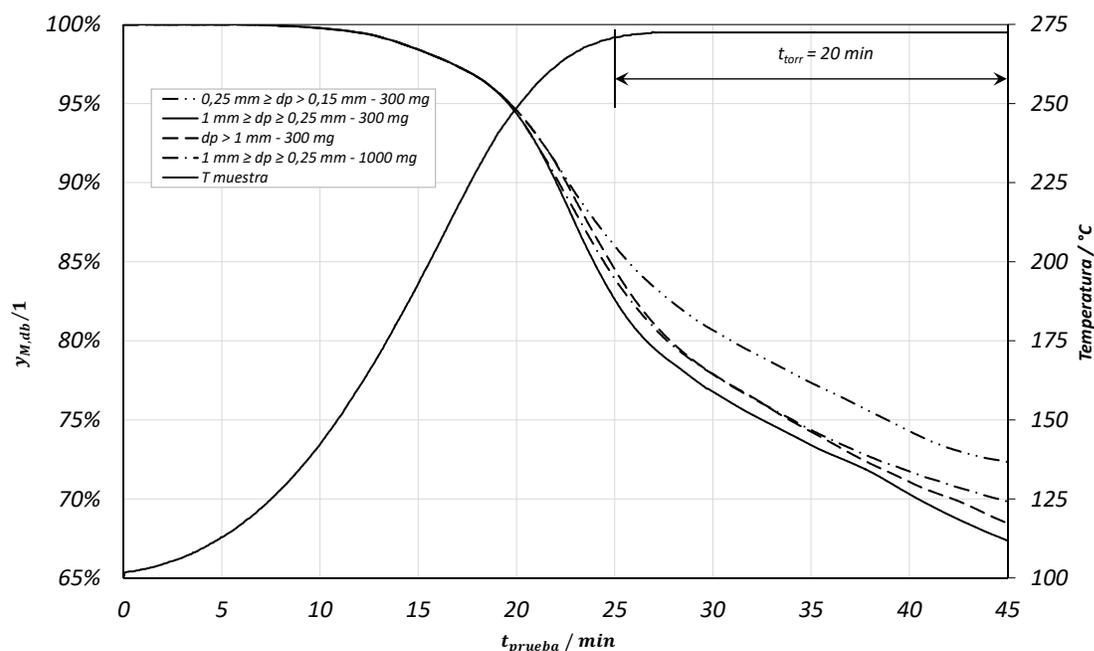


Figura B-1. Efecto del tamaño de partícula y tamaño de muestra en el rendimiento másico del producto sólido durante la torrefacción de tusa a 270 °C durante 30 minutos con tasa de calentamiento de 10 K/min y flujo de nitrógeno de 1500 sccm.

Bajo las condiciones “ $1 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,25 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”, se observa la velocidad de reacción más alta en las pruebas preliminares. Al aumentar el tamaño de partícula a “ $d_p \geq 1 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”, la velocidad de reacción disminuye, alejándose de las condiciones de cinética intrínseca. En el experimento “ $0,25 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,15 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”, la velocidad de

reacción disminuye dramáticamente a causa de la aglomeración entre partículas [119]. Dicha aglomeración genera un diámetro de partícula equivalente mayor al observado en los otros tratamientos y ocasiona una menor velocidad de reacción.

En el experimento “ $1 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,25 \text{ mm} - 1000 \text{ mg}$ ”, se observa una reducción en la velocidad de reacción respecto al experimento “ $1 \text{ mm} \geq d_p \geq 0,25 \text{ mm} - 300 \text{ mg}$ ”. Esta diferencia es menores al 3% y valida la posibilidad de utilizar un tamaño de lecho de 1 g con tamaño de partícula entre 1 y 0,25 mm garantizando condiciones de cinética intrínseca [71].

C. Anexo: Curvas de calibración de cromatógrafo Shimadzu GC2010

Para la calibración y determinación de las especies analizadas en el cromatógrafo de gases se selecciona una regresión lineal en función de la intensidad medida en el cromatógrafo y el tiempo de residencia. La Ecuación utilizada para determinar la concentración de cada especie es la siguiente:

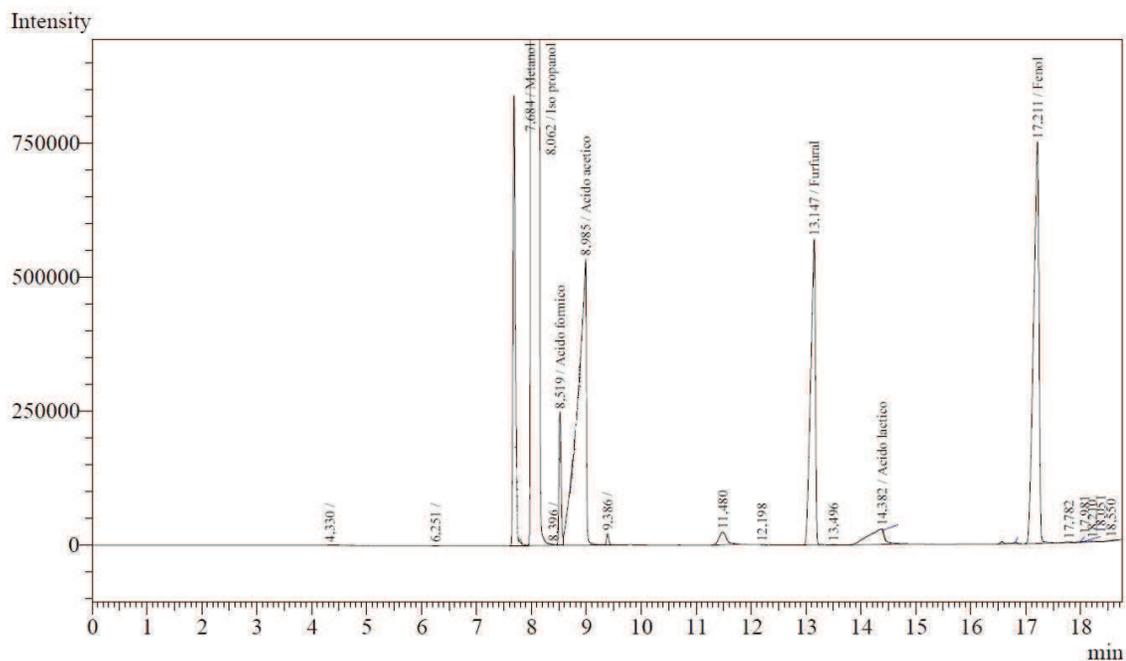
$$Y = aX + b$$

Donde Y corresponde a la fracción volumétrica de cada compuesto (en la cromatografía de gases del producto gaseoso) o a la fracción másica de cada compuesto orgánico (en la cromatografía de gases del producto líquido), ambos en base como se determina. La variable X corresponde a la intensidad medida por el cromatógrafo. Los coeficientes a y b , además de los tiempos de residencia - t_{res} se registran en la siguiente Tabla:

Especie	t_{res} /min	a	b
Cromatografía de gases			
<i>CO</i>		7,685e-5	0,0473
<i>CO₂</i>		6,362e-5	0,0000
Cromatografía de líquidos			
<i>Metanol</i>	7,684	8,336e-7	0,0000
<i>2 – propanol</i>	8,062	4,849e-7	0,0000
<i>Acido formico</i>	8,519	2,205e-6	0,0000
<i>Acido acetico</i>	8,985	9,139e-7	0,0000
<i>Furfural</i>	13,147	5,443e-7	0,0000
<i>Acido lactico</i>	14,382	1,850e-6	0,0000
<i>Fenol</i>	17,211	2,671e-7	0,0000

El cronograma de los patrones utilizados para calibración de cromatografía del producto líquido se resume en la siguiente Figura:

