Estudio de la condensación fraccionada de los gases de pirólisis del cisco de café

Camilo Alejandro Uribe Vargas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2021

Estudio de la condensación fraccionada de los gases de pirólisis del cisco de café

Camilo Alejandro Uribe Vargas

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar el título de

Magister en Ingeniería Química

Director: Ph.D. Farid Chejne Jana

Línea de Investigación:

Aprovechamiento de la biomasa

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2021

Agradecimientos

Doy gracias a mi director, el profesor Farid Chejne, por orientar este trabajo. A Fernando Ceballos por la ayuda en la elaboración del prototipo de pruebas, a Javier Ordoñez por enseñarme a hacer titulaciones Karl Fischer, a Juan Carlos Maya por su ayuda en el planteamiento del modelo de transferencia de calor en aletas y a Mario Sánchez por sus valiosas recomendaciones experimentales. Finalmente, infinitas gracias a Raiza Manrique por su invaluable apoyo, acompañamiento y paciencia en todas las etapas de este trabajo.

Agradezco especialmente al proyecto "*Estrategia de transformación del sector energético colombiano en el horizonte 2030*", financiado por la convocatoria 788 del ecosistema científico de Minciencias con número de contrato FP44842-210-2018, por proveer los recursos para esta investigación.

Estudio de la condensación fraccionada de los gases de pirólisis del cisco de café

Resumen

Se hicieron experimentos de condensación de vapores pirolíticos de cisco de café en un sistema de condensación fraccionada de dos etapas, con temperaturas de condensación de 80 y 0 °C respectivamente. Se probaron condensadores de tres materiales con diferentes energías superficiales, con el fin de observar su efecto en el rendimiento y composición del bioaceite, utilizando las técnicas de GC/MS, FTIR y titulación Karl Fischer en las fracciones líquidas obtenidas. Los rendimientos de bioaceite por unidad de área obtenidos fueron proporcionales a la energía de la superficie de condensación, lo que se atribuye a la mayor mojabilidad de estas superficies que afecta el tamaño crítico de las gotas durante la condensación. En ambas etapas, se obtuvieron fracciones con diferentes características: el líquido condensado a 80 °C tuvo una menor humedad y fue abundante en fenoles y azúcares, mientras que la condensada a 0 °C fue rica en compuestos más livianos como ácidos y cetonas, lo que le brindan potencial para la refinación de biocombustibles. Aunque no hubo diferencias significativas en las composiciones de las fracciones condensadas en diferentes superficies, el uso de materiales de baja energía superficial podría ser beneficioso en el diseño de nuevos sistemas de colección de bioaceite, debido a sus mejores tasas de condensación. Finalmente, a partir de un modelo de transferencia de calor para la condensación por película de gases de pirólisis, se diseñó un sistema de condensación fraccionada para un reactor de lecho fluidizado de escala semiindustrial.

Study of the fractional condensation of coffee husk pyrolysis vapors

Abstract

Coffee is the major crop produced in Colombia, making it worthwhile to investigate ways to put its wastes to effective use, to improve the industry competitiveness. In this work, coffee husk pyrolysis vapor condensation experiments were performed in a two-stage condensation system, with condenser temperatures of 80 °C and 0°C. Three different condenser surface materials of varying surface energy were tested to observe their effect on bio-oil yields and composition, using GC/MS, FTIR spectroscopy and Karl Fischer in the obtained fractions. Bio-oil yields per unit area were found to be proportional to the condensation surface energy, attributed to the higher surface wettability effect on critical

drop size during condensation. In both stages, fractions with different characteristics were obtained: the liquid condensed at 80°C had a much lower water content and was abundant in phenols and sugars, while the one condensed at 0 °C was rich in lighter compounds like acids and ketones, giving the first stage fraction potential for further refining into biofuels. Although there were no noticeable differences in the compositions of the fractions condensed on different surfaces, the use of low energy materials could be beneficial in the design of new bio-oil collection systems, owing to the improved rate of condensation.

Contenido

Introducción 1

Capítulo I. Aspectos teóricos y estado del arte de la condensación fraccionada de gases de pirólisis 3

1.1 Condensación: Aspectos teóricos 4

1.1.1 Tensión superficial y su influencia en el fenómeno de condensación 5

1.1.2 Ángulo de contacto, energía superficial y mojabilidad de superficies 7

1.1.3 Transferencia de calor en el proceso de condensación 9

1.2 Composición del bioaceite 11

1.3 Propiedades del bioaceite 13

1.3.1 Peso molecular y punto de ebullición 13

1.3.2 Presiones parciales en el gas de pirólisis 15

1.4 Sistemas de obtención de bioaceite 16

1.4.1 Remoción de char 16

1.4.2 Sistemas de condensación 17

1.4.3 Captura de aerosoles 19

1.5 Sistemas de condensación de múltiples etapas 19

1.5.1 Sistemas de múltiples etapas con un solo producto líquido 19

1.5.2 Sistemas de condensación fraccionada 20

Capítulo II. Estudio de la condensación fraccionada de gases de pirólisis de cisco de café sobre diferentes superficies 26

2.1 Metodología 26

2.2 Resultados y Análisis 31

2.3 Conclusiones parciales 45

Capítulo III. Diseño de un sistema de condensación fraccionada. 47

3.1 Antecedentes 47

3.2 Metodología 50

3.3 Diseño propuesto para los condensadores 66

3.4 Ensamble del tren de condensación y consideraciones finales 77

3.5 Conclusiones parciales 79

Conclusiones finales 80

BIBLIOGRAFÍA 81

ANEXO 88

Figuras

Figura 1. Regímenes de condensación heterogénea [9] 4
Figura 2. Diferencia en las fuerzas intermoleculares que experimentan las moléculas en el bulto y la superficie del fluido. (Tomado de [12]) 5
Figura 3. Ángulo de contacto [9] 8
Figura 4. Resistencias térmicas bajo modos de condensación: (a) Película (b) Gotas [9] 10
Figura 5. Resistencias en condensación por gotas bajo la presencia de gases no condensables [10] 11
Figura 6. Presión de saturación vs temperatura de saturación para algunos gases de pirólisis [33] 16
Figura 7. Esquemas de los tipos de condensadores directos mencionados [23] 17
Figura 8. Tipos de condensador a) Graham, b) Allihn, c) Espiral [4] 19
Figura 9. Esquema del montaje experimental 27
Figura 10. a. Tren de condensación experimental, b. Condensadores de acero inoxidable, c. Termografía de prueba de calentamiento 29
Figura 11. A). Muestra condensada a 80 °C B). Muestra condensada a 0 °C. C). Muestra condensada a 80 °C. 31
Figura 12. Rendimiento de condensado por unidad de área para diferentes energías superficiales. 33
Figura 13. Cromatograma GC/MS de la primera etapa de condensación (80°C) sobre vidrio ... 36
Figura 14. Cromatograma GC/MS de la segunda etapa de condensación (~0°C) sobre vidrio.. 37
Figura 15. Cromatogramas GC/MS de las dos etapas de condensación 38
Figura 16. Diagramas de Van Krevelen de a) primera b) segunda etapa de condensación..... 38
Figura 17. Espectros de masas de la primera etapa para las diferentes superficies de condensación probadas 39
Figura 18. Espectros de masas de la segunda etapa para las diferentes superficies de condensación probadas 40
Figura 19. Espectro FTIR de las muestras condensadas en las dos etapas para el acero inoxidable 41
Figura 20. Espectros FTIR para las fracciones condensadas en diferentes materiales de superficie a. Condensados 80 °C b. Condensados a 0°C..... 42
Figura 21. Esquema de resistencias térmicas para la condensación en película de gases pirolíticos. 51
Figura 22. Representación del condensador propuesto 67
Figura 23. Parámetros geométricos aleta cuadrada [88] 68
Figura 24.Variación de la temperatura de la aleta sin calentamiento ni refrigeración..... 70
Figura 25. Estado estable para la aleta en 80°C en el primer condensador..... 71
Figura 26. Estado estable para la aleta en 0°C en el segundo condensador 71

Figura 27. Esquema del ESP de dos etapas. Tomado de [89] 74
Figura 28. Configuración propuesta para el precipitador electrostático. 76
Figura 29. Ensamble final del sistema de condensación fraccionada..... 78

Tablas

Tabla 1. Familias de compuestos relevantes en el Bioaceite [26] 12
Tabla 2. Punto de ebullición normal y peso molecular de diferentes componentes presentes en el bioaceite. Adaptado de [4], [28], [29]. 14
Tabla 3. Sistemas experimentales de condensación fraccionada 20
Tabla 4. Energía superficial de los materiales usados en los condensadores..... 27
Tabla 5. Dimensiones y masa del condensador para los cuerpos de los 3 condensadores..... 27
Tabla 6. Condiciones de los experimentos de pirólisis 28
Tabla 7. Resultados de rendimiento para los experimentos de condensación en diferentes superficies 32
Tabla 8. Contenido de humedad en las dos etapas para diferentes superficies de condensación 44
Tabla 9. pH del condensado a 0°C para diferentes materiales. 45
Tabla 10. Condiciones de cálculo para la transferencia de calor en los modelos implementados 64
Tabla 11. Coeficientes de transferencia de calor totales para los modelos de condensación implementados 66
Tabla 12. Flujos estimados para los dos refrigerantes en las dos etapas. 73
Tabla 13. Elementos principales del ensamble 79
Tabla 14. Compuestos detectados en el cromatograma de la primera etapa..... 88
Tabla 15. Compuestos detectados en el cromatograma de la segunda etapa 90

Introducción

La biomasa comprende todo el material orgánico formado a través de la fotosíntesis, incluyendo animales, plantas y microorganismos[1]. Fue la fuente de energía más utilizada por la humanidad desde sus inicios como civilización, cuando las primeras comunidades utilizaban la madera como combustible para cocinar y calentarse, hasta el siglo XVII, cuando empezó la explotación del carbón mineral en Inglaterra y Alemania, dando lugar a la revolución industrial [2]. Debido a la creciente demanda energética, al carácter no renovable de los combustibles fósiles y a los problemas ambientales derivados de su consumo, durante los últimos años, la biomasa ha vuelto a atraer cada vez mayor atención debido a su potencial como recurso renovable a partir de desechos sólidos, tanto para la generación de energía mediante biocombustibles como para la obtención de productos de alto valor.

Actualmente existen dos caminos para el aprovechamiento de la biomasa: los procesos de conversión termoquímica y los de conversión biológica. La pirólisis rápida es uno de estos procesos de descomposición termoquímica, en el cual la biomasa se somete a altas tasas de calentamiento en ausencia de agentes oxidantes. El principal producto de la pirólisis rápida es el bioaceite, acompañado de biochar y gases permanentes en menores proporciones [3].

El bioaceite producto de la pirólisis rápida, es un líquido complejo obtenido de la condensación de gases pirolíticos, compuesto por moléculas derivadas de la degradación de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos. El bioaceite tiene un alto contenido de agua, algunas partículas sólidas, compuestos oxigenados y oligómeros de alto valor industrial; no obstante, su aprovechamiento representa actualmente un desafío, debido a la complejidad de los procesos de extracción que dificultan su aplicación a escalas mayores a las de laboratorio [4]. La condensación fraccionada es uno de los métodos *in situ* (acoplado al reactor de pirólisis) más promisorios para el aislamiento de compuestos de alto valor y el incremento de la calidad del bioaceite, debido a sus posibilidades de escalado y bajo costo frente a otros métodos de separación.

La investigación en la producción de bioaceite ha estado enfocada tradicionalmente en la tecnología de los reactores y la modificación de los parámetros del pirólisis para la maximización del rendimiento y calidad de bioaceite. Sin embargo, se ha demostrado que el sistema de condensación utilizado también impacta directamente en las características del líquido final obtenido [5], por lo que una correcta comprensión de la condensación del gas de pirólisis y un diseño adecuado del sistema de condensación debe ser tenido en cuenta si se desea un aprovechamiento económicamente viable del bioaceite o sus componentes de alto valor.

El presente trabajo de investigación se divide en tres capítulos. En el primero, se aborda el estado del arte de la condensación fraccionada de gases de pirólisis, haciendo énfasis en los aspectos teóricos de la interacción con la superficie en el fenómeno de condensación, además de la composición y características del bioaceite. En el segundo capítulo, se presenta la metodología y el análisis de los resultados de experimentos de condensación fraccionada de gases de pirólisis de cisco de café, con énfasis en la identificación del efecto de la superficie de condensación sobre el rendimiento y características del condensado. Por último, en el capítulo final, basado en los

hallazgos experimentales del estudio, se diseña un sistema de condensación fraccionada para el reactor de pirólisis rápida del laboratorio de ciencias de la energía de la Universidad Nacional, sede Medellín.

Capítulo I. Aspectos teóricos y estado del arte de la condensación fraccionada de gases de pirólisis

El bioaceite producto de la pirólisis de la biomasa es un líquido con alta humedad, acidez e inestabilidad química [6], que no puede ser aprovechado en aplicaciones convencionales sin antes pasar por procesos de separación o mejora (*upgrading*), que incrementan los costos y la dificultad de la extracción de compuestos útiles.

En la selección de un proceso adecuado de extracción de compuestos de alto valor a partir del bioaceite, se debe tener en cuenta que este no es apto para la destilación, debido a su alto contenido de grupos oxigenados que requiere de hidrotratamiento a altas presiones (de entre 10-30 MPa) y temperaturas (entre 523 y 673 K) para la remoción de oxígeno en el bioaceite [7]. Adicionalmente, algunos de los componentes se degradan y producen residuos sólidos a temperaturas mayores de 100°C, lo que agrega complejidad a los profesos operativos de las refinerías. Otros procesos de separación como la cromatografía líquida y la centrifugación son inviables por ser costosos y de difícil escalado [4].

La condensación fraccionada es una tecnología alternativa que busca el aprovechamiento del bioaceite a partir de su separación en fases líquidas, con mayor potencial de refinación para la obtención de productos de alto valor y de combustibles de calidad. En este proceso, el gas de pirólisis pasa por un tren de condensación con etapas a temperaturas progresivamente menores, lo que permite obtener fracciones líquidas diferenciadas por su temperatura de condensación, con diferentes propiedades físicas y químicas [8]. Esta técnica podría hacer viable económicamente el aislamiento de compuestos de alto valor a partir de la biomasa, por lo que ha despertado mucho interés de cara al futuro de la explotación de este recurso renovable.

En este capítulo se describen algunos aspectos teóricos del fenómeno de condensación, con el fin de identificar aquellas propiedades que afectan en mayor medida la interacción del condensado con las superficies. Posteriormente, se analiza el bioaceite, haciendo énfasis en sus características más relevantes para el proceso de condensación fraccionada, como lo son la naturaleza de las familias químicas que lo integran y el punto de ebullición de sus componentes. Por último, se presenta una revisión del estado del arte de los sistemas de condensación fraccionada de gases de pirólisis, con el fin de brindar un contexto adecuado a los experimentos desarrollados en el capítulo 2.

1.1 Condensación: Aspectos teóricos

La condensación es un fenómeno de cambio de fase gaseosa a líquida, que ocurre cuando un vapor saturado o sobrecalentado, puro o multicomponente, entra en contacto con un medio por debajo de la temperatura de condensación. La condensación se inicia con la nucleación de pequeñas gotas; la cual, puede ser de dos tipos [9]:

- **Homogénea:** La nucleación se inicia en un punto del vapor que no está en contacto con ninguna superficie, sólo rodeado de vapor sobreenfriado (Ver Figura 1a).
- **Heterogénea:** La nucleación se da en la interfase de una fase de vapor metaestable y otra fase (una pared, por ejemplo) (Ver Figura 1b).

Dentro de la condensación heterogénea, existen dos regímenes de condensación, que se dan de acuerdo a si la superficie es mojable o no con el condensado. Si la superficie es mojable con el condensado, se forma una película continua del fluido, en el fenómeno conocido como condensación en película. Si la superficie no es mojable con el condensado se obtiene condensación por gotas.

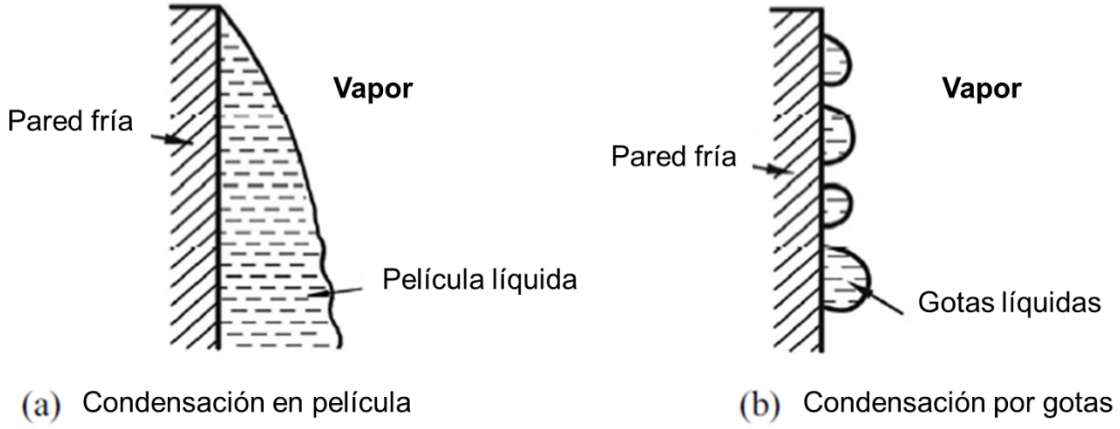


Figura 1. Regímenes de condensación heterogénea [9]

La condensación por gotas es preferible a la de película ya que las gotas dejan espacios de pared libre que mejoran la transferencia de calor. Además, en superficies verticales la coalescencia acelerada de gotas permite que lleguen a tamaños críticos, haciendo que su peso venza su histéresis de contacto y caigan arrastrando más gotas, dejando nuevos espacios libres para el proceso, en consecuencia logrando mayores tasas de condensación [10].