Sample Name : Patron007
 Sample ID : P-0007
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	4,330	-39	6	0,000				
2	6,251	-14	4	0,000				
3	7,684	2615851	838295	2,181	% w/b	S	1	Metanol
4	7,791	15004	8480	0,013	% w/b	T		
5	8,062	181200875	35574660	87,864	% w/b	SV	2	Iso propanol
6	8,396	-1771	-42	0,000	% w/b	T		
7	8,519	658009	248035	0,793	% w/b	V	3	Acido formico
8	8,699	-646	-1058	0,000	% w/b	L		
9	8,985	5908162	533610	5,400	% w/b	SV	4	Acido acetico
10	9,386	59413	20533	0,054	% w/b	T		
11	11,480	225083	23526	0,000				
12	12,198	146	51	0,000				
13	13,147	3412899	570118	1,858	% w/b		5	Furfural
14	13,496	4161	1208	0,002	% w/b			
15	14,382	596339	28646	1,103	% w/b	S	6	Acido lactico
16	14,400	3125	3474	0,006	% w/b	T		
17	16,566	14172	4215	0,004	% w/b			
18	16,808	9567	2682	0,003	% w/b			
19	17,211	5155002	748593	1,377	% w/b		7	Fenol
20	17,782	15829	1541	0,004	% w/b			
21	17,981	5121	874	0,001	% w/b	V		
22	18,051	11922	1070	0,003	% w/b	V		
23	18,210	9505	1457	0,000		V		
24	18,550	7886	952	0,000				
25	19,344	-0	0	0,000				
Total		199925601	38610930					

Para la identificación de los tiempos de residencia de los compuestos orgánicos menores en la cromatografía de líquidos y los factores utilizados en la Ecuación 4.35 se utiliza la siguiente Tabla de cromatografía de producto líquido durante la pírolisis de biomasa [89] reportados en base de Fenol:

geordnet M	Peakreihenfolge	Verbindung	species	molare Masse M	Formel	Responsefaktoren R [*] relativ zu Phenol	Teercharakter		
							Primär	Sekundär	Tertiär
36	1	Benzol	Benzene	78,11	C ₆ H ₆	1,0989		X	X
1	2	Essigsäure	Acetic acid	60,05	C ₂ H ₄ O ₂	0,7143	X		
38	3	Toluol	Toluene	92,14	C ₇ H ₈	1,0989		X	X
3	4	Propionsäure	Propionic acid	74,08	C ₃ H ₆ O ₂	0,8462	X		
5	5	Furfural	Furfural	96,09	C ₅ H ₄ O ₂	0,8791	X		
7	6	Furfurylalkohol	Furfuryl alcohol	98,10	C ₅ H ₆ O ₂	0,9560	X		
22	7	Ethylbenzol	Ethyl benzene	106,17	C ₈ H ₁₀	1,0989		X	
23	8	m-Xylol	m-Xylol	106,17	C ₈ H ₁₀	1,0989		X	
25	9	p-Xylol	p-Xylol (p-Xylene)	106,17	C ₈ H ₁₀	1,0989		X	
20	10	Phenylacetylen u.a.	Phenylacetylene etc.	102,14	C ₈ H ₆	0,9671		X	
24	11	o-Xylol	o-Xylol	106,17	C ₈ H ₁₀	1,0989		X	
39	12	Styrol	Styrene	104,15	C ₈ H ₈	1,0659		X	X
21	13	Benzaldehyd	Benzaldehyde	106,12	C ₇ H ₆ O	0,9451		X	
8	14	Methylfurfural	Methylfurfural	110,11	C ₆ H ₆ O ₂	0,9121	X		
6	15	Dimethylfuran u.a.	Dimethylfuran etc.	96,13	C ₆ H ₈ O	0,7840	X		
41	16	2-Methylstyrol	Methylstyrene	118,18	C ₉ H ₁₀	1,0769		X	X
26	17	Benzofuran	Benzofuran	118,13	C ₈ H ₆ O	1,0989		X	
4	18	Phenol	Phenol	94,11	C ₆ H ₆ O	1,0000	X		
27	19	Indan	Indan	118,18	C ₉ H ₁₀	1,0989		X	
28	20	Acetophenon	Acetophenone	120,15	C ₈ H ₈ O	0,9670		X	
14	21	Salicylaldehyd	Salicylaldehyde	122,12	C ₇ H ₆ O ₂	0,9451	X		
40	22	Inden	Indene	116,16	C ₉ H ₈	1,0989		X	X
16	23	o-Kresol	o-cresol	108,14	C ₇ H ₈ O	1,0220	X	X	
15	24	m-Kresol	m-cresol	108,14	C ₇ H ₈ O	1,0220	X	X	
17	25	p-Kresol	p-cresol	108,14	C ₇ H ₈ O	1,0220	X	X	
9	26	Guajakol	Guaiacol	124,14	C ₇ H ₈ O ₂	0,9451	X		
30	27	Methylindan u.a.	Methylindan etc.	132,20	C ₁₀ H ₁₀	1,0989		X	
29	28	Dimethylphenol	Dimethylphenol, Xylenol	122,17	C ₈ H ₁₀ O	1,0989		X	
42	29	Naphtalin	Naphtalene	128,17	C ₁₀ H ₈	1,0989		X	X
18	30	Kreosol	creosol	138,17	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,9670	X	X	
10	31	Ethylguajakol	4-ethylguaiacol	152,19	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,9780	X		
32	32	2-Methylnaphtalin	2-Methylnaphthalene	142,20	C ₁₁ H ₁₀	1,0989		X	
31	33	1-Methylnaphtalin	1-Methylnaphthalene	142,20	C ₁₁ H ₁₀	1,0989		X	
13	34	Eugenol	Eugenol	164,20	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,9670	X		
33	35	Biphenyl	Biphenyl	154,21	C ₁₂ H ₁₀	1,0989		X	
11	36	cis-Isoeugenol	cis-Isoeugenol	164,20	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,9670	X		
43	37	Acenaphthylen	Acenaphthylene	152,20	C ₁₂ H ₈	1,0989			X
12	38	trans-Isoeugenol	trans-Isoeugenol	164,20	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,9890	X		
44	39	Acenaphten	Acenaphthene	154,21	C ₁₂ H ₁₀	1,0989			X
34	40	Dibenzofuran	Dibenzofuran	168,19	C ₁₂ H ₈ O	1,0989		X	
46	41	Phenanthren	Phenanthrene	178,23	C ₁₄ H ₁₀	1,0989			X
45	42	Anthracen	Anthracene (green oil)	178,23	C ₁₄ H ₁₀	1,0989			X

D. Anexo: Control estadístico pruebas termobalanza y registró producción de CO y CO2 en gases de torrefacción

Control estadístico de pruebas termobalanza

La Figura D-1 presenta la señal de masa sólida registrada durante las pruebas de torrefacción de tusa y fibra en los experimentos centrales T250-30-10-TB y F250-30-10-TB. Estos experimentos son realizados por triplicado. El coeficiente de variación se calcula mediante la división de la desviación estándar en el promedio entre réplicas (en cada instante de la prueba).

Del control estadístico realizado a los experimentos centrales (de la Figura 5-4) es posible concluir que la variación de resultados es inferior al 2%, siendo la fibra la biomasa con mayor coeficiente de variación. En la zona de calentamiento intermedio se observa la mayor dispersión de datos entre replicas. En la zona de calentamiento estático se observan oscilaciones menores en la señal de masa y debido a que estos coeficientes de variación son menores al 5% es posible despreciarlos (observados para la tusa y la fibra).

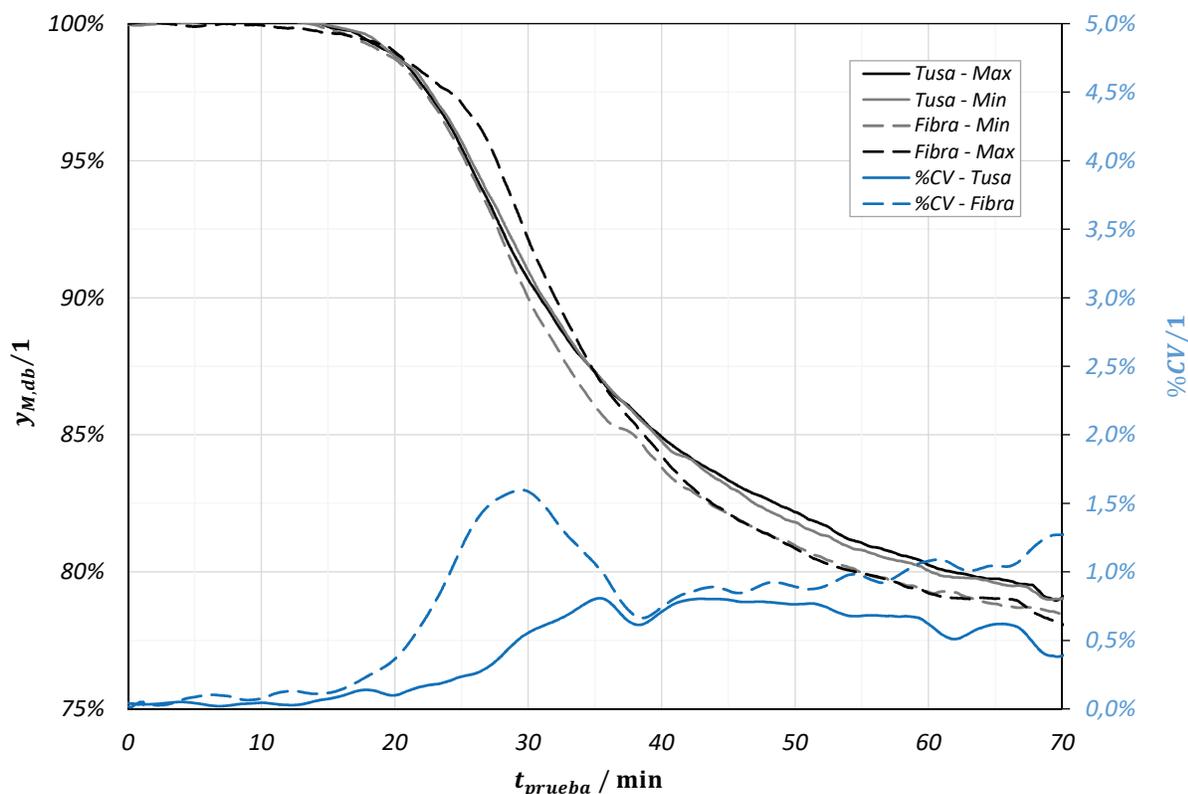
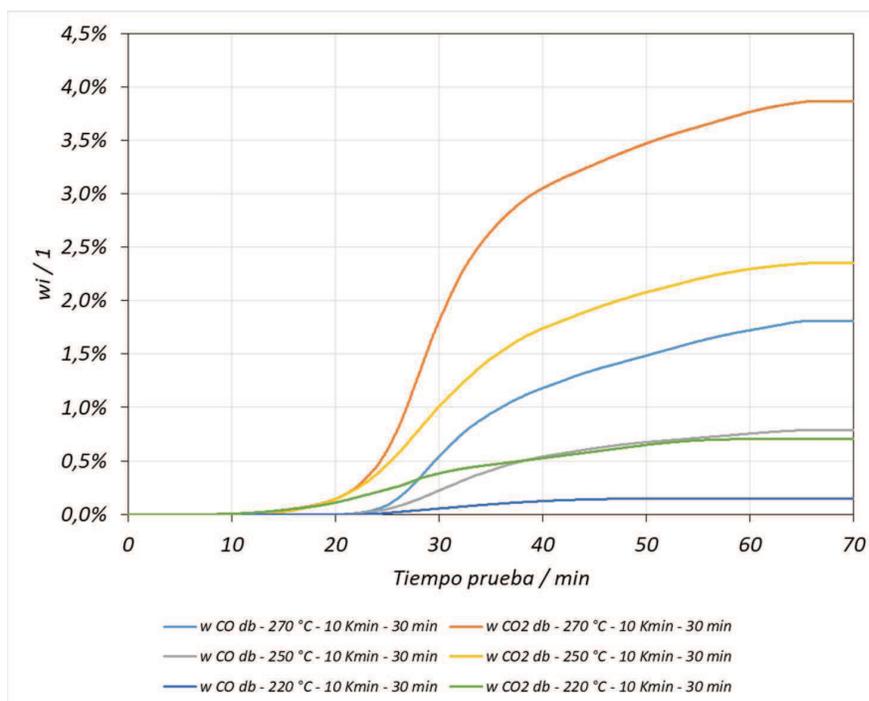


Figura D-1. Control estadístico de pruebas de torrefacción en termobalanza para tusa (línea continua) y fibra (línea discontinua) con valores máximo (color negro) - mínimo (color gris) y coeficiente de variación (color azul).

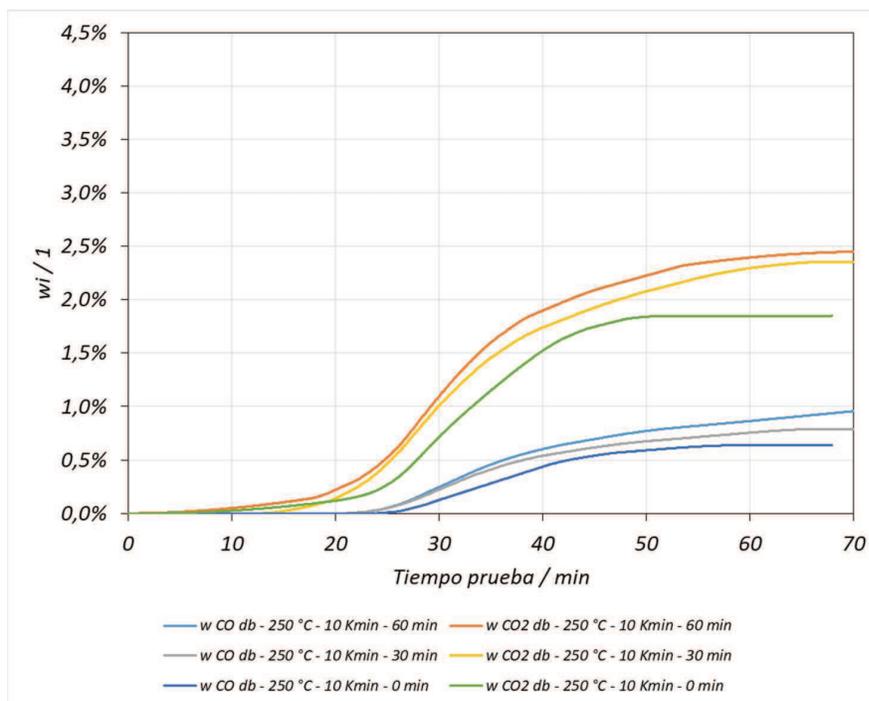
Registro de producción CO y CO₂ en gases de torrefacción

La producción de gases en fracción másica de biomasa - db se presentan a continuación para la torrefacción de tusa y fibra, organizada en función de los efectos temperatura de torrefacción, tiempo de residencia y tasa de calentamiento.

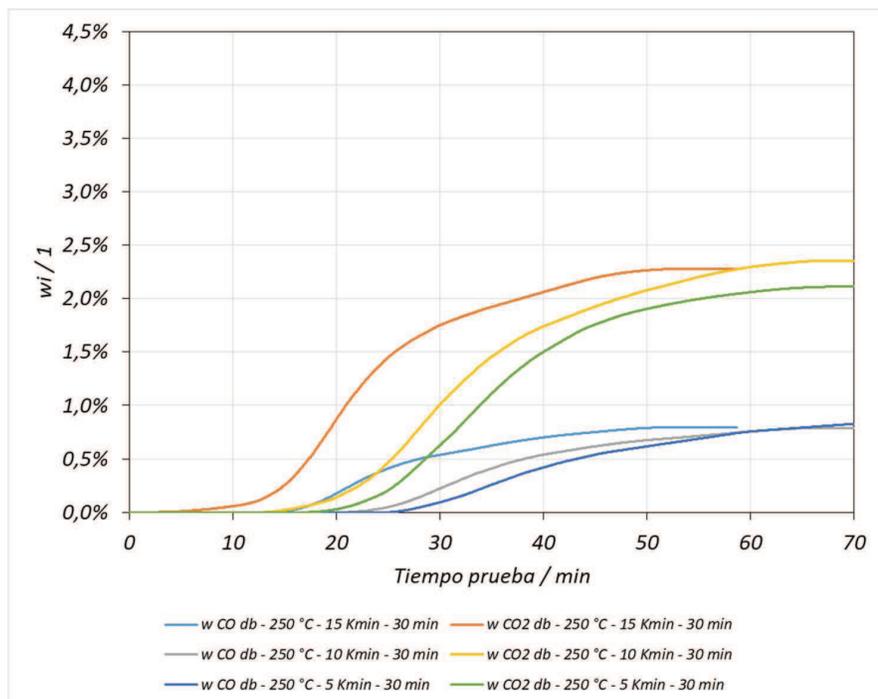
Torrefacción tusa - Efecto temperatura de torrefacción