1.1.1 Tensión superficial y su influencia en el fenómeno de condensación

Las características de la interfase presentan una gran importancia para la definición de la interacción superficie-condensado. Dentro de estas características, la tensión superficial es quizás la más importante de estas propiedades del fluido, debido a que afecta más el rango de la interacción que las propiedades del bulto del fluido [11].

La tensión superficial puede definirse como una medida de la energía libre de los líquidos en su interfase. Cualitativamente puede describirse como la fuerza que actúa sobre la superficie de un líquido, que tiende a impedir el incremento de su área superficial. Este fenómeno se debe a las fuerzas intermoleculares, que son diferentes si la molécula se sitúa en el bulto o la superficie del líquido. Las moléculas en el bulto están completamente rodeadas de otras moléculas, lo que ocasiona que las fuerzas intermoleculares de cohesión sean compartidas entre muchas moléculas. En el caso de las moléculas situadas en la interfase, al no tener moléculas cerca en la parte superior, experimentan una amplificación de estas fuerzas atractivas de cohesión sobre sus moléculas vecinas [12], como se observa en la Figura 2. Esta tendencia de la tensión superficial a reducir el área es la razón por la cual las gotas de los líquidos tienden naturalmente a una forma esférica, dado que es la geometría con menor relación superficie-volumen.

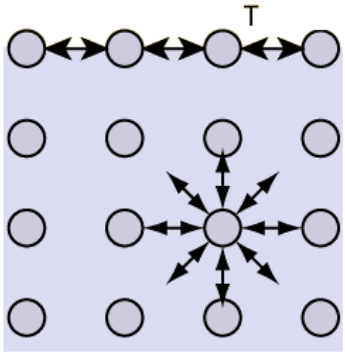


Figura 2. Diferencia en las fuerzas intermoleculares que experimentan las moléculas en el bulto y la superficie del fluido. (Tomado de [12]**)**

Para la definición termodinámica de la energía libre, normalmente se usa el ensamble gran canónico manteniendo fijo el potencial químico del sistema, en lugar de su número de moléculas. Esto se debe a que la interfase del líquido puede verse como un sistema abierto, en el que las moléculas pueden moverse entre el bulto y la superficie del material. Adicionalmente, las partículas en la región de la interfase deben mantenerse en equilibrio de potencial químico con las partículas del bulto del material. De esta manera, se emplea el gran potencial Ω, que para un sistema de un componente se describe como:

$$\Omega \equiv F - \mu N \tag{1}$$

Donde μ es el potencial químico y N el número de moléculas. F corresponde a la energía libre de Helmholtz, definida en forma diferencial como:

$$dF = -SdT - pdV \tag{2}$$

Siendo S la entropía, T la temperatura absoluta, p la presión y V el volumen del sistema. Así, reemplazando (2) en (1) y reescribiendo en forma diferencial, tenemos la tensión superficial σ:

$$d\Omega \equiv \sigma dA - SdT - pdV - nd \tag{3}$$

Donde A es el área superficial del sistema. Así, la tensión superficial se define como el exceso de energía libre por unidad de área, cuando se mantienen fijos la temperatura, el volumen y el potencial químico:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A}\right)_{T,V,\mu} \tag{4}$$

Las unidades de la tensión superficial están dadas en fuerza sobre unidad de longitud, normalmente en mN/m. Se debe aclarar que la tensión superficial es una propiedad que no es exclusiva del líquido, sino propia de la interfase del líquido con otro medio. Sin embargo, comúnmente solo se le llama tensión superficial a la energía libre de la fase líquido-vapor, mientras que en los otros casos se conoce como energía superficial de la interfase (sólido-líquido o sólido-vapor).

La tensión superficial es crucial en la condensación por varias razones; una de ellas es que influye en el gradiente de presión de la interfase de la película de condensado en la condensación por película. En este tipo de condensación, la curvatura de la película de condensado cambia, debido a la variación del espesor de la capa de condensado a lo largo del flujo, que es más gruesa en la salida que en la entrada de los gases. Esta dependencia está dada por:

$$\frac{dP}{dx} = \sigma \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{r}\right) \tag{5}$$

Donde r corresponde a la curvatura del condensado y x está medido en la dirección del flujo. Cuando la ecuación 5 se incluye en un análisis de transferencia de calor siguiendo la teoría de Nusselt, la ecuación diferencial para el grosor de la película de condensado pasa de ser de primer a cuarto orden, dificultando la selección de condiciones de frontera apropiadas para el cálculo de la transferencia de calor [13]. Por otra parte, en el régimen de condensación por gotas, la tensión superficial determina el tamaño de la gota más pequeña termodinámicamente viable:

$$r_{min} = \frac{2\sigma v_f T}{h_{fg} \Delta T} \tag{6}$$

El radio mínimo permite calcular el tamaño del sitio de nucleación más pequeño, y así, para una superficie dada, la proximidad y por ende la densidad de gotas primarias o sitios activos, que normalmente se sitúa entre los 10^7 10^9 sitios por mm^2. Adicionalmente la tensión superficial es la propiedad que gobierna la velocidad de coalescencia de las gotas, al lado de las fuerzas inerciales y viscosas [13], por lo que juega un papel fundamental en la tasa de condensación, al influir directamente en la tasa de barrido de gotas que permite limpiar la superficie de condensado y reducir la resistencia térmica para el flujo de calor del gas a la superficie.

Por último, está quizás el efecto más importante de la tensión superficial sobre el fenómeno de condensación: su influencia en el ángulo de contacto, que determina la mojabilidad de las superficies y el régimen de condensación, tema en el que se profundizará a continuación.

1.1.2 Ángulo de contacto, energía superficial y mojabilidad de superficies

Consideremos el caso de una gota de líquido sobre un sustrato sólido. Debido a que existen tres fases, deben considerarse tres energías de interfase o tensiones superficiales: sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor. El ángulo de contacto (ver Figura 3), se refiere al ángulo formado por la gota del fluido sobre la superficie y depende de las tensiones superficiales entre las tres fases, descrito por la ecuación de Young-Dupré [14]:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \tag{7}$$

Donde:

σ_{sv} : Energía superficial solido-vapor

σ_{sl} : Energía superficial entre sólido líquido

σ_{lv} : Tensión superficial entre líquido y vapor.

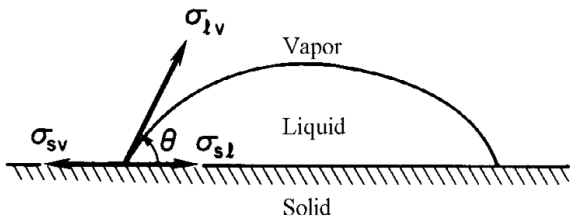


Figura 3. Ángulo de contacto [9]

Cuando el ángulo de contacto es mayor a 90°, el condensado no mojará la superficie y se dará la condensación por gotas. El criterio para determinar que esto suceda está dado por la tensión superficial crítica σ_{cr} , introducida por Fox y Zisman en los años 50 [15] dependiente sólo de la superficie. Si la tensión superficial del líquido σ_{lv} es mayor que la tensión superficial crítica de la superficie σ_{cr}, se dará condensación por gotas [9]. Como referencia, se tiene que la tensión superficial del agua a 1 atm de presión es de 58.91 x 10^{-3} N/m. Se debe aclarar que la independencia de la tensión superficial crítica de los fluidos pierde validez en el caso de mezclas y fluidos complejos, por lo que debe ser usada con cuidado [16].

La ecuación de Young-Dupré sólo aplica para superficies perfectamente planas e ideales, lo cual se aleja del comportamiento real, en el cual debido a imperfecciones en la superficie a lo largo de la línea de contacto de la gota se da el fenómeno de histéresis de contacto, en la que se presentan múltiples ángulos de contacto, cuyos valores se mueven entre dos extremos: ángulo de avance θ_a y ángulo de retroceso θ_r [16]:

$$H = \theta_a - \theta_r \tag{8}$$

Si la superficie donde se da la condensación fuera perfectamente plana, sin ninguna histéresis, la gota rodaría tan pronto la superficie tuviera una pequeña inclinación. En la realidad, existe un balance de la fuerza gravitacional sobre la gota y las tensiones interfaciales, que permite hallar la fuerza de histéresis por unidad de longitud, dada por [16]:

$$H = \frac{mg \sin(\alpha)}{w} = \sigma_{lv}(\cos\theta_a - \sin\theta_r) \tag{9}$$

Donde m es la masa de la gota, w es el ancho de la gota y α el ángulo mínimo para hacer la gota rodar. H representa la fuerza que ancla la gota en el sustrato sobre el que sucede la condensación. Tadmor [17] trabajó sobre la ecuación de Young-Dupré para hallar el ángulo de contacto de equilibrio termodinámico, equivalente al ángulo de contacto de la ecuación de Young, a partir de los ángulos de avance y retroceso:

$$\theta = \arccos\left(\frac{\Gamma_a \cos\theta_a + \Gamma_b \cos\theta_r}{\Gamma_a + \Gamma_b}\right) \tag{10}$$

Donde,

$$\Gamma_b = \left(\frac{\sin^3\theta_r}{(2 - 3\cos\theta_r + \cos^3\theta_r)}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\Gamma_a = \left(\frac{\sin^3\theta_a}{(2 - 3\cos\theta_a + \cos^3\theta_a)}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Donde Γ_b y Γ_a son agrupaciones de parámetros trigonométricos de los ángulos de avance y retroceso, producto de la organización de términos.

En el proceso de condensación, las interacciones entre la fase líquida y la sólida están muy influenciadas por la energía superficial del material sólido, que indica el trabajo requerido para formar una unidad de área de dicho material [18]. Los materiales con energías superficiales altas tienden a crear fuerzas de adhesión más fuertes con los líquidos, superando sus fuerzas cohesivas (tensión superficial), lo que se manifiesta en ángulos de contacto bajos en las gotas de condensado. Por otro lado, las superficies de condensación con bajas energías superficiales no logran vencer las fuerzas cohesivas internas del líquido, ejerciendo una menor fuerza de adhesión e impidiendo que la superficie se moje por completo. Así, la energía superficial de la fase sólida juega un papel importante en la determinación de la mojabilidad, que a su vez impacta muchos parámetros relevantes para la transferencia de calor en el diseño de sistemas de condensación, tales como nucleación de gotas, remoción de condensado y transporte de vapor condensable a través de la capa límite[19]. Estos parámetros pueden mejorarse a través de la aplicación de materiales hidrofóbicos en los condensadores [20], que mitigan el impacto negativo que la alta concentración de gases no condensables que la pirólisis tiene en la transferencia de calor.

En la mayoría de materiales convencionales, el comportamiento de la superficie al ser mojada con agua es similar a cuando es mojada por aceite, por lo que la gran mayoría de superficies hidrofóbicas son también oleofóbicas. Sin embargo, existen configuraciones especiales de materiales donde esta generalización no es correcta, por lo que se debe seleccionar con cuidado los materiales de los equipos de condensación [14].

1.1.3 Transferencia de calor en el proceso de condensación

El proceso de condensación debe superar una serie de resistencias térmicas para que se dé la transferencia de calor desde la pared hasta el medio a condensar. Estas resistencias dependen del tipo de condensación que ocurra: en el caso que haya una condensación en película uniforme en toda la superficie, la transferencia se da por conducción y puede aplicarse directamente la ley

de Fourier para hallar el flujo de calor [9]. En la condensación por gotas, la transferencia de calor no es uniforme, depende de la distribución y el tamaño de las gotas. Además, existe una componente de transferencia de calor por convección desde la pared descubierta adyacente a la gota.

En la Figura 4 se puede ver el esquema de las resistencias térmicas para los dos casos. R_w es la resistencia de la pared, R_{liquid} la resistencia asociada al líquido sobre la superficie, R_{cap} corresponde a la resistencia por depresión capilar a la temperatura de saturación de equilibrio, R_δ indica la resistencia de la interfase líquido-vapor, R_v es la resistencia a la transferencia de calor en la fase vapor y R_{conv} es la resistencia convectiva para el área descubierta en la condensación por gotas. Cabe aclarar que R_{liquid} es diferente para los dos casos, dado que la transferencia de calor en una película delgada es diferente a la que se da en la geometría de gota.

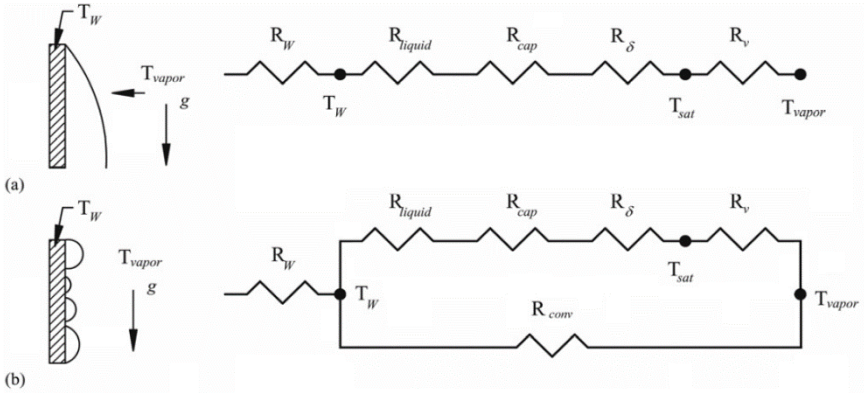


Figura 4. Resistencias térmicas bajo modos de condensación: (a) Película (b) Gotas [9]

El anterior modelo funciona para condiciones de vapor saturado, donde la resistencia de la fase de vapor puede ser despreciada. En presencia de gases no condensables, como en los casos de condensación de gases de pirólisis y la condensación de agua en condiciones atmosféricas, la resistencia a la transferencia de calor se ve incrementada por la aparición de una capa límite de gases no condensables que debe ser superada para que nuevo vapor alcance la superficie de la gota y se condense. Wrikamanayake et al [10] en su estudio de la dinámica de crecimiento de gotas por electromojado (*electrowetting)*, propusieron la inclusión de esta capa límite, en forma de dos resistencias en paralelo, como se puede observar en la Figura 5.

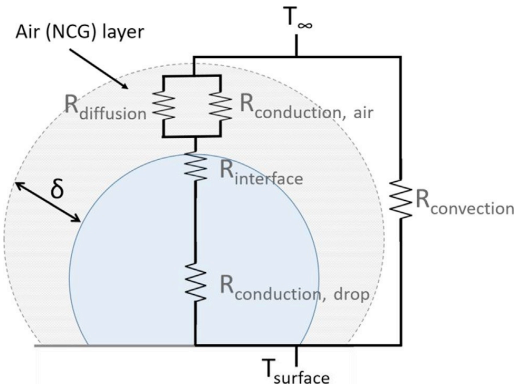


Figura 5. Resistencias en condensación por gotas bajo la presencia de gases no condensables [10]

La resistencia asociada a la difusión de vapor a través de la capa de no condensables está dada por:

$$R_{diff} = \frac{(T_\infty - T_i)}{\dot{m} h_{fg}} \tag{11}$$

Donde $\dot{m}$ es la tasa de condensación basada en datos experimentales, h_{fg} es el calor latente de condensación, T_i es la temperatura de interfase y T_∞ la temperatura ambiente. La conducción del aire, por su parte, está dada por

$$R_{diff} = \frac{\delta}{k_{gnc} S_{(r)}} \tag{12}$$

Donde k_{gnc} es la conductividad del gas no condensable, $S_{(r)}$ es el área proyectada y δ es el espesor de la capa límite, que es desconocida, pero puede ser aproximada igualando la tasa de condensación a la de difusión de masa [10].

En resumen, la condensación es un fenómeno muy complejo, cuyas características están estrechamente ligadas a la composición y propiedades del fluido condensable y su interacción con la superficie. Por lo tanto, es indispensable tener nociones de la composición y las propiedades del bioaceite para tomar consideraciones adecuadas en la elección de un diseño de condensador adecuado.

1.2 Composición del bioaceite

El bioaceite es el líquido obtenido de la condensación del vapor de la reacción de pirólisis de la biomasa. Es una mezcla de alta complejidad, en la que están presentes agua y cientos de compuestos de diferentes pesos moleculares entre los que se encuentran: fenoles, cetonas, ácidos, esteres, aldehídos, alcoholes, furanos, anhidroazúcares, compuestos nitrogenados, hidrocarburos y ácidos carboxílicos [21].

La distribución de estos compuestos en el bioaceite influye directamente en su potencial de aplicación y bajo condiciones de control cinético depende principalmente de la variabilidad de las proporciones de lignina, celulosa, hemicelulosa y extractivos contenidos en la biomasa original, por lo que se han realizado estudios para asociar la composición del bioaceite con la composición de su biomasa de origen [22]. Otros factores que afectan la composición y el rendimiento del bioaceite son la temperatura de pirólisis, tamaño de partícula de la biomasa, tipo de reactor y el sistema de condensación utilizado [23].

Debido a la gran diversidad de compuestos presentes en el bioaceite, se han realizado esfuerzos para su caracterización en términos de su composición química y propiedades físicas. Varias técnicas analíticas, como la cromatografía de gases acoplado a la espectroscopía de masas (GC/MS), entre otras, deben ser utilizadas simultáneamente para la caracterización completa de una muestra, por lo que no existe un estándar para el análisis de bioaceites [24]. Un acercamiento a esta caracterización es el fraccionamiento por medio de solventes orgánicos, en los que aprovecha la polaridad y acidez de los solventes como fuerza impulsora de la separación, siendo especialmente útil la separación del bio-aceite en dos fases: soluble y no soluble en agua [25].

Otro esquema de caracterización corresponde a la separación de compuestos por grupos o familias químicas. Stankovikj *et al.* describieron la composición del bioaceite como un grupo de familias agrupadas por su composición química y comportamiento térmico [26]. En la Tabla 1 se resumen las características principales de cada familia.

Tabla 1. Familias de compuestos relevantes en el Bioaceite [26]

Familia	Porcentaje en peso en el bioaceite	Características
Agua	15-30%	Compuesto más abundante en el bioaceite, proveniente de la humedad de la biomasa y generado reacciones de deshidratación durante la pirólisis. Se cuantifica generalmente mediante titulación Karl Fischer.
Compuestos C_2-C_4	8-26 %	Esta fracción se forma por reacciones de fragmentación de carbohidratos. Aquí se encuentran el Acetol, el glicolaldehido, ácido acético y ácido fórmico, generalmente cuantificados por GC/MS.
Monofenoles y Furanos	2-7%	Formados por la despolimerización de la lignina o sus productos oligoméricos. Generalmente cuantificados por GC/MS.
Oligómeros derivados de la lignina	15-27%	Esta fase también se conoce como lignina pirolítica. Se presenta en forma de un polvo insoluble en agua y se caracteriza por medio la precipitación en agua fría. Estos oligómeros se forman de reacciones de despolimerización de la lignina en un líquido.

Anhidroazúcares	10-20%	Esta familia es soluble en agua y contiene carbohidratos (mono y oligoanhidroazúcares) y otros oligómeros que no han sido caracterizados en su totalidad. Levoglucosan, cellobiosan y cellotriosan son los principales carbohidratos hallados en el aceite de pirólisis
Huminas pirolíticas	3-7%	Fracción olígomérica soluble en agua se ha detectado en análisis al bioaceite por medio de resonancia de ciclotrón de iones de transformada de Fourier (ICR-MS) y fluorescencia ultravioleta.
Oligómeros híbridos	11-18%	Al igual que las huminas, esta familia soluble en agua se ha detectado por medio de ICR-MS y fluorescencia ultravioleta. Aún no existen procedimientos estándar para la separación, cuantificación y caracterización de estas fracciones.

Es importante resaltar que mientras que la mayoría de fracciones livianas (agua, compuestos C2-C4, monofenoles y monoazúcares) tras el proceso de pirólisis se encuentran en fase gaseosa, las fracciones oligoméricas pesadas se encuentran en forma de aerosoles disueltos en el gas [27]. Se estima que solo cuatro moléculas (glicolaldehido, ácido acético, acetol y levoglucosan) pueden encontrarse en cantidades superiores al 5% en peso del bioaceite, lo suficientemente altas para justificar su extracción y comercialización [28].

1.3 Propiedades del bioaceite

Para el estudio de la condensación de gases de pirolisis, es importante conocer el comportamiento de algunas propiedades termodinámicas de sus componentes, especialmente aquellas relacionadas con el cambio de fase.

1.3.1 Peso molecular y punto de ebullición

Westerhof et al [29], plantearon un modelo matemático de condensación de gases pirolíticos basado en el equilibrio de fases, considerando el bio-aceite de biomasa maderosa como una mezcla de 13 grupos, representando cada uno de ellos con un compuesto con una presión de vapor conocida.

En la Tabla 2 se presenta el punto de ebullición normal y el peso molecular promedio de 13 subgrupos de sustancias, indicando a que familia corresponden. Si bien la temperatura de ebullición real depende de la presión parcial en el condensador, estos valores sirven como una referencia para determinar que compuestos se condensarán a mayor temperatura. Las temperaturas de ebullición tan cercanas entre sí hacen que la separación del bioaceite en componentes individuales sea muy improbable, por lo que el mejor enfoque sería la separación del componentes del bioaceite en compuestos livianos, medianos y pesados [4].

Tabla 2. Punto de ebullición normal y peso molecular de diferentes componentes presentes en el bioaceite. Adaptado de [4], [28], [29]**.**

Familia	Componentes	Peso molecular promedio (g/mol)	Punto de ebullición normal (K)
Compuestos C_1-C_4	Formaldehido, acetaldehido	31,4	250-300
	Propionaldehido, ácido glicólico, glioxal, acetona	65,4	300-330
	Metanol, ácido 2-oxobutanoico, etanol, MEK, 2-propanol	48,4	330-360
	Ácido fórmico, glicolaldehido, 5-hidroximetilfurfural	61,6	360-390
	Ácido acético, butanol, ácido lactico, 4-propilguaiacol, ácido propiónico, ácido acrílico, acetol	71	390-420
Monofenoles y furanos	ácido isobutírico, 2-hidroxi-2-ciclopentanona-1-una, 2-hidroxi-1-metil-ciclopentane-3-one, 1-hidroxi-2-butanone, furfural, ácido metacrílico, ácido n-butírico, coniferialdehido	105,8	420-450
	Fenol, ácido crotónico, ácido valérico, 3-hidroxipropanoic acid, o-cresol, tiglic acid, 4-ácido metilpentanóico, p-cresol, m-cresol, ácido hexanóico, guaiacol, 4-hidroxibenzaldehide, 4-methyl guaiacol, vinylguaiacol	125,3	450-500
	4-ethylguaiacol, 1,2-benzendiol, ácido levúlico, benzaoic acid, eugenol, siringol, vanillin, isoeugenol	150,9	500-550
Azúcares	Levoglucosan, glucosa, xylose, celobiosano, hidroquinona	160	558 para la hidroquinona
	Otros azúcares	320	∞
Oligómeros derivados de la lignina	Lignina pirolítica de bajo peso molecular	450	∞
	Lignina pirolítica de alto peso molecular	1050	∞
Extractivos	Algunos compuestos identificados pero sin datos cuantitativos de su contenido	∞	∞

Se puede observar que los compuestos más livianos, pertenecientes a las familias de C1-C4, los monofenoles, furanos y el agua, tienen menores temperaturas de ebullición, por lo que serían las últimas en condensarse. Por otro lado, compuestos pesados como los azúcares, derivados de la lignina y extractivos tienen altas temperaturas de ebullición, con algunos compuestos no condensables.

1.3.2 Presiones parciales en el gas de pirólisis

Los estudios experimentales y de modelamiento de condensación de gases de pirólisis asumen el equilibrio líquido-vapor y tratan el gas de pirólisis como un gas ideal [29]–[32]. A pesar de que el equilibrio líquido-vapor es una suposición difícil de probar experimentalmente, debido al desconocimiento de la composición cualitativa y cuantitativa del gas de pirólisis, Westerhof *et al.* [29] verificaron el comportamiento de su modelo experimentalmente con mezclas nitrógeno/vapor y nitrógeno/vapor/etanol, con caudales de nitrógeno iguales a los usados en pruebas de pirólisis, representando el bioaceite con el vapor y el etanol. Las cantidades de agua y etanol líquido recolectadas en el condensador después de estos experimentos correspondió bien con las predicciones del modelo que asume equilibrio líquido-vapor, por lo que se asumió que también lo haría con gases de pirólisis.

En un sistema de condensación que cumpla con la condición de equilibrio-líquido vapor, las fracciones líquidas y gaseosas de un compuesto dado están determinadas por la siguiente expresión [4]:

$$y_i P \varphi_i = x_i P_i^* \gamma_i$$

Donde y_i es la fracción de vapor, x_i es la fracción líquida, P es la presión total, φ_i es el coeficiente de fugacidad en la fase gaseosa, Pi* es la presión de saturación y γ_i corresponde al coeficiente de actividad en la fase líquida.

Pollard *et al.* [33], en su estudio sobre la caracterización de aceite fraccionado, graficaron el comportamiento de equilibrio líquido-vapor para algunos productos de un bioaceite específico, incluido en la Figura 6 , en el que no se tuvieron en cuenta las interacciones entre azeótropos ni otras interacciones moleculares.

En la Figura 6, la intersección entre la presión y la temperatura de saturación corresponde a la temperatura de rocío para cada compuesto. Para este bioaceite en particular, el agua se empieza a condensar a los 50 °C, el levoglucosan a 200 °C y el fenol a 80 °C. Al ser la presión parcial de cada compuesto dependiente de la composición del bioaceite, que a su vez es variable de acuerdo múltiples factores como la temperatura de pirólisis o la biomasa utilizada, estos puntos de rocío variarán para cada bioaceite obtenido.

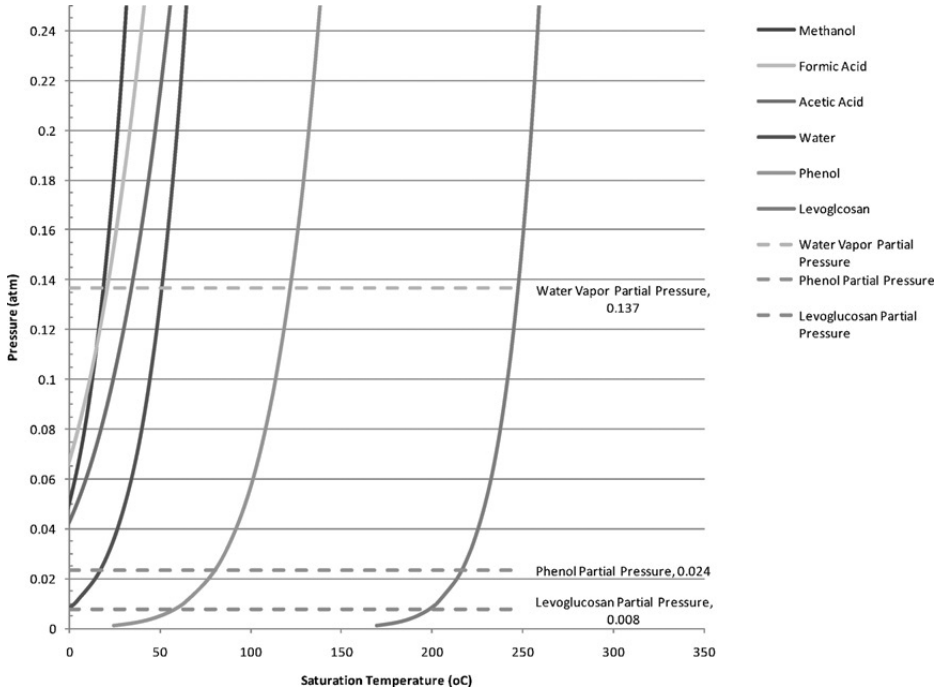


Figura 6. Presión de saturación vs temperatura de saturación para algunos gases de pirólisis [33]

Dado que manipular la composición de los gases de pirólisis y la presión parcial de los compuestos en la corriente gaseosa es en la práctica muy difícil, en la mayoría de estudios de condensación fraccionada se ha trabajado controlando la temperatura de operación de las diferentes etapas de condensación.

1.4 Sistemas de obtención de bioaceite

Los sistemas de para la obtención de aceite de pirólisis convencionales tienen tres etapas: separación de sólidos (*char*), recolección de líquido mediante condensación y captura de aerosoles y vapores volátiles restantes.

1.4.1 Remoción de char

El *char* generado durante la pirólisis actúa como un catalizador de las reacciones de craqueo en sus vapores, por lo que una rápida separación es deseable para conservar las propiedades del bioaceite [34].La separación del char generalmente se hace por medio de ciclones, con configuraciones que varían en uno [5][35][8] o dos ciclones consecutivos [33], que en ocasiones tienen filtros de partículas finas [4].

El *char* fino en los vapores condensables, que escapa la recolección en los ciclones, interactúa con la lignina pirolítica, creando una sustancia similar a un gel que bloquea los condensadores e impide la filtración efectiva del bioaceite [34]. Se han reportado contenidos de *char* en aceites de pirólisis de 0.039% hasta 2.8% en peso, para sistemas de remoción con 2 ciclones y un ciclón, respectivamente [4]. El sistema de remoción debe ser cuidadosamente diseñado, pues un incremento en el número de ciclones deriva en un

aumento del tiempo de residencia que favorece las reacciones secundarias y disminuye el rendimiento en la producción de bioaceite.

1.4.2 Sistemas de condensación

La pirólisis rápida produce *char*, vapores (condensables y no condensables) y aerosoles [34]. En el sistema de condensación, los vapores condensables son separados de los no condensables por medio del condensador. Existen varios tipos de condensador utilizados para la obtención de bioaceite, a continuación, se mostrarán los más relevantes.

1.4.2.1 Condensadores directos

Dentro de los condensadores directos, los más comunes son los *scrubbers* o lavadores de gases, donde los vapores de pirólisis se ponen en contacto directo con un líquido atomizado, que puede ser un hidrocarburo inmiscible, bioaceite, o su fase acuosa. Este tipo de condensadores tiene una mayor tasa de transferencia de calor que los de tubos y coraza, por lo que permite mayores rendimientos de bioaceite al impedir reacciones secundarias, pero requiere una mayor inversión inicial y tiene mayores costos de mantenimiento [36]. Westerhof *et al.* [32], estudiaron la condensación fraccionada de gas de pirólisis de madera de pino con dos condensadores tipo *scrubber* contracorriente. Este tipo de condensador es apto para escala industrial.

Otro tipo de condensador directo es el tipo Meyer, usado a inicios del siglo XX en la industria de la destilación de madera [37], donde los gases se burbujean a través de una capa de bioaceite. El condensador se mantiene a temperatura lo suficientemente alta para minimizar la condensación de ácido acético y acelerar las reacciones de aldehídos y fenoles. Una variación del condensador Meyer es el tipo "*Barbet Tab",* en el cual los gases calientan una cámara llena de aceite antes de pasar por la etapa de burbujeo [23]. Los esquemas de los tipos de condensador directo se muestran en la Figura 7.

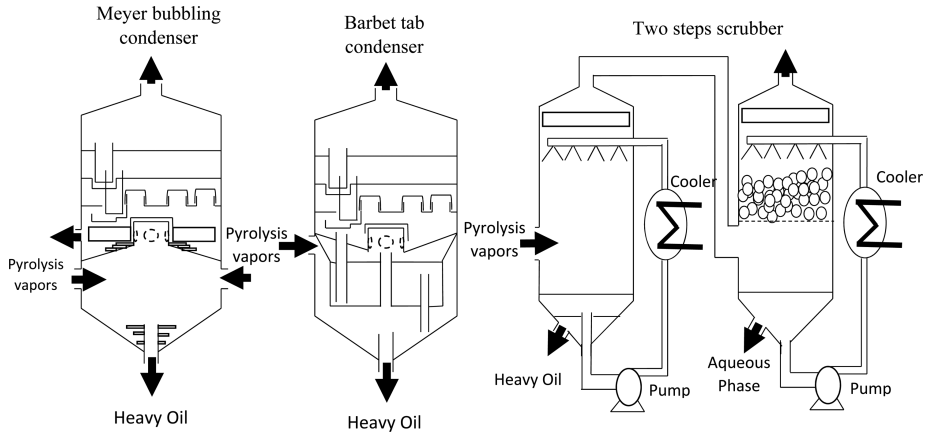


Figura 7. Esquemas de los tipos de condensadores directos mencionados [23]

1.4.2.2 Condensadores indirectos

Dentro de los condensadores directos, en las escalas industrial y de laboratorio normalmente se utilizan intercambiadores de coraza y tubos, que utilizan agua o etilenglicol para refrigerar la corriente de gases sin entrar en contacto con ella. Adicional a los de tubos y coraza tradicionales, se pueden clasificar en varias categorías, de acuerdo a la configuración de flujo del refrigerante y el fluido de trabajo [4]:

- **Condensador Graham:** usado en pruebas de pirólisis a escala de laboratorio, consta de una espiral por la que pasan los gases, rodeado del fluido refrigerante**.** Puede presentar problemas de bloqueos de coque en las paredes, por lo que no se considera apto para la escala piloto.

- **Condensador tipo ciclón:** similar a un separador líquido-gas. Este condensador se ubica en un baño de agua u otro fluido de intercambio de calor. La corriente de gas de pirólisis entra perpendicular a la pared , favoreciendo la transferencia de calor por el patrón de flujo [6]. El líquido se deposita en la parte inferior del condensador y los gases salen por la parte superior.

- **Condensador de Bobina:** similar al Graham, con la configuración de flujo de refrigerante/vapor invertida.

- **Condensador Allihn:** es un tubo de vidrio con una sección interna ondulada, que por su sección transversal amplia reduce los bloqueos por formación de coque en las paredes.

- **Condensador en espiral:** la entrada y salida de vapor del sistema está en la parte superior del condensador, lo que permite la combinación de flujo de vapor en paralelo y contra corriente, adicional a su mayor área superficial, lo que mejora su capacidad de enfriamiento. Presenta los mismos inconvenientes que el condensador Graham en cuanto a la limpieza en la parte interna.

En la Figura 8 se muestra el esquema de algunos de estos condensadores, indicando sus configuraciones de flujo.