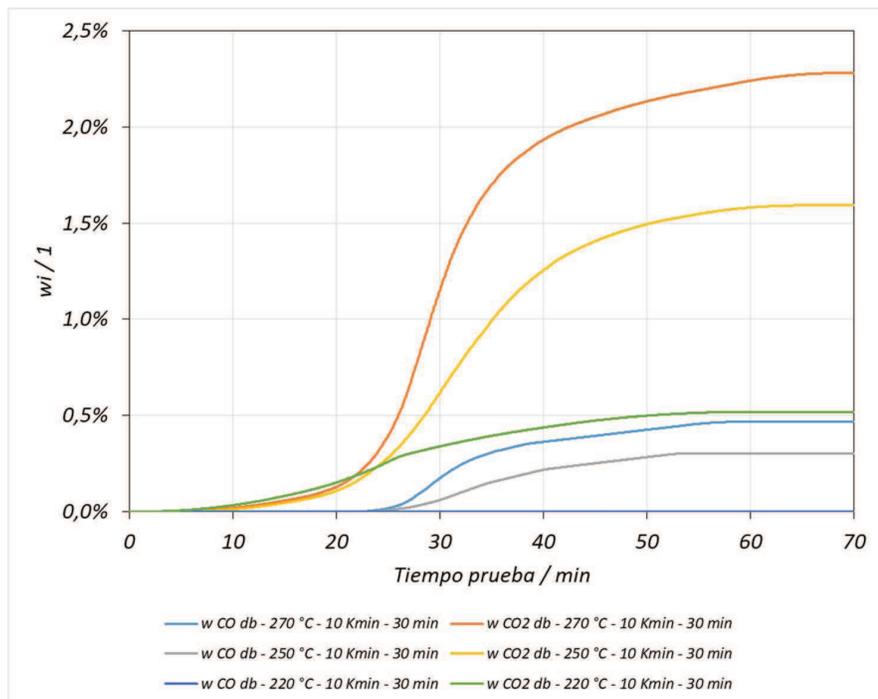
Torrefacción tusa - Efecto tiempo de residencia



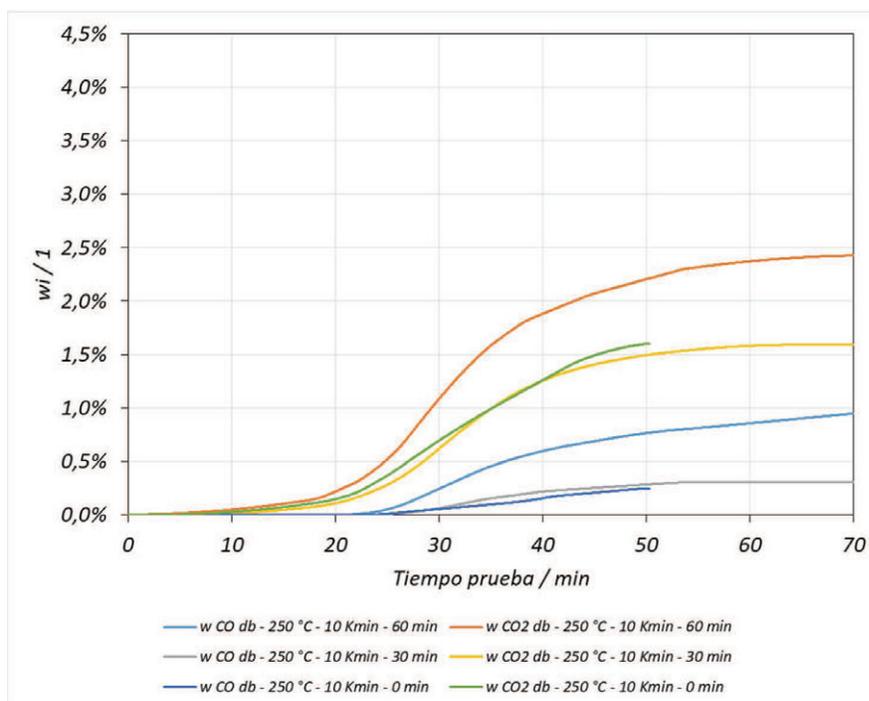
Torrefacción tusa - Efecto tasa de calentamiento



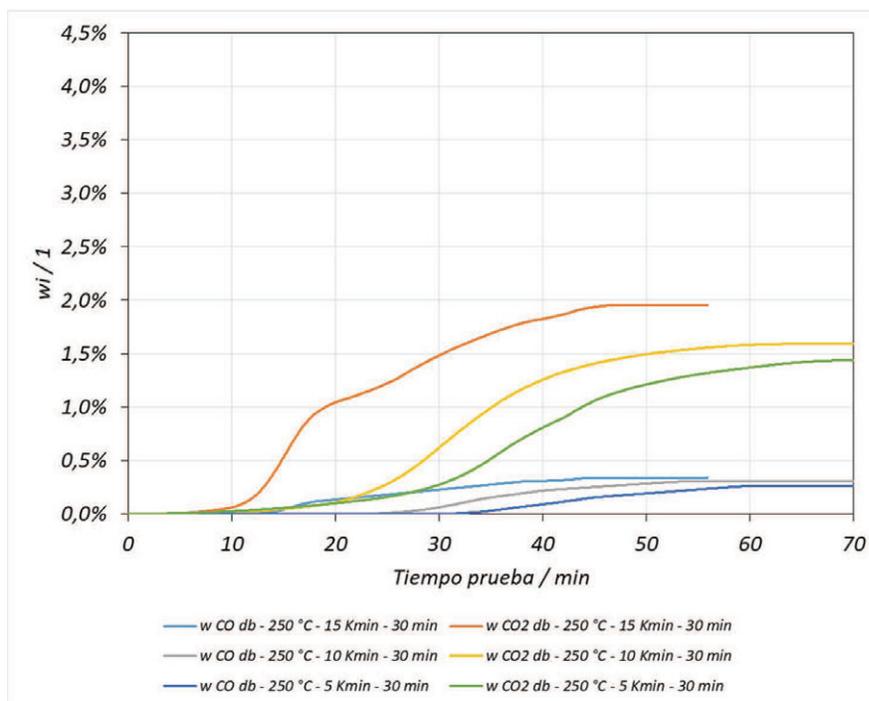
Torrefacción fibra - Efecto temperatura de torrefacción



Torrefacción fibra - Efecto tiempo de residencia



Torrefacción fibra - Efecto tasa de calentamiento



E. Anexo: Control estadístico pruebas en retorta y detalles caracterización de productos

Control estadístico de pruebas en retorta

La Tabla E-1 presenta la variabilidad de resultados registrada para la masa de los productos sólido, líquido, gaseoso y la diferencia de masa $dm_{otros,db}$ para los experimentos centrales en retorta T250-30-10-RE y F250-30-10-RE. Estos experimentos son realizados por triplicado y el coeficiente de variación se determina como la relación entre la desviación estándar dividida entre el valor promedio de cada producto entre réplicas.

Del control estadístico presentado en la Tabla E-1 es posible concluir que la desviación estándar observada en todos los productos es inferior al 0,4 %. El coeficiente de variación de la masa de los productos de torrefacción es inferior al 7 %, siendo el producto gaseoso de tusa el que mayor valor reporta. El coeficiente de variación presentado en $dm_{otros,db}$ es mayor al 50 % debido a que los promedios observados son inferiores al 1 %.

Detalles de caracterización de productos de torrefacción en retorta

En las Tablas E-2 y E-3 se presenta la caracterización fisicoquímica de los productos sólido

Tabla E-1. Control estadístico de experimentos centrales T250-30-10-RE y F250-30-10-RE de tusa y fibra en retorta con coeficiente de variación de cada producto.