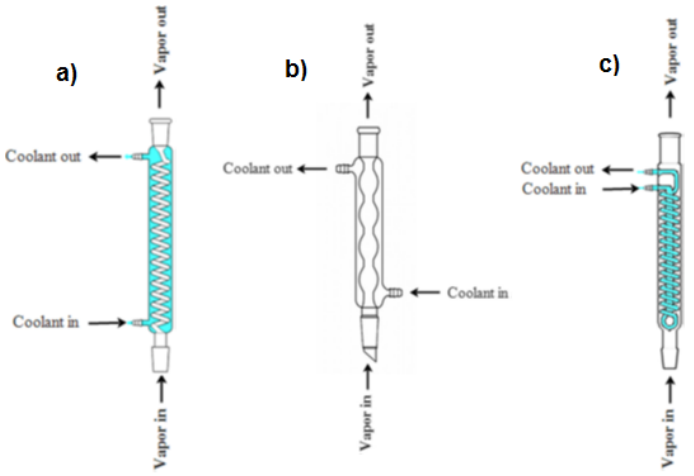


Figura 8. Tipos de condensador a) Graham, b) Allihn, c) Espiral [4]

1.4.3 Captura de aerosoles

El condensador generalmente viene seguido de un sistema de captura de aerosoles que puede ser un precipitador electrostático [6], un filtro de algodón [38], filtro coalescente [39], carbón activado [40], filtro a base de gel de sílice [41], hielo seco/acetona [42] o una trampa de nitrógeno líquido [43]. Esta tiene el fin de recuperar tanto los aerosoles como los vapores volátiles y así medir de manera precisa el rendimiento en líquido, mejorando la calidad de los balances de masa para todo el sistema de obtención de bioaceite.

1.5 Sistemas de condensación de múltiples etapas

Los sistemas de condensación pueden contar con una o varias etapas de condensación. En los sistemas de varias etapas, se pueden obtener uno o más líquidos. A continuación, se muestran algunas características y experimentos hallados en la literatura para estos sistemas.

1.5.1 Sistemas de múltiples etapas con un solo producto líquido

Los sistemas de varias etapas para producir un solo líquido se usan en reactores con alto flujo de gases inertes para incrementar el tiempo de residencia de los vapores en el sistema, reduciendo las pérdidas de volátiles y aumentando el rendimiento de bioaceite [4]. Mazlan *et al.* [44], usaron dos condensadores sumergidos en etilenglicol a -10 °C para probar la influencia de condiciones de pirólisis de diferentes residuos de madera sobre los productos de la pirólisis.

Thangalazy-Gopakumar *et al.* [45] implementaron dos condensadores refrigerados por agua a 0°C. A pesar de que para el análisis combinaron los dos bioaceites obtenidos,

observaron que en el primer condensador se concentraban más alquitranes y compuestos pesados que en el segundo. El montaje experimental de Du *et al* [46] incluyó 6 impingers en línea en un baño de hielo seco, usando metanol como solvente. Adrados *et al.* [40] utilizaron tres separadores líquido- gas refrigerados por agua en su estudio del mejoramiento del gas de pirólisis de ramas de olivos.

Por su parte, Jae *et al.* [47] implementaron un tren de condensación compuesto por un burbujeador refrigerado por un baño de agua y hielo, seguido de ocho condensadores de dedo frío, los dos primeros mantenidos a 0 °C en un baño de agua hielo y los otros 6 a -55 °C en un baño de hielo seco y acetona. Los condensadores se llenaron con 10-20 ml de etanol para atrapar especies aromáticas más fácilmente. Los líquidos obtenidos en los condensadores fueron mezclados y analizados por medio de cromatografía de gases/ espectrometría de masas (GC-MS).

1.5.2 Sistemas de condensación fraccionada

Los sistemas de condensación fraccionada se caracterizan por tener múltiples etapas de condensación a diferentes temperaturas, con el fin de hacer una separación de los elementos presentes en el gas de pirólisis y obtener líquidos con propiedades diferentes, facilitando el proceso de obtención de productos químicos de alto valor. En estos sistemas, la configuración más frecuente es la de dos condensadores, con la temperatura del primer condensador entre 40 y 90 °C, y la del segundo entre 20 y 30 °C [23].

Adicional a la separación de fases para el aislamiento de familias químicas, la investigación en condensación fraccionada se ha conducido principalmente con los objetivos de disminución de la humedad en el bioaceite [6][29], optimización de su rendimiento [48] y estudio del envejecimiento de las fracciones obtenidas [49][50].

En la literatura se han reportado numerosas configuraciones, en la mayoría de los casos variando la temperatura de operación de los condensadores. En la Tabla 3 se recopilan cronológicamente algunos trabajos relevantes, con una breve descripción del sistema de condensación y sus principales resultados:

Tabla 3. Sistemas experimentales de condensación fraccionada

Autor / Año	Descripción del sistema de condensación	Resultados
Westerhof *et al.*, 2007 [29].	Desarrollaron un sistema de condensación de tres etapas: • 2 torres de condensación directa a contracorriente de bio-aceite recirculado como spray, tipo scrubber (en el primer condensador T varió de 15 °C a 70°, en el segundo se mantuvo a 20°C)	Se estudió el contenido de humedad en el bio-aceite a diferentes temperaturas de condensación. Se apreció una leve disminución en la humedad del bio-aceite con temperaturas de condensación entre 35 y 70 °C. Como el objetivo del estudio no era la separación del bio-aceite, no se caracterizaron las fases.

	• Un enfriador a 0 °C para cerrar los balances de masa ***Biomasa utilizada:*** *Madera de pino*	
Pollard *et al.*, 2011 [33]	Desarrollaron un sistema de separación de 5 etapas: • Condensador de tubos y coraza, refrigerado por agua a 85 °C, con salida de gases a 102 °C • Precipitador electrostático de 40kVDC para recolección de aerosoles, operando a 129 °C. • Condensador de tubos y coraza, refrigerado con agua a 65°C, con salida de gases a 77 °C • Precipitador electrostático operando a 77 °C •Condensador de tubos y coraza con agua a 18 °C ***Biomasa utilizada:*** *Roble rojo americano*	• Etapas 1,2 y 5 representaron el 21% o más en masa del total del bio-aceite, mientras que la fase 3 y 4 contuvieron el 5,5% y 11,1%, respectivamente. • La humedad incrementó progresivamente en cada etapa. Las primeras dos etapas presentaron una alta concentración de Levoglucosano (80% del presente en todo el bioaceite). • El ácido acético se encontró distribuido en todas las etapas, con mayor concentración en la etapa 5 (62%), lo que disminuye considerablemente la acidez del bioaceite en las otras fracciones.
Gooty *et al.*, 2014 [6]	Implementaron un sistema de condensación de 3 etapas: • Condensador tipo ciclón calentado por agua a 80 °C • Precipitador electrostático calentado por aire, a temperaturas entre 30 y 70 °C •Condensador tipo ciclón sumergido en un baño de agua con hielo. ***Biomasa utilizada:*** *Corteza de abedul*	Se unieron los líquidos obtenidos en el primer condensador y el Precipitador electrostático, formando una "fracción aceitosa", mientras que el líquido obtenido en la tercera etapa se denominó "fracción acuosa". • En la fracción aceitosa se logró una recuperación energética del 90% de la energía disponible en el bio-aceite crudo, con una humedad de 1% en peso, a una temperatura del Precipitador de 70 °C. • El poder calorífico de la fracción aceitosa aumentó un 48% respecto al bio-aceite crudo (sin separar). No se analizaron las composiciones elementales de las fracciones obtenidas.
Sui *et al.*, 2014 [35]	• Experimentaron con un sistema de 4 condensadores al baño maría a diferentes temperaturas (300,100, 0 y -20 °C).	• Más del 90% de los materiales de peso molecular bajo, incluidos el ácido acético,

	• Se hicieron pruebas en un reactor de lecho fluidizado a 400 y 600 °C. ***Biomasa utilizada:*** *Tallos de algodón*	cetonas, aldehídos y agua, fueron recolectados en el condensador a 0 °C • El 80% de los fenoles fueron recolectados en los condensadores a 300 y 100 °C. • Para una temperatura de pirólisis de 400 °C, se recolectaron 2, 3, 31 y 2% del peso original de la biomasa para los condensadores a 300, 100, 0 y -20 °C respectivamente.
Johansson *et al.*, 2016 [51]	Concibieron un sistema de condensación de 5 etapas: • Tres condensadores tipo ciclón en serie, los dos primeros calentados por agua a 80 y 60 °C respectivamente y el tercero refrigerado por agua a 4°C • Dos filtros coalescentes para la recolección de aerosoles. • Una trampa fría de hielo de dióxido de carbono y etanol ***Biomasa utilizada:*** *Sauce y residuos forestales*	• Las primeras cuatro fracciones contuvieron la gran mayoría de anhidro azucares, anhidro oligómeros y ácidos hidroxílicos. • La fracción 4 concentró el 53,5% del poder calorífico inferior y el 81% del Levoglucosano presente en el bio-aceite, lo que representa potencial de extracción para biomasas ricas en celulosa. • La fracción 5 presentó una gran cantidad de agua y compuestos como aldehídos, cetonas y ácidos (contuvo el 42% del ácido acético presente en el bio-aceite) • Las primeras cuatro fracciones tienen potencial para la mejora a combustibles, mientras que la quinta etapa se puede usar en la extracción de ácidos volátiles como el acético.
Cai *et al.*, 2016 [52]	Pusieron en marcha una planta de obtención de bio-aceite a escala comercial (3 t biomasa h^{-1}), equipada con un reactor tipo *downdraft* de lecho fluidizado, con una torre de condensación directa tipo *spray/scrubber*, que utiliza el bioaceite recirculado y atomizado como medio de enfriamiento.	• La densidad del bioaceite es muy importante en este tipo de sistema de condensación, debido a que altas densidades (bajos porcentajes de humedad) incrementan la caída de presión en ductos de bombeo y dificultan el correcto atomizado en la torre de condensación.

	Para enfriar el bioaceite se bombea en un circuito con un intercambiador de tubos refrigerado por agua. ***Biomasa utilizada:*** *Cascarilla de arroz*	• El mayor rendimiento líquido fue de 48% en peso, a 550 °C. • La familia de compuestos más abundante en el bio-aceite obtenido fueron los fenoles (15% en peso)
Montoya *et al.*, 2016 [53]	Implementó una nueva metodología para la recolección de aerosoles expulsados térmicamente durante la pirólisis del bagazo de caña de azúcar. •La pirólisis se hizo en un reactor hot plate, equipado con un intercambiador de calor de cobre calentado por aire a 200 °C. Los gases de pirólisis hacen contacto con la placa de cobre, capturando en su superficie los compuestos oligoméricos de alto peso molecular (aerosoles). ***Biomasa utilizada:*** *Bagazo de caña de azúcar*	A pesar de que algunos aerosoles no pudieron ser recolectados debido a las características hidrodinámicas del montaje, a través de micrografías se confirmó la ausencia de monómeros y la presencia sólo de aerosoles en las muestras obtenidas.
Ma *et al.*, 2018 [48]	Desarrollaron un tren de condensación de 3 etapas: • Condensador a 110 °C, calentado al baño maría en aceite • Condensador a temperatura variable (80, 60, 40 y 0 °C), al baño maría en agua •Condensador a temperatura variable (0°C y -196 °C), al baño maría en nitrógeno líquido. ***Biomasa utilizada:*** *cascarilla de arroz*	• Incrementos en la temperatura del segundo condensador incrementaron la concentración de fenoles y disminuyeron la concentración de ácidos y furanos recolectados en esa etapa. Las cetonas permanecieron estables debido a su amplio rango de puntos de ebullición. • Incrementos en la temperatura del segundo condensador de 40 a 80 °C disminuyeron la humedad de la fracción del 55 al 30% en peso. • El contenido de ácido en el bio-aceite incrementó marginalmente con el aumento de la temperatura de pirólisis.

Papari *et al.*, 2018 [5]	Desarrollaron un tren de condensación de tres etapas: • Condensador de tubos y coraza calentado por agua a temperatura variable (entre 50 y 90 °C) •Condensador de tubos y coraza refrigerado con agua a 4°C • Precipitador electrostático para recolectar el resto del aceite ***Biomasa utilizada:*** *Aserrín de madera blanda*	• La fracción obtenida en el primer condensador mostró ser una buena fuente de lignina pirolítica y anhidro azucares como el Levoglucosano, mientras que la fracción recolectada en el segundo condensador es una excelente fuente de orgánicos livianos como el ácido acético. • A pesar de que los compuestos livianos fueron removidos del primer condensador, la fracción recolectada en el segundo condensador es una mezcla compleja, por lo que los autores recomiendan extender la longitud del condensador o agregar más etapas al proceso para una mejor separación de fases.
Wang *et al.*, 2019 [50]	Tren de condensación de 4 etapas: • Scrubber tipo spray de condensación directa a 150°C, con bioaceite alto en humedad como fluido de aspersión. • 2 condensadores de tubos y coraza a 90 y 45 °C respectivamente. • Un condensador empacado para atrapar volátiles a temperatura ambiente. ***Biomasa utilizada:*** *Cáscara de nuez*	• El bioaceite en el 3 condensador fue el de menor humedad, con un 20 % en peso de todo el bioaceite, mientras que el del primer condensador fue el de menor humedad, con menos del 10% en peso. • Las muestras obtenidas fueron guardadas por 75 días y exhibieron un incremento en la humedad, conductividad térmica, viscosidad y calor específico. El pH y el poder calorífico disminuyeron con el tiempo de almacenamiento. • El bio-aceite obtenido en el condensador a 90 °C fue el más apropiado para combustión y procesamiento debido a su estabilidad y riqueza en compuestos de alto valor.

Como se puede observar, en los sistemas de más de 2 etapas de condensación las temperaturas de los condensadores están en un rango estrecho que no permiten la diferenciación clara de algunas fracciones intermedias, por lo que su incremento en el costo de montaje, operación y mantenimiento no se ve reflejado en un fraccionamiento útil para

la obtención de fracciones de alto valor. Papari y Hawbolt [4] sugieren en la conclusión de su revisión que un acercamiento a la separación en dos etapas de condensación (una fase acuosa y otra oleosa) permite el mejor balance entre costo de operación y calidad de los productos recogidos.

Capítulo II. Estudio de la condensación fraccionada de gases de pirólisis de cisco de café sobre diferentes superficies

Como se describió en el primer capítulo, en la literatura se encuentran estudios de los efectos que la temperatura de condensación [5][48], el número de etapas [5][6][35] y el tiempo de residencia de los gases en el condensador tienen sobre el rendimiento y composición del bioaceite. Sin embargo, existen pocas investigaciones acerca de la influencia de la superficie de condensación sobre las características del bioaceite o su rendimiento.

Como se vio en la sección 1.1.2 Ángulo de contacto, energía superficial y mojabilidad de superficies, el material de la superficie influye en la adhesión condensado-superficie, que a su vez puede incidir en factores importantes para el diseño de condensadores, como lo son la transferencia de calor y la tendencia de algunos componentes a adherirse a la superficie de condensación, haciendo relevante la presente investigación para el futuro desarrollo de sistemas de condensación fraccionada. Un mejor entendimiento de la interacción superficie-condensado permitirá proponer un diseño de sistema de condensación con mayores rendimientos en las fracciones de bioaceite, facilitando su aprovechamiento. Adicionalmente, la posibilidad de que algunos compuestos del bioaceite tengan la tendencia de adherirse a ciertos materiales, derivado de las propiedades de superficie asociadas con la adhesión [54], debe ser considerada. Esto amplificaría la selectividad de compuestos en las etapas de los sistemas de condensación fraccionada, brindando nuevos elementos para el diseño de mejores sistemas de condensación de gases pirolíticos.

Los resultados de este proyecto dan luces para entender los mecanismos que rigen la condensación de gases de pirólisis, a partir de experimentos de condensación en diferentes superficies; los cuales, permitieron determinar si existe algún tipo de efecto sobre el rendimiento o características de los compuestos presentes en las fases condensadas. Un mejor entendimiento de la interacción superficie-condensado permitirá tomar mejores decisiones para el diseño de sistemas de condensación eficientes.

2.1 Metodología

2.1.1 Pruebas de condensación de bioaceite sobre diferentes superficies

Para identificar el efecto de la superficie sobre la condensación del bioaceite, se hicieron experimentos de pirólisis de cisco de café en un reactor horizontal, acoplado a un sistema de condensación fraccionada de dos etapas. En la Figura 9 se muestra el esquema del montaje experimental

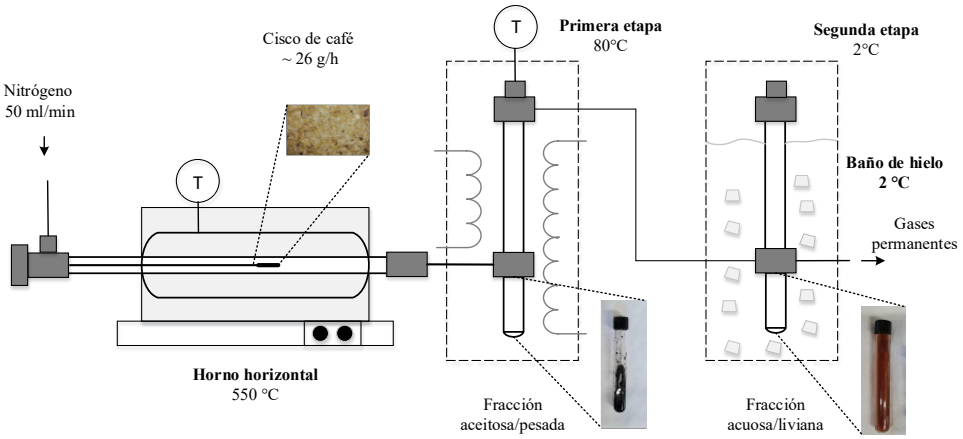


Figura 9. Esquema del montaje experimental

Se hicieron pruebas con condensadores de 3 materiales diferentes: Acero inoxidable, caucho de etileno polietileno dieno (EPDM de ahora en adelante) y vidrio, con el fin de observar si la diferencia en energía superficial tiene algún efecto sobre el proceso de condensación. En la Tabla 4 se muestran las energías superficiales de los materiales utilizados. Adicionalmente, en la Tabla 5 se muestran las dimensiones y la masa del cuerpo del condensador para los 3 materiales.

Tabla 4. Energía superficial de los materiales usados en los condensadores

Material	Área superficial de cada condensador [m²]	Energía superficial [mN/m]
EPDM	0.019	22 [55]
Acero inoxidable	0.025	43 [56]
Vidrio común	0.027	84 [57]

Tabla 5. Dimensiones y masa del condensador para los cuerpos de los 3 condensadores

Material	Diámetro externo [mm]	Diámetro interno [mm]	Longitud [mm]	Masa [g]
Acero inoxidable	21.34	15.8	360	679
EPDM	24.9	13.5	360	434
Vidrio común	22.8	19	360	127

Cada etapa de condensación corresponde a una temperatura de superficie diferente: la primera a 80 °C y la segunda a aproximadamente 0 °C, con el fin de separar el bioaceite en 2 fases: una “oleosa” o pesada y otra “acuosa” o liviana. Los experimentos se hicieron por triplicado para verificar la repetibilidad de los resultados. Durante cada prueba, se alimentaron 80 g de cisco de café precalentado en una mufla a 110 °C para disminuir el contenido de humedad. Durante cada prueba, el cisco se alimentó distribuido en 18 lotes: 8 de 4.5 g y 11 de 4.4 g. Entre cada uno de los lotes, se almacenó el biochar formado durante la reacción para ser pesado al final de la prueba. El gas usado para la reacción de pirólisis fue nitrógeno de grado industrial, con un flujo de 50 ml/min. En la Tabla 6 se describen las condiciones experimentales.

Tabla 6. Condiciones de los experimentos de pirólisis

Gas para la atmósfera inerte	Nitrógeno de grado industrial
Flujo de gas	50 ml/min
Biomasa de trabajo	Cisco de café molido y tamizado a 0.5 mm, previamente precalentado a 110 °C
Cantidad de biomasa por prueba	80 g
Tipo de alimentación	Por lotes de 4.5 y 4.4 g
Temperatura del reactor	550 °C
Tiempo de permanencia en el reactor	4 min
Tiempo de purga	2 min

Los condensadores de todos los materiales fueron cilindros de 36 cm de longitud de ½ “de diámetro, pero con leves diferencias en el área de superficie interna, debido a variaciones en el diámetro interno y en las conexiones requeridas por cada material. Para ensamblar los condensadores de acero inoxidable, se utilizaron tubería y accesorios comerciales de ½ “. Para los de polímero, se utilizó manguera de EPDM de ½”. Finalmente, los condensadores de vidrio se fabricaron teniendo en cuenta las dimensiones y geometría deseadas. Cada condensador tiene un depósito de 10 cm de longitud y ½” de diámetro para almacenar el condensado. Durante cada prueba, se utilizaron condensadores del mismo material para las 2 etapas. En la Figura 10 B se muestran los condensadores de acero inoxidable.

Para el calentamiento de la primera etapa, se adaptó un equipo de calentamiento por resistencias eléctricas cuya temperatura se reguló por medio de un control de temperatura Maxthermo PID MC-5838 conectado a una termocupla en la pared exterior del condensador. Los condensadores de la segunda etapa fueron sumergidos en un baño de hielo para refrigerar las paredes internas.

Durante el montaje experimental, se llevaron a cabo ensayos de calentamiento y enfriamiento de los condensadores en vacío, para garantizar la homogeneidad del perfil de temperatura en las paredes interiores del condensador, mediante mediciones con un termómetro de contacto a diferentes alturas y termografías a la cara exterior. Adicionalmente, como preparación para cada prueba, se precalentó el condensador de la primera etapa y se sumergió en el baño de hielo el de la segunda durante 30 minutos para buscar el equilibrio térmico durante la operación.

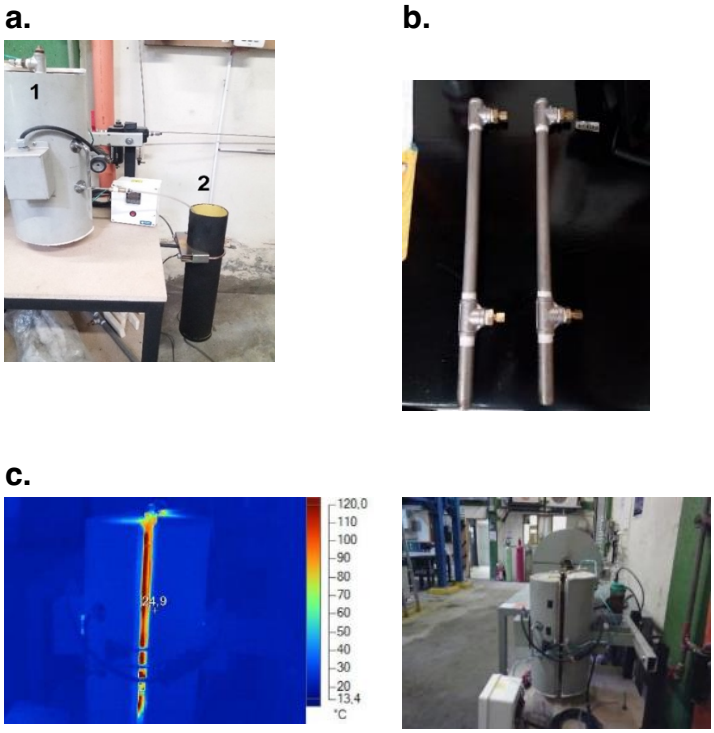


Figura 10. a. Tren de condensación experimental, b. Condensadores de acero inoxidable, c. Termografía de prueba de calentamiento

Antes y después de cada prueba, se pesaron los condensadores en una balanza electrónica, con el fin de determinar el rendimiento de condensado en cada etapa. Al final de cada prueba, se recolectaron las muestras obtenidas en cada condensador en viales de vidrio y se almacenaron en un congelador para su posterior análisis. Al final de cada prueba se lavaron los condensadores con alcohol isopropílico para limpiar el bioaceite adherido a las superficies.

2.1.2 Caracterización de las fracciones de bioaceite

Las fracciones de bioaceite fueron analizadas con diferentes técnicas para identificar algunas propiedades y diferencias en su composición química. Las técnicas usadas fueron

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y titulación Karl Fischer.

2.1.2.1 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)

Se analizaron 18 muestras, correspondientes a las 2 etapas de condensación de cada uno de los 9 experimentos (3 por cada material) en un espectrómetro Shimadzu GC-2010 con una columna Restek Rtx—5Sil de 30 m x 250 um x 0.25 um. Estas pruebas se hicieron para determinar las diferencias en la composición de volátiles livianos entre las fracciones condensadas.

Las muestras obtenidas en el condensador a 80 °C (fase pesada), se disolvieron en acetonitrilo en una relación de 50 mg/ml de solvente. Las muestras condensadas a 0°C se disolvieron en acetonitrilo en una proporción de 100 mg/ml de solvente. Estas proporciones se tomaron del método de cuantificación de semivolátiles por cromatografía de masas publicado por el NREL [58], acompañado de ensayos previos a diferentes concentraciones. Ambos tipos de muestra fueron posteriormente filtradas a través de un filtro PTFE de 0.45 um antes de la inyección para evitar material particulado en la columna del cromatógrafo y en el caso de la fase condensada a 0°C, se inició la medición a partir de los 4 minutos, con el fin de evitar picos de alta concentración que saturaban el equipo, impidiendo la medición.

El método utilizado consistió en un flujo de 1 ml/min y volumen de inyección de 1 ul. La temperatura del puerto de inyección fue de 250 °C. Se utilizó un Split ratio de 20:1 temperatura inicial del horno de 37 °C (10 minutos) y se calentó hasta 250 °C (5 minutos) con una tasa de calentamiento de 3 °C/min.

2.1.2.4 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras de bioaceite fueron sometidas a pruebas de espectrometría FTIR, para identificar cambios en los grupos funcionales entre las muestras condensadas en diferentes etapas y materiales de superficie. Para los análisis se usó un espectrómetro Shimadzu IR Tracer 100. Se prepararon las muestras con pastillas comprimidas de KBr en proporciones de aproximadamente 6 mg de bioaceite/ 160 mg de KBr.

Las pruebas se hicieron por triplicado y los espectros finales fueron medidos en el modo de absorbancia, tomando el promedio de 60 escaneos para un rango de longitudes de onda entre 400 y 4000 cm^{-1}. La línea base de los espectros fue corregida y se les hizo tratamiento de suavizado con 15 bandas gaussianas. La absorbancia fue medida en unidades arbitrarias.

2.1.2.5 Titulación Karl Fischer

La humedad en las fracciones de bioaceite fue medida en un titulador Karl Fischer Metrohm 877 Titrino Plus. Como agente titulante se utilizó HYDRANAL composite 5 y como solvente, el medio de trabajo HYDRANAL K. Las titulaciones se hicieron bajo el método ASTM E 203.

Para las muestras de la primera etapa, se utilizaron soluciones de 50 mg / 900 mg de acetonitrilo, debido a la alta densidad y viscosidad de esta fase, que impedía la incorporación del bioaceite en la solución de la reacción. Las fracciones livianas, provenientes de la etapa 2, se pusieron directamente en el titulador en muestras de menos de 20 mg. Cada muestra se midió 3 veces para tomar un valor promedio de humedad.

2.2 Resultados y Análisis

Los gases de pirolisis condensados fueron recolectados en los condensadores como dos fases líquidas con características diferentes. Para todos los materiales de superficie, en el condensador a 80 °C se obtuvo un líquido oscuro muy viscoso, con una consistencia similar al alquitrán, lo que dificultó su extracción del recipiente para el almacenamiento. En la etapa de condensación a 0 °C se obtuvo un líquido de color cobrizo, de viscosidad similar a la del agua. En la Figura 11, se muestra un ejemplo de las muestras obtenidas para las dos etapas.

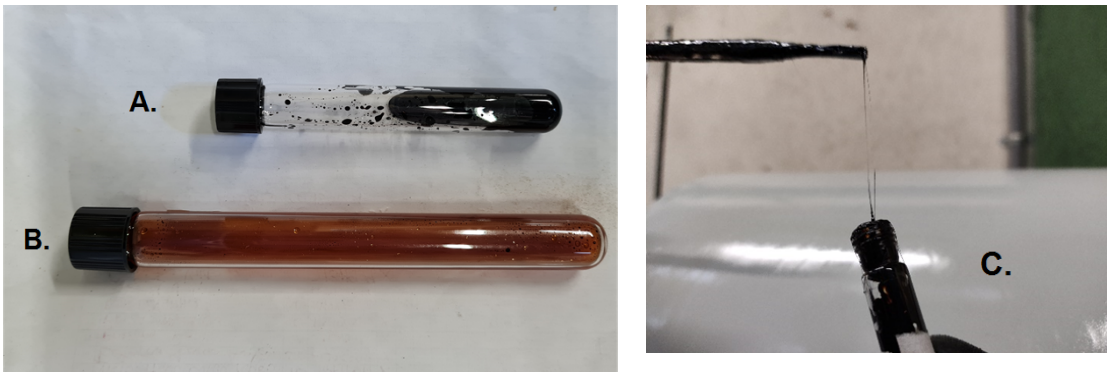


Figura 11. A). Muestra condensada a 80 °C B). Muestra condensada a 0 °C. C). Muestra condensada a 80 °C.

2.2.1 Rendimiento de condensado

Inicialmente, se analizaron los datos de rendimiento y distribución másica entre las etapas de condensación para cada uno de los materiales de superficie probados. Esta información

es relevante para determinar la influencia del material en la tasa de condensación. En la Tabla 7 se observa un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 7. Resultados de rendimiento para los experimentos de condensación en diferentes superficies

Material	Etapa 1 [g] (%)	Rendimiento etapa 1 [g/m2]	Etapa 2 [g] (%)	Rendimiento etapa 2 [g/m2]	Condensado total [g]	Rendimiento Bioaceite [%wt]	Biochar [%wt]
Acero Inoxidable	4,29 (16,1)	170,73	22,31 (83,9)	887,87	26,6	33,2	17,5
	4,82 (17,8)	191,82	22,19 (82,2)	883,09	27,01	33,8	17,5
	4,34 (16)	172,72	22,72 (84)	904,18	27,06	33,8	18,34
EPDM	6,49(26,9)	326,10	17,62(73,1)	885,36	24,11	30,1	17,5
	5,45 (22,7)	273,85	18,53 (77,3)	931,08	23,98	30	18,33
	6,52 (24,8)	327,61	19,78 (75,2)	993,89	26,3	32,9	18,53
Vidrio	3,12 (13,4)	113,29	20,18 (86,6)	749,86	23,3	29,1	19
	3,85 (16,2)	139,80	19,88(83,8)	738,71	23,73	29,7	18,75
	4,21 (17,6)	152,87	19,75(82,4)	733,88	23,96	30	18,55

Para el cálculo del rendimiento del bioaceite, se sumaron las masas de condensado de las dos etapas. Se obtuvieron rendimientos muy similares en todos los materiales, entre 29.1 y 33.8 %. Los menores rendimientos se obtuvieron en el vidrio, a pesar de ser los condensadores con mayor área superficial, como se puede observar en la Tabla 4 de la metodología. Aunque no es una diferencia significativa, esta tendencia de los condensadores de vidrio de condensar menos a pesar de tener una mayor área puede atribuirse a la mayor energía superficial del vidrio, que ocasiona una mayor adhesión de las gotas de condensado a la superficie, disminuyendo su ángulo de contacto y permitiendo que alcancen tamaños de gota críticos mayores antes de deslizarse. Esto estimula el sostenimiento de un régimen de condensación por película durante un tiempo mayor, dificultando la formación de sitios de nucleación y por ende disminuyendo la velocidad del proceso de condensación, comparado con los otros materiales analizados.

Este efecto se evidencia más claramente en Figura 12, donde se muestran efectos de la superficie de condensación en el rendimiento de condensado, es decir, los gramos que se condensaron por unidad de área en cada prueba. Para ambas etapas de condensación se tienen rendimientos por área inversamente proporcionales a la energía superficial del material de condensador utilizado.

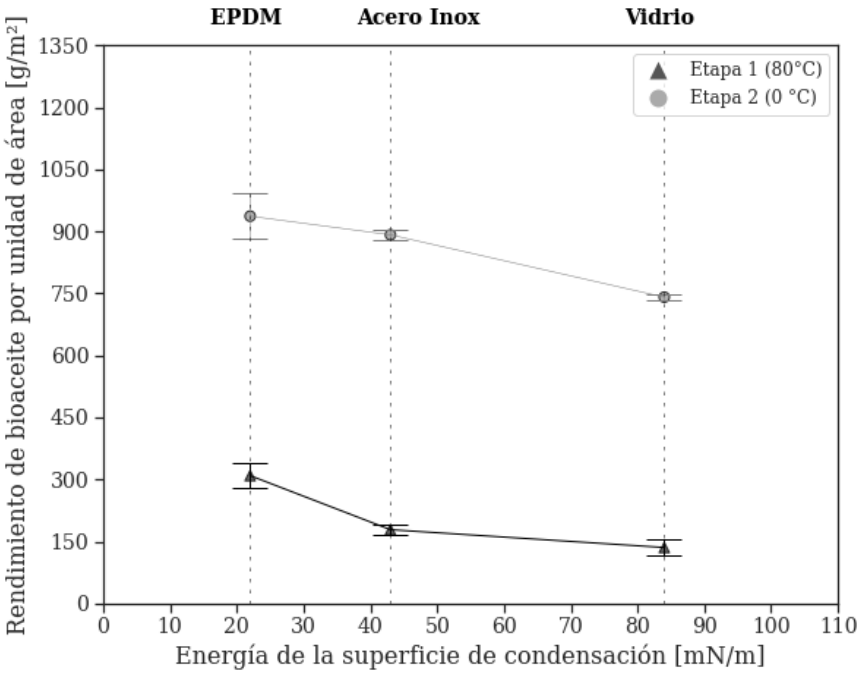


Figura 12. Rendimiento de condensado por unidad de área para diferentes energías superficiales.

Esto puede atribuirse a una mayor fuerza de adhesión entre las gotas de condensado y la superficie en materiales de mayor energía superficial, disminuyendo los ángulos de contacto y mojando completamente la superficie, lo que permite que las gotas de condensado lleguen a tamaños mayores antes de deslizarse. Esto ayuda a crear y sostener una película de condensado que cubre la superficie, que disminuye la transferencia de calor desde el gas e impide la formación de nuevos sitios de nucleación, enlenteciendo el proceso de condensación. Estos resultados vislumbran la posibilidad de mejorar las tasas de condensación de gases de pirólisis disminuyendo la energía superficial del material utilizado, ya sea desde la selección de materiales o mediante la modificación de las propiedades de superficie mediante tratamientos mecánicos, térmicos o químicos.