	$Y_{M,db}$		$w_{db,liq}$		$w_{db,gas}$		$dm_{otros,db}$	
	% g/g _{BM}		% g/g _{BM}		% g/g _{BM}		% g/g _{BM}	
	Tusa	Fibra	Tusa	Fibra	Tusa	Fibra	Tusa	Fibra
R1	73,48	75,81	21,61	21,00	4,17	3,22	1,01	0,07
R2	72,94	75,97	22,05	20,64	4,78	3,11	0,22	0,28
R3	73,21	75,89	21,83	20,82	4,34	3,16	0,62	0,18
Desv_{est}	0,27	0,08	0,22	0,18	0,32	0,06	0,39	0,10
%CV	0,37	0,11	1,02	0,87	7,13	1,79	90,16	59,15

y líquido de la torrefacción de tusa y fibra en retorta (reportados en fracción másica del producto). La caracterización fisicoquímica de los productos en base como se determina se presenta en la Tabla E-4. El control estadístico de las propiedades caracterizadas es reportado solo para los experimentos centrales y en las Tablas E-5 y E-6 se cuenta con el registro detallado de dichas variaciones estadísticas.

Tabla E-2. Caracterización productos sólido y líquido de torrefacción de tusa en retorta en fracción másica de producto.

		Tratamiento	Efecto temperatura de torrefacción			Efecto tiempo de residencia		Efecto tasa de calentamiento		
			T220-30-10-RE	T250-30-10-RE	T270-30-10-RE	T250-0-10-RE	T250-60-10-RE	T250-30-5-RE	T250-30-15-RE	
Producto sólido	Composición próxima	$V_{db,carb}$	% g/g sol	73,38	67,21 ± 1,19	56,07	68,59	64,59	67,41	66,35
		$FC_{db,carb}$ *	% g/g sol	21,31	26,63 ± 1,20	36,40	25,45	28,87	26,30	27,39
		$A_{db,carb}$	% g/g sol	5,31	6,16 ± 0,51	7,54	5,96	6,54	6,25	6,29
	Composición elemental	$C_{db,carb}$	% g/g sol	52,22	56,60 ± 2,96	60,42	54,79	57,91	55,97	55,61
		$H_{db,carb}$	% g/g sol	6,00	5,80 ± 0,54	5,50	6,09	5,74	5,86	5,83
		$N_{db,carb}$	% g/g sol	0,56	0,63 ± 0,16	0,75	0,63	0,78	0,70	0,81
		$O_{db,carb}$ *	% g/g sol	36,02	30,97 ± 3,66	25,95	32,63	29,17	31,21	31,55
	Poder calorífico	$HHV_{db,carb}$	MJ/kg	21,08	22,12 ± 0,14	24,06	21,89**	22,56**	22,05**	22,28**
		$LHV_{db,carb}$	MJ/kg	20,39	21,43 ± 0,16	23,38	21,21	21,88	21,59	21,41
	Composición estructural	$Celulosa_{db}$	% g/g sol	27,31	24,41 ± 4,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$Hemicelulosa_{db}$	% g/g sol	3,03	2,13 ± 0,96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$Lignina_{db}$	% g/g sol	18,82	26,43 ± 3,72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$Otros_{db}$ *	% g/g sol	45,40	40,80 ± 7,80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Producto líquido	Balance de líquido	$w_{db,H_2O_{piro}}$	% g/g liq	26,15	33,85 ± 1,09	41,39	34,49	42,43	30,64	40,00
		$w_{db,org}$	% g/g liq	73,85	66,15 ± 2,17	58,61	65,51	57,57	69,36	60,00
	Composición elemental	$C_{db,liq}$	% g/g liq	12,92	19,75 ± 1,55	20,23	18,05***	19,10***	24,39***	24,40***
		$H_{db,liq}$	% g/g liq	13,11	11,62 ± 1,13	11,31	8,90***	10,45***	10,09***	10,14***
		$N_{db,liq}$	% g/g liq	1,73	0,40 ± 0,05	1,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$O_{db,liq}$ *	% g/g liq	72,24	68,23 ± 2,73	67,46	69,75	69,34	63,44	63,85
		$Metanol_{db}$	% g/g liq	4,75	3,41 ± 0,02	4,04	2,91	3,54	3,56	3,47
	Compuestos orgánicos	$Ácido fórmico_{db}$	% g/g liq	0,96	0,89 ± 0,13	0,85	1,20	0,67	0,87	0,96
		$Ácido acético_{db}$	% g/g liq	49,43	37,17 ± 0,68	31,10	35,98	33,35	38,52	34,80
		$Furfural_{db}$	% g/g liq	2,63	2,59 ± 0,17	2,59	2,99	1,89	2,84	2,97
		$Ácido láctico_{db}$	% g/g liq	1,69	2,04 ± 0,10	1,58	1,58	1,38	1,54	1,61
		$Fenol_{db}$	% g/g liq	6,11	7,43 ± 0,06	5,65	7,54	5,73	7,50	6,43
		$Tolueno_{db}$	% g/g liq	1,45	1,51 ± 0,10	2,37	1,35	1,50	1,44	1,55
		$Ácido propanoico_{db}$	% g/g liq	2,37	3,09 ± 0,15	3,14	3,27	3,15	3,25	3,32
		$Guaiacol_{db}$	% g/g liq	2,83	3,04 ± 0,18	2,58	2,85	2,43	1,57	2,66
		$Otros_{diferencia_{db}}$	% g/g liq	0,81	3,50 ± 2,40	3,69	4,14	2,99	6,51	1,74
		Poder calorífico	$HHV_{db,liq}$	MJ/kg liq	3,37	9,14 ± 0,53	12,13	8,74**	10,55**	9,67**
$HHV_{db,org}$	MJ/kg org		3,59	11,37 ± 0,54	17,01	15,51**	17,92**	17,74**	16,00**	

* Calculado por diferencia

** Calculado con aproximaciones experimentales de Ecuaciones 3.15 y 4.28

*** Calculado a partir de las Ecuaciones 3.9 a 3.11

n.d. No determinado

Tabla E-3. Caracterización productos sólido y líquido de torrefacción de fibra en retorta en fracción másica de producto.