En todos los casos la fracción obtenida en la etapa 1 presentó rendimientos por unidad de área menores que la fracción obtenida en la etapa 2, debido a la menor cantidad de condensado recolectado en las fracciones pesadas, como se explicará más adelante.

En lo referente a las distribuciones en porcentaje del peso total de los líquidos obtenidos en las dos etapas para cada uno de los tres materiales de superficie, la primera etapa representó entre 13.4 y 26.9 %, mientras que la segunda etapa varió entre 73.1 y 86,6% del peso total del bioaceite. En todos los casos, se obtuvo menos masa en el condensador a 80 °C. Esto se debe principalmente al alto contenido de agua y orgánicos livianos tales como el ácido acético en el bioaceite, en especial el obtenido a partir de cisco de café, que a su vez tiene un contenido de lignina relativamente bajo (entre 18 y 30%[59]), por lo que debe ser pobre en derivados de la lignina, que son los principales integrantes del líquido condensado a 80 °C.

Las variaciones en la distribución de condensado en las dos etapas fueron mínimas entre el acero inoxidable y el vidrio, con alrededor de 16% para la primera etapa y 84% para la segunda. En el caso de EPDM se presentaron mayores aportes de la etapa 1, en todos los casos con más del 22% de la masa de condensado total. El origen de este leve aumento en la primera etapa es desconocido, pero puede estar relacionado con la menor energía superficial del material, que aumenta la tasa de barrido de las gotas en la superficie, y cuyo efecto puede verse especialmente amplificado en esta etapa de condensación debido a la alta viscosidad del condensado. Sin embargo, esta diferencia no es significativa y estos resultados se muestran alineados con lo expuesto por Sui et al [35], donde la fracción condensada a 0 °C correspondió al 75% del producto líquido condensado. Se obtuvieron rendimientos de biochar muy estables, de entre 17.5 y 19 % en todos los casos, debido a la independencia de la formación de char del sistema de condensación en este tipo de reactor y a las condiciones de calentamiento y alimentación idénticas en todos los experimentos.

De los resultados analizados hasta el momento, puede concluirse que el material de superficie de condensación no tiene un efecto significativo en la distribución de los líquidos obtenidos en las etapas. Sin embargo, el cambio de superficie influye en el rendimiento por unidad de área, presentándose las mejores tasas de condensación para materiales de menor energía superficial. Mejores tasas de condensación pueden traducirse en equipos de condensación más eficientes, compactos y en algunos casos económicos, debido a los menores requerimientos de área.

2.2.2 Análisis de cromatografía GC/MS

Siguiendo con el esquema de caracterización, continuamos con la identificación de compuestos semivolátiles mediante análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Para la detección de los picos del espectro se utilizó la librería de compuestos orgánicos NIST, acompañada de datos reportados en la literatura.

2.2.2.1 Primera etapa de condensación

Las fracciones condensadas a 80 °C (primera etapa) presentaron picos pequeños en el primer tercio del cromatograma, indicando baja presencia de compuestos livianos (C_1-C_4). Esta fase se caracterizó por tener picos de mayor intensidad en la zona intermedia, lo que indica una composición rica en compuestos de peso medio, especialmente de monofenoles. Existe una alta concentración de catecol, furanos, cresoles y bencenos, mostrando una mezcla rica en aromáticos con puntos de ebullición en el rango de los 100 a 300 °C.

En la parte final, se lograron identificar algunos azúcares simples provenientes de la descomposición de las celulosas, entre las que se encuentra el levoglucosano, un compuesto de alto valor que se halla en alta concentración en esta fase. Esto demuestra el potencial de la condensación fraccionada como paso intermedio para el aislamiento de

productos valiosos de la pirólisis de biomasa. En la Figura 13, se observa el cromatograma para la primera etapa condensada en vidrio, cuyos compuestos detectados se muestran en la

Tabla 14 del apéndice.

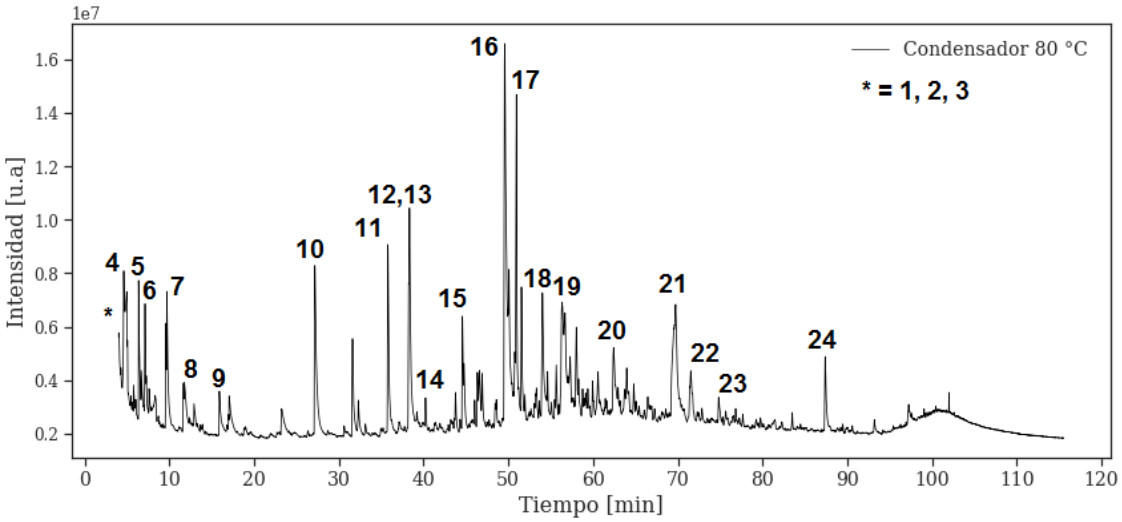


Figura 13. Cromatograma GC/MS de la primera etapa de condensación (80°C) sobre vidrio

Se debe destacar que la GC/MS es utilizada para detectar compuestos semivolátiles, por lo que es muy probable que esta fase sea rica en compuestos mucho más pesados que no pueden ser identificados por esta técnica. Esto puede incluir hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's), con altos contenidos de carbono y con puntos de ebullición superiores a los 300 °C. También derivados de la descomposición de la lignina, como la lignina pirolítica.

2.2.2.2 Segunda etapa de condensación

El condensado a ~0 °C, obtenido en la segunda etapa, presenta sus picos de mayor intensidad en el primer tercio del espectro de masas. Los compuestos detectados por el equipo fueron en su mayoría ácidos y cetonas, pertenecientes a la familia C_1-C_4 y que corresponde a los componentes de bajo peso molecular del bioaceite. También se detectaron en mucha menor cantidad monofenoles y levoglucosano, que probablemente no fueron condensados en su totalidad en el primer condensador. El cromatograma para la segunda etapa se muestra en la Figura 14 y los compuestos detectados en la

Tabla 15 del apéndice.

Algo que llama la atención, es la no identificación de algunos compuestos normalmente muy abundantes en el bioaceite, como el ácido acético y el acetol. Una posible explicación a esto es que el inicio de las mediciones (solvent cut) se hizo a los 4 minutos, dado que, en pruebas previas, la alta concentración del solvente, ácidos livianos, y presumiblemente también, de agua, ocasionaba la saturación del medidor, lo que impedía la obtención del espectro completo. Se trató de evitar este problema bajando la concentración de la mezcla bioaceite – solvente, pero solo se dejaba de saturar en concentraciones tan bajas que se obtenía un cromatograma demasiado plano para ser analizado. Por ende, debe tenerse en cuenta que es altamente probable que esta muestra sea muy rica en ácido acético, acetol y otros compuestos oxigenados muy livianos de tiempos de retención inferiores a 4 minutos, que no lograron ser identificados por el equipo.

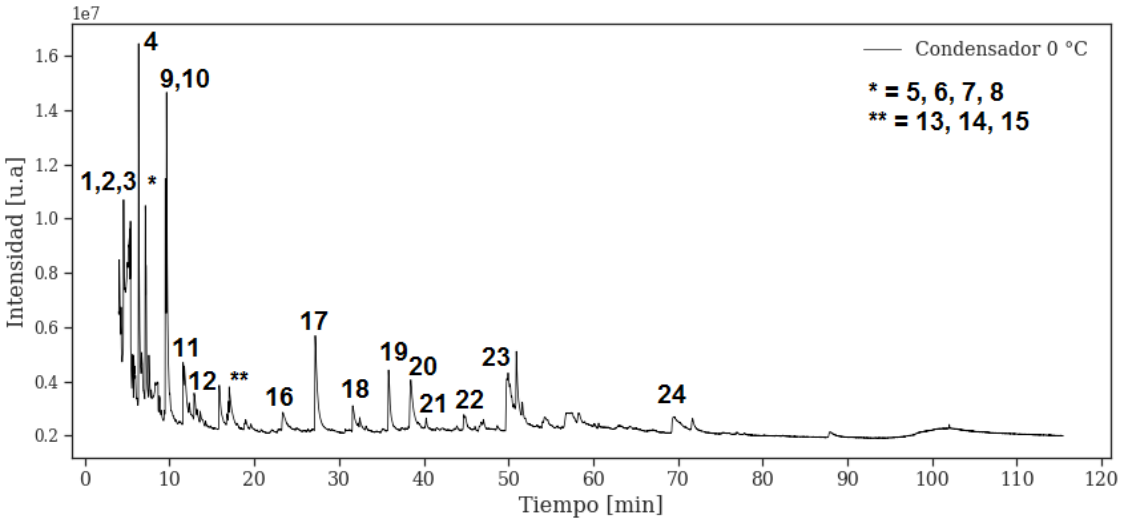


Figura 14. Cromatograma GC/MS de la segunda etapa de condensación (~0°C) sobre vidrio

A pesar de lo anterior, los compuestos que si lograron ser identificados brindan una buena idea de las características de esta fracción y coinciden con los resultados presentados en la literatura para esta etapa de condensación por Sui et al. [35], Ma et al.[48] , Pollard et al. [33], entre otros estudios.

2.2.2.3 Comparación entre las dos etapas de condensación

En la superposición de los cromatogramas correspondientes a las dos etapas de condensación, que se puede ver en la Figura 15, se evidencian las diferencias en los picos para cada fracción de condensado, tal como se señaló en los numerales anteriores. La fracción condensada en la primera etapa es mucho más rica en compuestos de alto peso molecular, con tiempos de retención intermedios y puntos de ebullición elevados, mientras que el condensado de la segunda etapa muestra los picos de mayor intensidad en tiempos de retención inferiores a 10 minutos.

La imagen mostrada corresponde a los experimentos de condensación sobre vidrio, sin embargo, se presentaron resultados muy similares para los demás materiales de superficie evaluados. Esto confirma que la condensación fraccionada fue exitosa y se obtuvieron dos fracciones con composiciones diferentes entre sí.

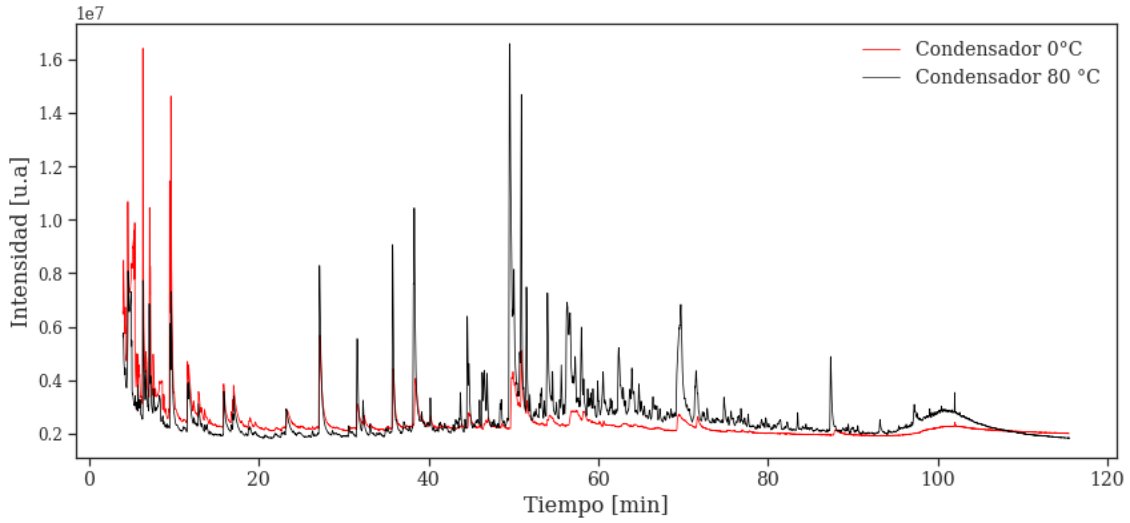


Figura 15. Cromatogramas GC/MS de las dos etapas de condensación

Una característica importante de los compuestos obtenidos es su grado de oxigenación. La alta presencia de oxigenados en el bioaceite es quizás uno de los mayores retos para su aprovechamiento, debido a que ocasionan inestabilidad térmica y química, bajo poder calorífico y estimulan reacciones de polimerización que afectan su composición y longevidad [60]. Los diagramas de Van Krevelen permiten observar las relaciones oxígeno-carbono e hidrógeno-carbono (O/C vs H/C), brindando una idea del grado de oxigenación y carbonización de los compuestos obtenidos. Se construyen a partir de las composiciones elementales de los compuestos detectados en los picos del espectro de masas [61]. El diagrama de Van Krevelen para las dos fracciones condensadas sobre vidrio se muestran en la Figura 16.

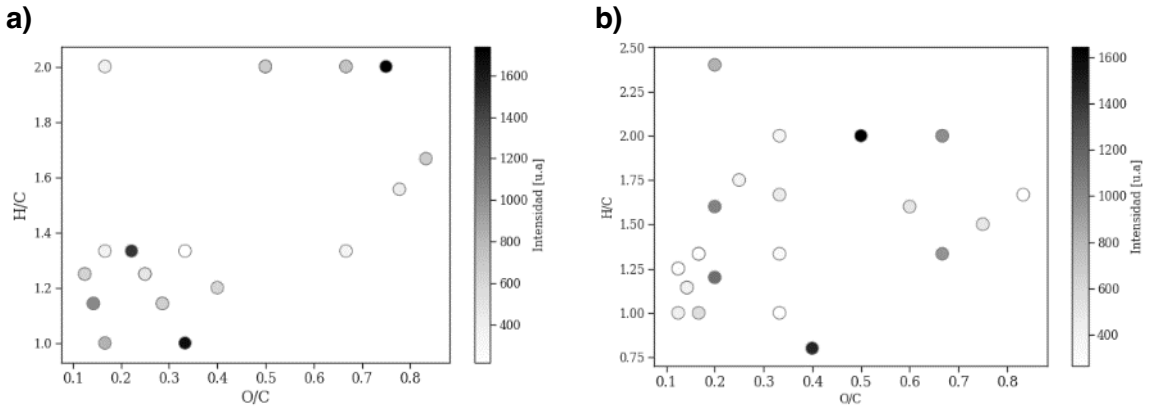


Figura 16. Diagramas de Van Krevelen de a) primera b) segunda etapa de condensación

A pesar de que se presenta una distribución heterogénea de los puntos en el diagrama, se puede observar como el bioaceite condensado a 80 °C presenta una mayor aglomeración de puntos con altas intensidades en relaciones O/C inferiores a 0.4 y relaciones H/C entre 1 y 1.4. Estos valores coinciden con los rangos reportados en la literatura para hidrocarburos condensados [61]. Adicionalmente, tener una menor cantidad de compuestos oxigenados implica una fracción energéticamente más densa, químicamente más estable y con mayor potencial de refinación hacia combustibles de uso común.

2.2.2.4 Comparación entre los materiales de superficie

Se revisaron las diferencias en los espectros de masas para las muestras obtenidas en diferentes superficies de condensación. En la Figura 17 se observan los cromatogramas para la fracción condensada a 80 °C en los tres materiales. Los espectros de las tres muestras presentan una distribución de picos casi idéntica, solamente con algunas variaciones en la intensidad, específicamente para el caso del acero inoxidable. El origen de esta variación es desconocido, pero puede asociarse a alguna pequeña diferencia en la concentración de la muestra, o algún desplazamiento en la línea base del equipo para ese ensayo en específico. Sin embargo, puede considerarse que las composiciones de las fracciones son esencialmente iguales, dada la similitud entre los espectros y la ausencia de picos únicos para algún material.

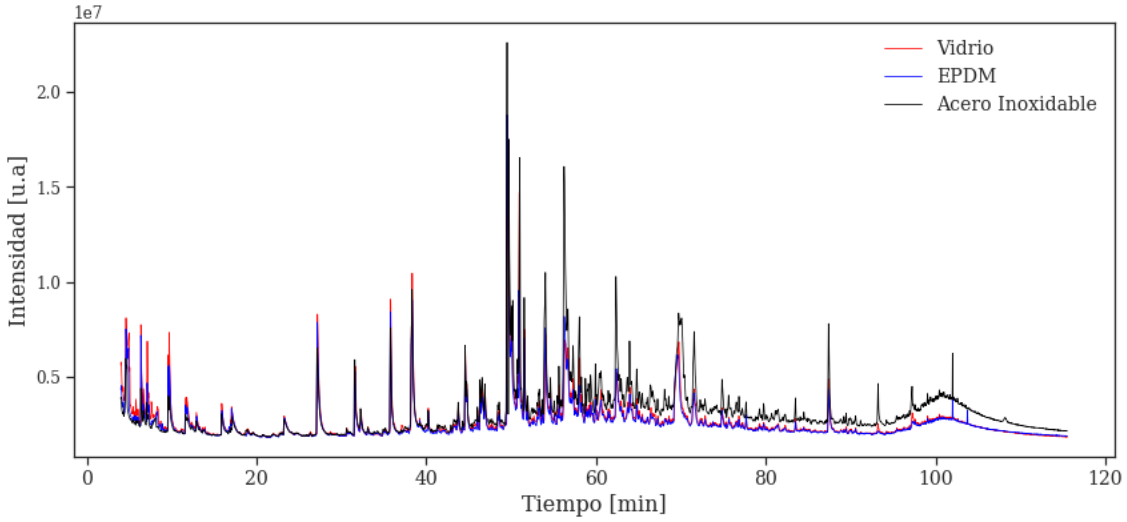


Figura 17. Espectros de masas de la primera etapa para las diferentes superficies de condensación probadas

La superposición de espectros para la segunda etapa se muestra en la Figura 18. En este caso se observa con mayor claridad como la distribución de picos coincide para las tres

fracciones condensadas. Aparecen exactamente los mismos picos, con pequeñas variaciones en la intensidad.

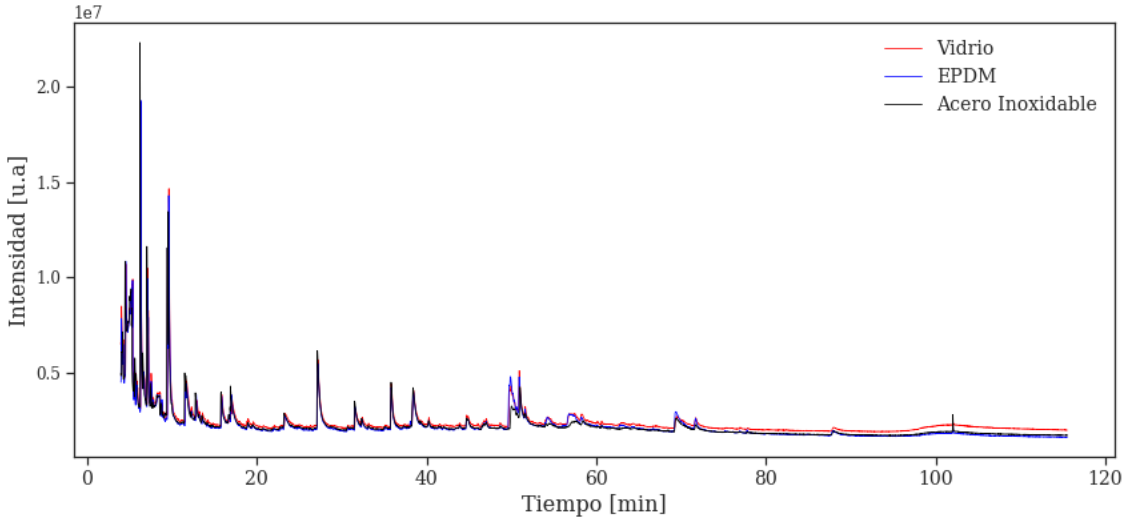


Figura 18. Espectros de masas de la segunda etapa para las diferentes superficies de condensación probadas

Estos resultados permiten concluir que no existen evidencias de la existencia de algún tipo de efecto de la superficie de condensación sobre la composición del condensado. En el caso de existir algún tipo de interacción superficie-condensado que afecte la composición del bioaceite, es posible que se haga a una escala demasiado pequeña para ser medida por las herramientas utilizadas en este trabajo.

2.2.3 Análisis Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR se utilizó como técnica de caracterización complementaria para la identificación de grupos funcionales en las muestras de bioaceite obtenidas.

2.2.3.1 Comparación entre las dos etapas de condensación

En la Figura 19 se observan los espectros FTIR para las muestras de las dos etapas de condensación, obtenidas sobre acero inoxidable. Las sombras en las líneas representan la desviación estándar de las mediciones. En el rango entre 3600 y 3200 cm^{-1}, se observa un pico relacionado con los compuestos oxigenados: agua, fenoles, alcoholes y ácidos. En ambas muestras esta región corresponde al pico de mayor intensidad del espectro, sin embargo, debe interpretarse de forma diferente en los dos casos, dado que para el condensado de la primera etapa este pico probablemente corresponda a compuestos fenólicos, mientras que en el caso de la segunda etapa refleja la presencia de agua, ácidos y alcoholes, como se pudo observar en el análisis GC/MS.

En el caso del condensador a 80°C, también se evidencia un pico entre 2800 y 3000, que está relacionado con vibraciones en el enlace C-H, grupos metilo y metileno presentes en alifáticos saturados e insaturados.

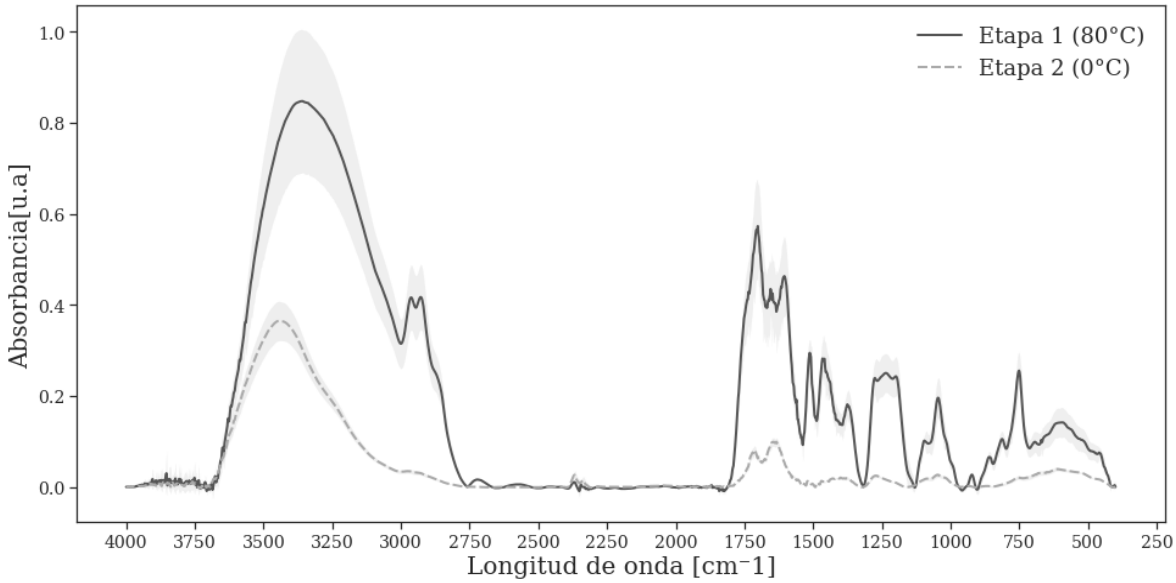


Figura 19. Espectro FTIR de las muestras condensadas en las dos etapas para el acero inoxidable

En el rango de 1750 a 1650 se reportan picos en ambas fracciones, asociados a la presencia de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y esteres. En el caso del condensado a 0°C el pico probablemente corresponda al contenido de cetonas de la fase, mientras que en la etapa condensada a 80°C es posible que represente la presencia de esteres. La región alrededor a los 1600 cm^{-1} muestra un pico intenso en la primera etapa, que también se observa en la segunda con menor intensidad y puede ser asociado con compuestos aromáticos y alquenos. La primera etapa muestra un pico claro en la banda de absorción 1550 a 1490 aproximadamente, que corresponde a estiramientos de los enlaces C-C para los aromáticos.

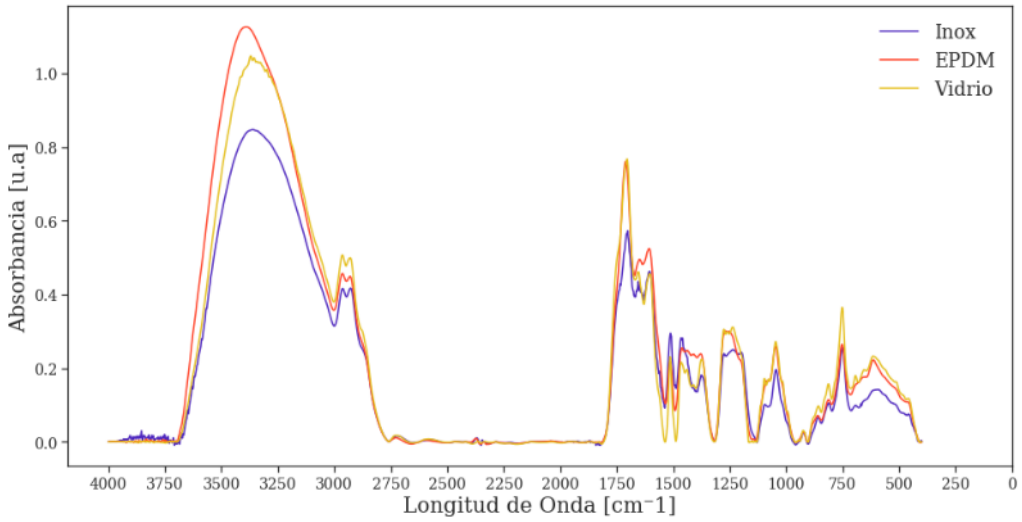
Por su parte, el pico ubicado entre 1470 y 1350, visible para el espectro de la primera etapa de condensación indica la presencia de alcanos en la muestra. Ambos espectros muestran una meseta en la banda entre 1300 y 950 cm^{-1}, aunque de mucha menor intensidad para la segunda etapa. Las mediciones en esta región sugieren vibraciones de estiramiento en los enlaces C-O y doblamiento en los enlaces O-H, que indican presencia de alcoholes y éteres. Por último, el espectro de la primera etapa presenta una serie de picos en la banda de absorción entre 915 y 650 cm^{-1}, signo de la presencia de aromáticos.

Se observa como los grupos funcionales identificados coinciden en su mayoría con los las familias identificadas en los cromatogramas de masas. Se puede concluir que existe un contraste entre los espectros y la distribución de sus picos, que confirma la diferencia de composición para las fracciones condensadas que ya se había vislumbrado en el análisis GC/MS.

2.2.3.2 Comparación entre los materiales de superficie

En la Figura 20, se observan lo espectros FTIR de cada etapa de condensación para los tres materiales de superficie. Similar al caso de los espectros de masas, en ambas etapas se encuentra una correspondencia casi exacta de los picos para todos los materiales las diferentes longitudes de onda, con algunas diferencias en la intensidad. Por ejemplo, la Figura 20 a., correspondiente a la primera etapa, presenta un pico anormal entre 1470 y 1300 cm^{-1} para el espectro de la muestra condensada en EPDM, que puede sugerir una concentración superior de alcanos para esa muestra. Sin embargo, la diferencia de intensidad es pequeña y esta variación en la intensidad puede atribuirse al proceso de corrección de la línea base o a alguna diferencia en la calidad de la mezcla o compresión de la pastilla de KBr para el caso puntual de la muestra.

a.



b.

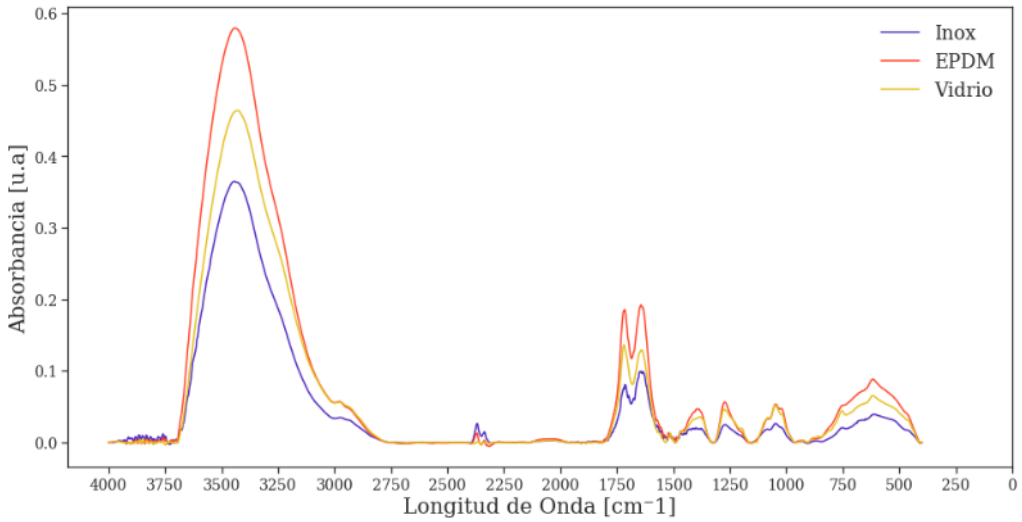


Figura 20. Espectros FTIR para las fracciones condensadas en diferentes materiales de superficie a. Condensados 80 °C b. Condensados a 0°C

El mismo comportamiento se observa en la Figura 20 b, con espectros casi idénticos para todos los materiales, solo con diferencias en la intensidad. Esta información no es evidencia concluyente de la inexistencia de algún tipo de selectividad o reactividad asociada a la interacción superficie-condensado, pero está alineada con la tendencia observada en la comparación de los espectros de masas, que sugiere que, bajo las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, no se encuentran diferencias significativas de composición para los bioaceites condensados en diferentes superficies.

2.2.4 Análisis del contenido de humedad

Dentro del esquema de caracterización, una variable de gran importancia para la determinación de la calidad del bioaceite es su contenido de agua. La alta humedad en el bioaceite tiene un impacto negativo en sus propiedades, tales como aumento en la inestabilidad química y corrosividad, además de disminución de la viscosidad y del poder calorífico [21]. Uno de los principales beneficios de la condensación fraccionada es la separación del bioaceite en una fase con alto contenido de agua, facilitando futuros procesos de conversión en químicos de alto valor o aprovechamiento directo de la fase pesada o “aceitosa”.

En la literatura, referente a la humedad de las fases separadas, se destaca el trabajo de Westerhof et al. [32], en el que se reporta humedad de alrededor de 5 wt% para la fracción condensada a 80 °C. Así mismo, Johansson et al. [51] reportaron en su sistema de 5 etapas contenidos de agua de 2 a 6 wt% para los primeros 2 condensadores (80 y 60 °C), mientras que la humedad fue de 36,2 y 50 wt% para los últimos 2 condensadores a ~ 4 °C. Por su parte , Gooty et al [6], en su esquema de condensación fraccionada de 2 etapas y un precipitador electrostático reportaron humedades de alrededor del 1 wt% para la fase aceitosa condensada a 80°C y de 60 a 75 wt% para la fase acuosa, recolectada a 0°C. La biomasa utilizada fue corteza de abedul.

En la Tabla 8, se recopila el contenido de humedad de las fracciones condensadas en las dos etapas, para las diferentes superficies de condensación, medido mediante titulación Karl Fischer.

Tabla 8. Contenido de humedad en las dos etapas para diferentes superficies de condensación

Superficie de condensación	Humedad promedio condensado a 80 °C	σ_{abs}	Humedad promedio condensado a 0 °C	σ_{abs}
EPDM	7,7%	4,4%	72,9%	3,6%
Acero inoxidable	8,4%	1,0%	75,8%	0,9%
Vidrio	8,6%	3,7%	73,6%	2,6%

Conforme a lo previsto, la fase condensada a 0 °C presenta un alto contenido de agua, superior al 72 wt% para todas las muestras, similar al reportado por Gooty et al [6] para la misma temperatura de condensación. Por otro lado, las muestras condensadas a 80 °C presentan en todos los casos una humedad de alrededor del 8 wt%, que también están cerca de los porcentajes reportados por Johansson et al y Westerhof et al.

Se puede observar una clara diferencia de contenido de humedad entre las dos etapas, que demuestra un aislamiento efectivo del agua en la fase condensada a 0°C. Esto indica que la fracción condensada a 80 °C presenta un mayor potencial de refinamiento para la producción de combustibles al tener una mayor densidad energética y al ser más estable químicamente. En los resultados no se observó un efecto significativo de la superficie de condensación sobre los contenidos de agua de las fracciones condensadas, lo que es consistente con las conclusiones de los análisis anteriores acerca del poco o nulo efecto de la superficie de condensación en la composición de las fracciones condensadas, por lo menos para la escala de las técnicas de caracterización planteadas en este trabajo.

2.2.5 pH de la fase condensada a 0 °C

Como procedimiento complementario, se midió el pH de la fase condensada a 0°C mediante un medidor de pH potenciométrico. Esta técnica sólo fue aplicada a esta fase debido a dificultades de medición de la etapa condensada a 80 °C, por su alta viscosidad (se hicieron intentos disolviendo el condensado de la primera etapa en acetona, pero la evaporación del solvente impedía la estabilización del medidor). En la Tabla 9 se muestra el pH de la segunda etapa de condensación.

Tabla 9. pH del condensado a 0°C para diferentes materiales.