	Tratamiento	Efecto temperatura de torrefacción			Efecto tiempo de residencia		Efecto tasa de calentamiento			
		F220-30-10-RE	F250-30-10-RE	F270-30-10-RE	F250-0-10-RE	F250-60-10-RE	F250-30-5-RE	F250-30-15-RE		
Producto sólido	Composición próxima	$V_{db,carb}$	% g/g sol	72,37	65,36 ± 1,09	60,89	65,77	63,63	65,51	65,25
		$FC_{db,carb}$ *	% g/g sol	23,72	30,06 ± 1,18	34,12	29,80	31,74	29,92	30,23
		$A_{db,carb}$	% g/g sol	3,91	4,58 ± 0,57	4,99	4,43	4,63	4,57	4,52
	Composición elemental	$C_{db,carb}$	% g/g sol	54,03	59,21 ± 2,79	60,55	58,14	59,23	58,57	57,88
		$H_{db,carb}$	% g/g sol	5,60	5,44 ± 0,59	5,31	5,36	5,38	5,35	5,71
		$N_{db,carb}$	% g/g sol	0,74	0,62 ± 0,15	0,64	0,70	0,37	0,66	1,01
		$O_{db,carb}$ *	% g/g sol	35,79	30,57 ± 3,53	28,57	31,42	30,43	30,94	30,93
	Poder calorífico	$HHV_{db,carb}$	% MJ/kg	21,46	22,67 ± 0,08	23,45	22,61**	22,98**	22,64**	22,70**
		$LHV_{db,carb}$	MJ/kg	20,78	22,00 ± 0,12	22,78	21,94	22,32	21,96	22,02
	Composición estructural	$Celulosa_{db}$	% g/g sol	28,26	18,61 ± 3,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$Hemicelulosa_{db}$	% g/g sol	3,03	1,41 ± 0,62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$Lignina_{db}$	% g/g sol	36,33	42,65 ± 6,37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$Otros_{db}$ *	% g/g sol	28,80	32,72 ± 8,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Producto líquido	Balance de líquido	$w_{db,H_2O_{ptro}}$	% g/g liq	37,07	40,62 ± 1,06	39,44	40,88	42,22	31,82	42,10
		$w_{db,org}$	% g/g liq	62,93	59,38 ± 1,95	60,56	59,12	57,78	68,18	57,90
	Composición elemental	$C_{db,liq}$	% g/g liq	13,66	17,49 ± 1,29	19,83	15,53***	19,48***	12,87***	22,89***
		$H_{db,liq}$	% g/g liq	14,88	11,04 ± 1,45	10,65	5,90***	6,44***	6,19***	4,57***
		$N_{db,liq}$	% g/g liq	0,94	1,24 ± 0,19	0,88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		$O_{db,liq}$ *	% g/g liq	70,52	70,23 ± 2,73	68,65	71,36	65,95	73,26	67,43
		$Metanol_{db}$	% g/g liq	3,18	2,40 ± 0,08	3,05	2,38	2,14	0,60	1,10
	Compuestos orgánicos	$Ácido fórmico_{db}$	% g/g liq	0,85	1,06 ± 0,18	1,33	0,82	1,25	34,62	29,92
		$Ácido acético_{db}$	% g/g liq	36,92	32,89 ± 0,91	30,41	32,72	31,26	3,78	3,40
		$Furfural_{db}$	% g/g liq	5,06	3,59 ± 0,44	3,38	3,47	3,39	0,98	1,95
		$Ácido láctico_{db}$	% g/g liq	1,29	1,02 ± 0,43	1,26	1,75	1,96	8,25	7,21
		$Fenol_{db}$	% g/g liq	3,83	7,93 ± 0,27	7,34	7,47	7,85	0,94	0,95
		$Tolueno_{db}$	% g/g liq	0,68	1,18 ± 0,15	1,10	0,77	0,82	2,31	2,20
		$Ácido propanoico_{db}$	% g/g liq	2,39	2,03 ± 0,23	1,90	1,78	1,42	1,47	1,45
		$Guaiacol_{db}$	% g/g liq	1,35	1,63 ± 0,21	1,43	1,47	1,57	9,92	6,31
		$Otros_{diferencia_{db}}$	% g/g liq	4,14	4,32 ± 4,17	7,52	5,05	4,90	0,60	1,10
		Poder calorífico	$HHV_{db,liq}$	MJ/kg liq	1,52	6,45 ± 0,56	9,44	5,89**	6,73**	7,84**
$HHV_{db,org}$	MJ/kg org		2,42	10,87 ± 0,57	15,59	10,51**	11,97**	12,24**	11,52**	

* Calculado por diferencia

** Calculado con aproximaciones experimentales de Ecuaciones 3.15 y 4.28

*** Calculado a partir de las Ecuaciones 3.9 a 3.11

n.d. No determinado

Bibliografía

- [1] Fedepalma y Cenipalma, “Reporte - Síntesis del Proyecto GEF Conservación de la Biodiversidad en las Zonas de Cultivos de Palma: Capitulo 1 Antecedentes y problemática”, Bogotá, 2013.
- [2] González, A. y Delgado Ruiz, J., “Minianuario Estadístico 2016 - Fedepalma - FFP”, Colombia, 2016.
- [3] Arevalo, A., Ramirez, N. y Garcia Nunez, J. A., “Diagnóstico de generación, aprovechamiento y disposición actual de biomasa en plantas de beneficio de Colombia”, en Congreso CONICCA - 2015, 2015, pp. 269-277.
- [4] Casta, T. y Romero, M., “Boletín Técnico No. 31 - Fedepalma: Compostaje de subproductos de la agroindustria de palma de aceite en Colombia: estado del arte y perspectivas de investigación”, Bogotá, D.C., Colombia, 2012.
- [5] Torres Carrasco, R., Giron Amaya, E. y Rincon Vargas, F. M., “Minianuario Estadístico 2013”. Molher, Bogotá, p. 54, 2013.
- [6] Luz Aida Moya Alvarez, “Determinación de la capacidad celulolítica in vitro de consorcios de hongos provenientes de suelo del bosque alto andino y tusas de palma de aceite (*eleaeis guinensis jacq*) en descomposicion sobre dos sustratos: tusa y celulosa microcristalina”, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia., 2011 - Tesis.
- [7] Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T. y Boardman, R. D., “A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications”, *Industrial Biotechnology*, vol. 7, no. 5, pp. 384-401, 2011.
- [8] Uemura Y., Omar, W. N., Tsutsui, T. y Yusup, S. B., “Torrefaction of oil palm wastes”, *Fuel*, vol. 90, no. 8, pp. 2585-2591, ago. 2011.
- [9] Granados, D., Velásquez, H. y Chejne, F., “Energetic and exergetic evaluation of residual biomass in a torrefaction process”, *Energy*, vol. 74, jun. 2014.
- [10] Talero, G., Rincon, S. y Gonzalez Hassig, A., “Torrefacción de tusa y fibra de palma africana (*Elaeis guineensis*) procedente de los llanos orientales de Colombia. Determinación del efecto de la temperatura de torrefacción en las características de los productos”, *Revista Palmas*, vol. 38, no. 1, pp. 26-47, 2017.

- [11] Talero, G., Rincon, S. y Gonzalez, A., “Torrefacción de tusa prensada y fibra de palma africana (*Elaeis oleifera*) - Determinación de los rendimientos másico, energético y la composición proxima de los productos”, 1.a ed., vol. 2, no. 1. Medellin - Colombia: Editorial Universidad Pontificia Bolivariana, 2015.
- [12] Zapata S., A., Talero, G., Rincón, S. y Gonzalez Hassig, A., “Peletización de tusa y fibra de palma africana torrefacta: Evaluación del efecto de la temperatura de peletización y de torrefacción en la peletización y la calidad de los pellets”, *Revista Palmas*, vol. 38, no. 2, pp. 63-84, 2017.
- [13] Cadena Cala, T., “Caracterización de materiales *E. guineensis*, *E. oleifera* E Híbrido (*E. oleifera* X *E. guineensis*) del banco de germoplasma de CENIPALMA”, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2012 - Tesis.
- [14] Schultes, R. E., “Notas Taxonómicas, Etnobotánicas y de Nomenclatura sobre la *Elaeis**”, *Revista Palmas*, vol. 12, no. 3, pp. 17-21, 1991.
- [15] Cruz, A. y Coronado, M., “Caracterización molecular de palma de aceite *Elaeis guineensis* Jacq ., procedente de diferentes orígenes (Zaire y Camerún) usando marcadores microsátélites”, *Acta Agronómica*, vol. 65, no. 3, pp. 276-283, 2016.
- [16] Sandoval, M. C., “Manual Tecnico De Palma Africana”, San Pedro Sula, Cortes, Honduras, 2009.
- [17] Ramirez, N. E. y Garcia Nunez, J. A., “Inventario de la biomasa disponible en plantas de beneficio para su aprovechamiento y caracterización fisicoquímica de la tusa en Colombia”, *Revista Palmas*, vol. 36, no. 4, pp. 41-54, 2015.
- [18] Frantz, R. y Tetrault, R., “World Agricultural Production - U.S. Department of Agriculture”, 1.a ed. Washington DC: World Agricultural Production, 2016.
- [19] Potts, J., Lynch, M., Wilkings, A., Huppé, G., Cunningham, M. y Voora, V., “The State of Sustainability Initiatives Review - Chapter 11: Palm oil market”, 1.a ed. Winnipeg, Manitoba Canada, 2014.
- [20] González, A. C. y Delgado Ruiz, J., “Minianuario Estadístico 2015 - Fedepalma - FFP”, Colombia, 2015.
- [21] “Ley No. 1715 Por medio de la cual se regula la integración de las energías renovables no convencionales al Sistema Energético Nacional - República de Colombia - Gobierno Nacional”. 2014.
- [22] Shariff, A., Syairah, N., Aziz, M. y Abdullah, N., “Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Biochar Production and Characterisation”, *Journal of Physical Science*, vol. 25, no. 2, pp. 97-112, 2014.

- [23] Vassilev, S. V, Baxter, D., Andersen, L. K. y Vassileva, C. G., “An overview of the chemical composition of biomass”, *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913-933, 2010.
- [24] Khanday, W. A., Kabir, G. y Hameed, B. H., “Catalytic pyrolysis of oil palm mesocarp fibre on a zeolite derived from low-cost oil palm ash”, *Energy Conversion and Management*, vol. 127, pp. 265-272, 2016.
- [25] Gomez, A., Klose, W. y Rincon, S., “Pirólisis de biomasa: Cuesco de palma de aceite”. Kassel university press GmbH, 2008.
- [26] Gómez, M. A., “Craqueo in-situ de alquitranes sobre carbonizado de cuesco de palma en sistemas de gasificación de biomasa”, Universidad Nacional de Colombia, 2015 - Tesis.
- [27] Ratte, J., Marias, F., Vaxelaire, J. y Bernada, P., “Mathematical modelling of slow pyrolysis of a particle of treated wood waste.”, *Journal of hazardous materials*, vol. 170, no. 2-3, pp. 1023-40, oct. 2009.
- [28] Chew, J. J. y Doshi, V., “Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 8, pp. 4212-4222, oct. 2011.
- [29] Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. a. y Ptasinski, K. J., “Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 9, pp. 3748-3762, jul. 2011.
- [30] Konzak, S., “CEATI Biomass Torrefaction Evaluation Program CanBio Conference”, CEATI International Inc., 2013.
- [31] Acharya, B., Sule, I. y Dutta, A., “A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 2, no. 4, pp. 349-369, sep. 2012.
- [32] Phanphanich, M. y Mani, S., “Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass”, *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 2, pp. 1246-1253, ene. 2011.
- [33] Gómez Gutiérrez, C. A., “Modelamiento y simulación de un horno túnel industrial”, Universidad Nacional de Colombia, 2010 - Tesis.
- [34] Bergman, P. C. a, Boersma, a R., Zwart, R. W. R. y Kiel, J. H. a, “Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations”, The Netherlands, 2005.
- [35] Koppejan, J. y Biomass, P., “Status overview of torrefaction technologies”, no. December, 2012.

- [36] Kandiyoti, R., Herod, A. y Bartle, K., "Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids: Thermal Characterization and Analysis", 1st Editio. Elsevier Science, 2006.
- [37] Brown, M. E., "Introduction Thermal Analysis", 2nd Editio. Grahamstown, South Africa: KluwerAcademicPublishers, 2001.
- [38] Garcia-perez, M., "The Challenge of Studying Solid and Solid-Gas Thermochemical Reactions with Carbonaceous Materials: New Experimental and Theoretical Approaches", en Congreso CONICCA - 2015, 2015, p. 2016.
- [39] Blasi, C. Di y Lanzetta, M., "Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 41, pp. 287-303, 1997.
- [40] Gilbert, J. B., Kipling, J. J., McEnaney, B. y Sherwood, J. N., "Carbonization of polymers I-Thermogravimetric analysis", vol. 3. 1962.
- [41] ISO, "International Standard ISO 647 - Brown coals and lignites - Determination of the yield of tar, water, gas and coke residue by low temperature distillation". International Organization for Standardization, Switzerland, p. 15, 1974.
- [42] Venkata, B. K., "WBA Global Bioenergy Statistics 2014", Sweden, 2014.
- [43] Cremers, M., Koppejan, J. y Middelkamp, J., "Status overview of torrefaction technologies", Netherlands, 2015.
- [44] Dhungana, A., Basu, P. y Dutta, A., "Effects of Reactor Design on the Torrefaction of Biomass", Journal of Energy Resources Technology, vol. 134, no. 4, p. 41801, 2012.
- [45] Dhungana, A., Basu, P. y Dutta, A., "Effects of Reactor Design on the Torrefaction of Biomass", Journal of Energy Resources Technology, vol. 134, no. 4, p. 41801, 2012.
- [46] Ratte, J., Fardet, E., Mateos, D. y Héry, J.-S., "Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor: TORSPYDTM column", Biomass and Bioenergy, vol. 35, no. 8, pp. 3481-3495, ago. 2011.
- [47] Teal, W. B., Gobel, R. J. y Jonson, A., "Biomass torrefaction system and method", 8,246,788 B2, 2012.
- [48] Poudel, J., Jae, T. O., Gu, H. y Chul, M., "Comparative study of torrefaction of empty fruit bunches and palm kernel shell", Journal of Material Cycles and Waste Management, vol. 19, no. 2, pp. 917-927, 2017.
- [49] Chew, J., Doshi, V. y Sankar, S. Y "Kinetic study of torrefaction of oil palm shell , mesocarp and empty fruit bunch", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 126, no. 2, pp. 709-715, 2016.

- [50] Sabil, K. M., Aziz, M. A., Lal, B. y Uemura Y. "Effects of torrefaction on the physicochemical properties of oil palm empty fruit bunches , mesocarp fiber and kernel shell", *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 351-360, 2013.
- [51] Muafah A., A., Khalik M., S. y Uemura Y. "A Study on Torrefaction of Oil Palm Biomass", *Journal of Applied Sciences*, vol. 12, no. 11, pp. 1130-1135, 2012.
- [52] Uemura Y., Omar, W., Aziah, N. yusup, S. y Tsutsui, T., "Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen", *Fuel*, vol. 103, pp. 156-160, 2013.
- [53] Uemura Y., Saadon, S., Osman, N., Mansor, N. y Tanoue, K., "Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide", *Fuel*, vol. 144, pp. 171-179, 2015.
- [54] Chen, W., Kuo, P., Liu, S. y Wu, W., "Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction", *Energy*, vol. 71, pp. 40-48, 2014.
- [55] Lu, K., Lee, W., Chen, W., Liu, S. y Lin, T., "Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres", *BIOSOURCE TECHNOLOGY*, vol. 123, pp. 98-105, 2012.
- [56] McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass", *Bioresource Technology*, vol. 83, no. 1, pp. 37-46, 2002.
- [57] Pelaez-Samaniego, M. R. yadama, V., Garcia-Perez, M., Lowell, E., y McDonald, A. G., "Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 109, pp. 222-233, sep. 2014.
- [58] Prins, M. J., Ptasinski, K. J. y Janssen, F. J. J. G., "More efficient biomass gasification via torrefaction", *Energy*, vol. 31, pp. 3458-3470, 2006.
- [59] Seggiani, M., "Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes", *Fuel*, vol. 78, no. 9, pp. 1121-1125, 1999.
- [60] Liu, B., He, Q., Jiang, Z., Xu, R. y Hu, B., "Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures", *Fuel*, vol. 105, pp. 293-300, 2013.
- [61] Holubcik, M., Jandacka, J. y Malcho, M., "Ash melting temperature prediction from chemical composition of biomass ash", *The Holistic Approach to Environment*, vol. 5, no. 3, pp. 119-125, 2015.
- [62] Janssen, A. H. H., "Thermogravimetric analysis for torrefaction - ECN-L-12-085", WP8 - 1st technical meeting, no. October, 2012.

- [63] Wannapeera, J., Fungtammasan, B. y Worasuwannarak, N., "Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, no. 1, pp. 99-105, sep. 2011.
- [64] Eseltine, D., Thanapal, S. S., Annamalai, K. y Ranjan, D., "Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases", *Fuel*, vol. 113, pp. 379-388, 2013.
- [65] Eseltine, D., "Effect of Using Inert and Non-Inert Gases on the Thermal Degradation and Fuel Properties of Biomass in the Torrefaction and Pyrolysis Region", Texas A&M University, 2011 - Tesis.
- [66] Bach, Q., Ngoc, T., Tran, K., Bao, N. y Thi, D., "Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass torrefied in various atmospheres", *Energy Conversion and Management*, vol. 141, pp. 72-78, 2017.
- [67] Saadon, S., Uemura Y. y Mansor, N., "Torrefaction in the Presence of Oxygen and Carbon Dioxide: The Effect on Yield of Oil Palm Kernel Shell", *Procedia Chemistry*, vol. 9, pp. 194-201, 2014.
- [68] Peng, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S. y Lim, C. J., "Torrefaction and densification of different species of softwood residues", *Fuel*, vol. 111, pp. 411-421, sep. 2013.
- [69] Loh, S. K., "The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source", *Energy Conversion and Management*, vol. 141, pp. 285-298, 2017.
- [70] García-Ubaque, C. a, Vaca-Bohórquez, M. L. y Talero, G., "Aprovechamiento de Biomasa Peletizada en el Sector Ladrillero en Bogotá-Colombia: Análisis Energético y Ambiental", *Información tecnológica*, vol. 24, no. 3, pp. 115-120, 2013.
- [71] Baerns, M., H. H. und A. R., "Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie. Band 1.", New York 1987, 1990.
- [72] Fogler, H. S., "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas", 3era edici. Prentice Hall, 2001.
- [73] Basu, P., "Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction", First Edit. Jamestown Road, London: Elsevier Inc., 2013.
- [74] Anca-Couce, A. y Zobel, N., "Numerical analysis of a biomass pyrolysis particle model: Solution method optimized for the coupling to reactor models", *Fuel*, vol. 97, pp. 80-88, jul. 2012.

- [75] Basu, P., Rao, S. y Dhungana, A., "An investigation into the effect of biomass particle size on its torrefaction", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 91, no. 3, pp. 466-474, mar. 2013.
- [76] Fu, P. et al., "FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 88, no. 2, pp. 117-123, 2010.
- [77] Demirbas, A., "Calculation of higher heating values of biomass fuels", *Fuel*, vol. 76, no. 5, pp. 431-434, 1997.
- [78] Sheng, C. y Azevedo, J. L. T. A., "Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data", *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, pp. 499-507, 2005.
- [79] Li, C. y Suzuki, K., "Tar property , analysis , reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview", *Renewable & sustainable energy reviews*, vol. 13, no. 2009, pp. 594-604, 2010.
- [80] Prins, M. J., Ptasinski, K. J. y Janssen, F. J. J. G., "Torrefaction of wood Pt 1", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 77, no. 1, pp. 28-34, ago. 2006.
- [81] Chen, W. H. y Kuo, P. C., "Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis", *Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6451-6460, 2011.
- [82] Luo, X., "Torrefaction of biomass - a comparative and kinetic study of thermal", *Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences*, 2011.
- [83] Shafizadeh, F. y Chin, P. P. S., "Thermal Deterioration of Wood", *Wood Technology: Chemical Aspects*, vol. 43, pp. 57-81, 1977.
- [84] Nikolopoulos, N. et al., "Modeling of Wheat Straw Torrefaction as a Preliminary Tool for Process Design", *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 3, pp. 409-420, ene. 2013.
- [85] Fernández Ospina, L. M., "Síntesis de carbón activado peletizado a partir de mineral del Cerrejón", *Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá*, 2014 - Tesis.
- [86] Mongeau, R. y Brassard, R., "Determination of Neutral Detergent Fiber, Hemicellulose, Cellulose, and Lignin in Breads.", *Cereal Chem*, vol. 56, no. 5, pp. 437-440, 1979.
- [87] Lewis, R. J., "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 15th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [88] Chang, S., Zhao, Z., Zheng, A., He, F., Huang, Z. y Li, H., "Characterization of products from torrefaction of sprucewood and bagasse in an auger reactor", *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 11, pp. 7009-7017, 2012.

- [89] Schmitz, W., "Konversion biogener Brennstoffe für die Nutzung in Gasturbinen. Nr. 459", 6ta edició. München: Fortschritt-Berichte VDI, 2001.
- [90] Espinosa, J. C. y N, J. A. G., "Caracterización y manejo de subproductos del beneficio del fruto de palma de aceite", Bogotá, D.C., Colombia, 2011.
- [91] Fernández Díez, P., "Centrales térmicas". Escuela Universitaria de Cantabria, 2008.
- [92] Chen, W., Zhuang y Liu, S., Juang, T. y Tsai, C., "Bioresource Technology Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres", *Bioresource Technology*, vol. 199, pp. 367-374, 2016.
- [93] Xu, F., Linnebur, K. y Wang, D., "Torrefaction of Conservation Reserve Program biomass: A techno-economic evaluation", *Industrial Crops and Products*, vol. 61, pp. 382-387, nov. 2014.
- [94] Xin, S. et al., "Chemical structure evolution of char during the pyrolysis of cellulose", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 116, pp. 263-271, 2015.
- [95] Wang, S., Dai, G. yang, H. y Luo, Z., "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 62, pp. 33-86, 2017.
- [96] Wang, S., "Pyrolysis of Biomass", Walter de. Berlin/Boston: Science Press Beijin, 2017.
- [97] Amen-chen, C., Pakdel, H. y Roy, C., "Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review", *Bioresource Technology*, vol. 79, pp. 277-299, 2001.
- [98] Wright, C. T., Kenny, K. L. y Hess, J. R., "A Review on Biomass Densification Technologies for Energy Application Jaya Shankar Tumuluru", Idaho, 2010.
- [99] S.M. Sadrameli et al., "Prediction of higher heating values for saturated fatty acids from their physical properties", *Fuel*, vol. 87, pp. 1776-1780, 2008.
- [100] Cox, J. D., "The heats of combustion of phenol and the three cresols", *Pure Appl. Chem.*, vol. 2, pp. 125-128, 1961.
- [101] Chao, J.; Rossini, F. ., "Heats of combustion, formation, and isomerization of nineteen alkanols", *J. Chem. Eng.*, vol. 10, pp. 374-379, 1965.
- [102] Schjanberg, E., "Die Verbrennungswarmen und die Refraktionsdaten einiger chlorsubstituierter Fettsauren und Ester.", *Phys. Chem. Abt. A*, vol. 172, pp. 197-233, 1935.
- [103] Avramescu, F.; Isagescu, D. A., "Heats of combustion of mono- and difurfurylidene acetone", *Rev. Roum. Chim.*, vol. 23, pp. 655-659, 1978.

- [104] Shen, C., W., L. y Zhou, C., "Investigation on molar heat capacity, standard molar enthalpy of combustion for guaiacol and acetyl guaiacol ester", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 12, pp. 1772-1778, 2016.
- [105] Schmidlin, M. J., "Recherches chimiques et thermochimiques sur la constitution des rosanilines", *Ann. Chim. Phys.*, vol. 1, pp. 195-256, 1906.
- [106] Saville, G., "The heat of combustion, solution and ionization of lactic acid", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 55, pp. 2036-2038, 1959.
- [107] Bates, R. B. y Ghoniem, A. F., "Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry", *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, vol. 134, pp. 331-340, 2013.
- [108] Yan, W., Hastings, J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. y Victor, R. V., "Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass", *Energy & Fuels*, no. 13, pp. 4738-4742, 2010.
- [109] Aragonéz González, M. P., "Análisis Termogravimétrico de la Pirólisis de Biosólidos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual El Salitre", Universidad Nacional de Colombia, 2015 - Tesis.
- [110] Shafizadeh, F. y McGinnis, G. D., "Chemical composition and thermal analysis of cottonwood", *Carbohydrate Research*, vol. 16, no. 2, pp. 273-277, 1971.
- [111] Mszros, E., Vrhegyi, G., Jakab, E. y Marosvlgyi, B., "Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an Energy Plantation Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an Energy Plantation", *Review Literature And Arts Of The Americas*, no. 10, pp. 497-507, 2004.
- [112] García Patino, H. J., "Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo", Universidad Nacional de Colombia - sede Bogotá, 2011 - Tesis.
- [113] Manyá, J. J., Velo, E. y Puigjaner, L., "Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 3, pp. 434-441, 2003.
- [114] Ferziger, J. H. y Peric, M., "Computational Methods for Fluid Dynamics", 3er Edición. Berlin; Heidelberg: Springer - Verlag - Stanford University, 2002.
- [115] Patankar, S., "Numerical heat transfer and fluid flow", Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. pp. 1-197, 1980.
- [116] Chen, D., Zheng y. y Zhu, X., "Determination of effective moisture diffusivity and drying kinetics for poplar sawdust by thermogravimetric analysis under isothermal condition", *Bioresource Technology*, vol. 107, pp. 451-455, 2012.

-
- [117] Cengel y. A. y Boles, M. A., “Thermodynamics: an engineering approach”, 6°th editi. Michigan University: McGraw-Hill Higher Education, 2009.
- [118] Datta, K., “Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations”, *Journal of Food Engineering*, vol. 80, no. 1, pp. 80-95, 2007.
- [119] Rincón, S., Gómez, A. y Klose, W., “Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial”. Kassel university press GmbH, 2011.