Material de superficie	pH condensado a 0°C	σ_{abs}
EPDM	3,22	4,0%
Acero inoxidable	3,22	2,8%
Vidrio	3,13	2,8%

Se observa como el pH está en el rango normal para el bioaceite de entre 2 y 4 [8]. El pH para la fracción condensada a 0°C reportado por Sui et al [35] usando el tallo de algodón como biomasa de trabajo fue de 2.64, por lo que el bioaceite analizado en este trabajo es más básico. Esto puede deberse a la biomasa de trabajo y a la diferente temperatura de pirólisis, entre otros factores. Sin embargo, el valor se acerca al pH reportado en ese mismo trabajo para la fracción condensada a -20 °C, que fue de 3.24.

Es muy probable que la fracción analizada sea de mayor acidez que la condensada a 80 °C, debido a su riqueza en ácidos orgánicos livianos y a los datos experimentales encontrados en la literatura. Por ejemplo, en el trabajo de Siu et al, la fracción condensada a 100 °C tuvo un pH significativamente mayor, de 5.12. Para esta propiedad tampoco se observaron diferencias significativas entre superficies de condensación, confirmando la tendencia de los análisis anteriores.

2.3 Conclusiones parciales

- Se realizaron experimentos de condensación fraccionada de gases de pirólisis de cisco de café en un sistema de 2 etapas: la primera a 80°C y la segunda a 0°C. Se trabajaron 3 superficies de condensación diferentes para observar posibles diferencias en el rendimiento y la composición de las fracciones condensadas, utilizando GC/MS, FTIR y titulación Karl Fischer.

- La condensación fraccionada permite la recuperación de los gases de pirólisis del cisco de café en fracciones líquidas con propiedades y composiciones diferentes. En el sistema de condensación experimental, la distribución másica del condensado fue de alrededor de 15 – 85 % wt para la primera y segunda etapa respectivamente.

- El EPDM presenta mejores rendimientos de condensado por unidad de área que los demás materiales analizados. Esto puede deberse a su menor energía superficial, que lo hace menos mojable, afectando el tamaño crítico de las gotas de condensado antes del barrido y por ende mejorando la transferencia de calor.

- Según las técnicas de caracterización aplicadas, en la fracción condensada a 80°C hay una alta presencia de fenoles, azúcares y de oligómeros derivados de la lignina. En la segunda etapa, condensada a 0°C, se presentan compuestos livianos como agua, ácidos y cetonas. El condensado de la primera etapa tiene un contenido de humedad mucho menor que la segunda (8%wt. vs 75%wt), lo que le brinda potencial para la fabricación de biocombustibles a partir de la biomasa.

- No se presentaron diferencias significativas en las características y composición de las fracciones al ser condensadas sobre diferentes superficies, por lo menos para la escala de las técnicas de caracterización usadas en este trabajo. Sin embargo, existe una influencia de la superficie en la transferencia de calor y la tasa de condensación, que indica potenciales ventajas de la utilización de materiales de baja energía superficial para sistemas de condensación de vapores pirolíticos más eficientes.

Capítulo III. Diseño de un sistema de condensación fraccionada.

En el capítulo anterior, se verificó experimentalmente la efectividad de la condensación fraccionada de gases de pirólisis como mecanismo de separación de las familias de compuestos presentes en el bioaceite. Su simplicidad en la operación y relativo bajo costo, acompañado de la viabilidad de su escalado industrial, le brindan potencial como etapa inicial para procesos de refinamiento o extracción de compuestos de alto valor a partir de la biomasa. Con el fin de fortalecer la capacidad investigativa del grupo TAYEA orientada hacia el aprovechamiento de la biomasa, en este capítulo se diseñará un sistema de condensación fraccionada de dos etapas para el reactor de lecho fluidizado del laboratorio de ciencias de la energía de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

Inicialmente, se hará una revisión de las condiciones para un modelo de transferencia de calor para la condensación de gases de pirólisis. A partir de la información encontrada y los hallazgos previos de este trabajo, se implementarán los cálculos de transferencia de calor para obtener el área requerida por los condensadores de las dos etapas de condensación. Adicionalmente, se incluirá la selección de un precipitador electrostático como medio de recolección de aerosoles. Por último, se seleccionarán las geometrías de los condensadores y se elaborarán planos de detalle para su futura construcción.

3.1 Antecedentes

La presencia de gases no condensables dificulta la transferencia de calor en la condensación, debido a su acumulación cerca a la interfase líquido-gas, generando una capa límite de difusión que dificulta la llegada de vapores condensables a la película líquida [62].

Dado que el proceso de pirólisis se hace bajo una atmósfera inerte, se debe tener en cuenta este efecto inhibitorio en el diseño de un sistema de condensación adecuado para los gases de pirólisis. A continuación, se hará un breve repaso de la forma como se ha abordado este problema en la literatura, diferenciando los modelos más destacados con el fin de identificar una metodología de cálculo adecuada para el diseño de un condensador de gases pirolíticos.

Tras los trabajos pioneros de Nusselt publicados en 1916 acerca de la transferencia de masa y calor durante la condensación en película de vapor saturado en un plano vertical, Colburn y Hougen (1934) [63] fueron los primeros en estudiar la condensación bajo la presencia de gases no condensables, expresando el coeficiente de transferencia de calor desde la mezcla gaseosa hacia la interfase líquido-gas como la suma de dos resistencias en paralelo: una asociada al calor sensible y otra al calor latente del vapor. Este trabajo planteó la condensación en presencia de no condensables como un problema no exclusivo de la transferencia de calor, sino con una componente clave de transferencia de masa.

Además, propuso un método de diseño de condensadores para estas condiciones basándose en la iteración de la temperatura de interfase, destacando la inefectividad del método de temperaturas medias logarítmicas para estos casos.

3.1.1 Modelos basados en correlaciones experimentales.

Estos modelos son correlaciones empíricas que ajustan datos experimentales para unas condiciones de específicas. Han sido desarrollados en su gran mayoría para el diseño de sistemas de seguridad pasivos en plantas nucleares, específicamente para predecir el fenómeno de condensación en estructuras de contención, que es uno de los mecanismos para la refrigeración del reactor en caso de accidentes [64] . Estas correlaciones calculan el coeficiente total de transferencia de calor como una función de la fracción de no condensables en la mezcla gaseosa. Uchida (1964) et al. [65] Y Tagami (1965) [66] propusieron las primeras correlaciones. Posteriormente, autores como Kataoka (1992) [67], Dehbi (1991) [68] , Anderson *et al.* [69] y Zhang *et al.* [70] han planteado nuevas correlaciones, generalmente ajustando sus experimentos al contexto de un reactor específico. Dehbi incluso recolectó datos experimentales de 6 experimentos y 350 datos de varios autores, para plantear una correlación generalizada para la condensación en presencia de aire en convección libre turbulenta [71].

Estos modelos, especialmente el de Uchida, han sido los más utilizados en las aplicaciones industriales como el análisis de seguridad nuclear debido a su fácil implementación en código. Sin embargo, al no estar basados en principios teóricos y responder a un número pequeño de observaciones, presentan muchas imprecisiones al ser utilizados fuera de su contexto específico [72].

Estas correlaciones en su mayoría asumen condensación en película en convección libre, usando el aire y en algunas ocasiones gases livianos como el helio o el hidrógeno como gas no condensable. Adicionalmente, el elemento a condensar es vapor de agua, y asume diferencias de temperatura pequeñas entre la mezcla de gases y la pared, lo cual hace improbable su aplicación directa en el contexto de la pirólisis sin el riesgo de grandes inexactitudes en el cálculo, por lo cual no se considera una opción viable para la estimación de la transferencia de calor en el sistema de condensación a diseñar.

3.1.2 Modelos basados en las ecuaciones de conservación en la capa límite

Durante los años 60, Minkowycz y Sparrow publicaron una serie de documentos con la resolución de las ecuaciones de conservación para casos específicos del fenómeno de condensación en placas verticales bajo la presencia de gases no condensables. Otros trabajos similares, con más soluciones analíticas en casos específicos fueron presentadas por Sparrow y Linn (1964) , Ghiaasian *et al* (1995) [73] y más recientemente Groff *et al.* (2007) [74]. En estos trabajos generalmente consideran modelos de dos fases, estructuras

laminares y turbulentas, efectos de la ondulación en la capa límite, variabilidad de las propiedades termodinámicas y de transporte, entre otros.

Este tipo de modelos son los más sofisticados y ofrecen la solución analítica a las ecuaciones de la capa límite, lo que brinda un mayor entendimiento del fenómeno desde el punto de vista teórico. Sin embargo, debido su complejidad, no han sido usados en aplicaciones industriales, ya que requieren un detallado ajuste para cada aplicación y representan una alta carga computacional [72]. En el caso de la pirólisis, estas dificultades se agudizarían debido a la complejidad de la mezcla de gases de trabajo, por lo cual se descarta para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor.

3.1.3 Modelos basados en la analogía de transferencia de calor-masa

Estos modelos se basan en las correlaciones de transferencia de masa obtenidas por la analogía del factor J de Chilton-Colburn, evitando la solución de las ecuaciones que gobiernan la capa límite. Los principios de esta metodología fueron propuestos por Kim y Corradini (1990) [75] y consiste en asumir una igualdad en el flux de calor que entra y que sale de la interfase líquido-gas. Este acercamiento al problema permite simplificar el cálculo del coeficiente de transferencia de calor, hallándolo mediante los gradientes de densidad de los vapores condensables a través de la capa límite de difusión. Peterson et al. (1993) desarrollaron una expresión más compacta de la transferencia de calor por condensación, formulándola como una función de la diferencia de temperaturas usando la ecuación de Clapeyron, algo mucho más conveniente en problemas de transferencia de calor [76]. Posteriormente, Herranz et al (1998) [76] extendieron este modelo ajustándolo para mayores flujos másicos de gas y diferencias de temperaturas más amplias entre la mezcla de gases y la pared.

Los modelos que usan la analogía de la transferencia calor-masa han sido adoptados en muchos casos debido a su facilidad en la implementación de herramientas de CFD y a que brindan resultados satisfactorios por un costo de computación razonable. Además, son más flexibles para su implementación, debido a que está planteado de una manera general y sólo requiere cambiar las propiedades termodinámicas y de transporte de los fluidos y gases de trabajo.

Otro aspecto a tener en cuenta es la preferencia por modelos de régimen de condensación por película para el diseño de intercambiadores de calor, debido a que el mecanismo de condensación por gotas, a pesar de presentar tasas de transferencia de calor hasta 10 veces superiores [77], no conserva durante el estado estable con los materiales convencionales de construcción de condensadores industriales.

3.2 Metodología

Teniendo en cuenta lo anterior, a continuación, se expondrá el método de sugerido para el cálculo del coeficiente de calor para el diseño del sistema de condensación de gases de pirólisis, que usa la analogía de transferencia de calor y masa bajo el mecanismo de condensación en película. Se plantea el desarrollo de dos modelos de transferencia de calor:

- Condensación en película basado en el modelo de Herranz et al. [76] modificado para convección forzada, sobre el cual se basará el diseño del sistema.

- Condensación por gotas, basado el modelo de Kim y Kim [78] y Liu et al [79], para explorar el efecto de una superficie hidrofóbica en la tasa de condensación y la transferencia de calor.

3.2.1 Modelo de la transferencia de calor para la condensación en película de gases de pirólisis

Este modelo de transferencia de calor se basa en un sistema de resistencias térmicas que tiene en cuenta que la corriente de gases lleva compuestos tanto condensables como no condensables. Así, cuando los gases a una temperatura T_b entran en contacto con una superficie a una temperatura T_w, por debajo de su temperatura de saturación, existen dos aportes de calor desde el gas a la superficie: uno asociado a la convección por cambio de fase en una película de toda la corriente de gases calientes pirolíticos h_{conv} y otro al transporte de energía de la fracción de gases que se condensa sobre la película $h_{trans\ cond}$. El esquema de resistencias térmicas planteadas se puede observar en la Figura 21.

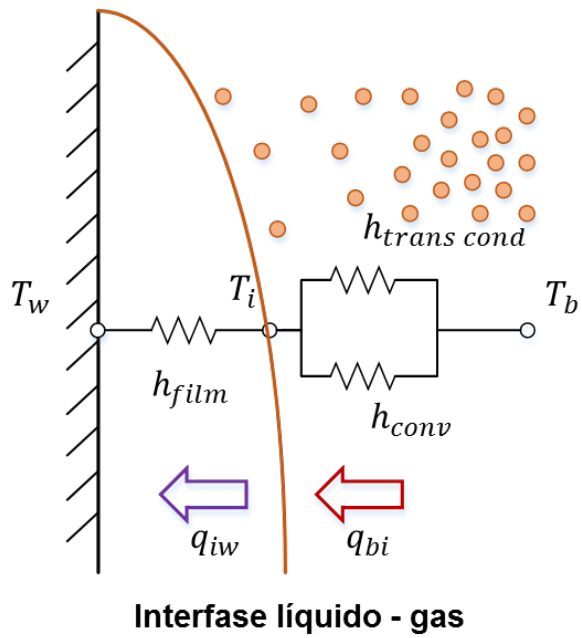


Figura 21. Esquema de resistencias térmicas para la condensación en película de gases pirolíticos.

El flux de calor proveniente desde los gases q_{bi}, una vez estos entran en contacto con la interfase líquido – gas a una temperatura T_i, por conservación de energía, es equivalente al flux q_{iw} que atraviesa la película de condensado hasta llegar a la superficie. De esta manera, el coeficiente total de transferencia de calor para el proceso (h_t) está dado por la ecuación (13):

$$q_{total} = h_t(T_b - T_w) = \frac{h_{film}(h_{conv} + h_{trans\ cond})}{h_{film} + h_{conv} + h_{trans\ cond}}(T_b - T_w) \qquad (13)$$

Donde

q_{total}: Flux de calor del gas a la superficie [W/m^2]

T_b: Temperatura de los gases [K]

T_w: Temperatura de la superficie [K]

h_T: Coeficiente de transferencia de calor total del proceso (el que se desea hallar) [W/m^{2}K]

h_{film}: Coeficiente de transferencia de calor de la película de líquido [W/ m^{2}K]

h_{conv}: Coeficiente de transferencia de por cambio de fase en una película de la mezcla de gases [W/ m^{2}K]

$h_{trans\ cond}$: Coeficiente de transferencia de calor asociado al transporte de energía de los compuestos que migran a la interfase y se condensa [W/ m²K]

Así, para calcular el h_T, con el cual se calcula el área del equipo de condensación, deben calcularse los coeficientes h_{film}, h_{conv} y $h_{trans\ cond}$, que se hallan a partir de los fluxes de calor q_{iw}y q_{ib}. El objetivo principal de este método es calcular los fluxes de calor q_{iw}y q_{ib}, modificando iterativamente la temperatura de interfase T_i, hasta que se logre la igualdad de los fluxes. Los pasos para el cálculo son:

- Inicialmente, se calcula el flux de calor que fluye a través de la película de condensado, desde la interfase hasta la pared (q_{iw}), con el fin de hallar el coeficiente de transferencia de calor a través de la película h_{film}. Esto se hace por medio del modelo de Nusselt modificado y tiene en cuenta propiedades del fluido y la orientación de la superficie.

- Se calcula el flux de calor desde el bulto del gas hasta la interfase líquido-gas (q_{ib}), para hallar los coeficientes de transferencia de calor h_{conv} y $h_{trans\ cond}$ de la ecuación (**13**). Este flux consta de un calor por convección por cambio de fase en una película que se halla mediante la correlación de Dittus-Boelter y un calor de transporte de energía de los compuestos que migran a la interfase y se condensa, que depende del coeficiente de difusión de masa de los gases condensables en los no condensables (nitrógeno).

- Para cumplir la conservación de la energía, los dos fluxes, q_{iw} y q_{ib} deben ser iguales. Para esto, se itera la temperatura de interfase y se recalculan los fluxes hasta que se cierre el balance de energía. Una vez cierre el balance, se tienen todos los h para calcular el q_{total} total, de acuerdo a la ecuación (13).

3.2.1.1 Transferencia de calor a través de la película de condensado (h_{film})

El flux de calor a través de la película de condensado (q_{iw}) se calcula mediante la ecuación de condensación de Nusselt modificada por Collier y Thome [76], para una superficie vertical. Esta ecuación depende de algunas propiedades del condensado y características geométricas del sistema, la expresión se ilustra en la ecuación (14).

$$q_{iw} = \left[\frac{\rho_l(\rho_l + \rho_{gb})gh'_{fg}k_l^3}{4\mu_l z(T_i - T_w)}\right]^{1/4} \Psi(T_i - T_w) \tag{14}$$

$$h'_{fg} = h_{fg}\left[1 + 0.68\ \frac{C_{pl}(T_i + T_w)}{h_{fg}}\right] \tag{15}$$

$$\Psi = Re_l^{0.04} \tag{16}$$

Donde:

ρ_l y ρ_{gb}: Densidad de la película de condensado y de la mezcla de gases, respectivamente [kg/m^3]

g: Aceleración de la gravedad [m/s^2]

h'_{fg}: Calor latente de vaporización del vapor condensable corregido para el sobre enfriamiento del vapor. Ver la ecuación (15). [J/kg]

k_l: Conductividad térmica de la película de condensado [W/mK]

T_i: Temperatura de la interfase [K]

Z: longitud característica de la geometría de diseño [m]

ψ: Factor de corrección de Kutateladze por ondulación de la película de condensado. Adimensional

Una vez calculado el flux a través de la película líquida, se procede a calcular la transferencia de calor en la mezcla de gases.

3.2.1.2 Transferencia de calor en la mezcla de gases

El siguiente paso en la determinación del h_T del proceso es el cálculo del flux de calor q_{bi} , con el fin de hallar los coeficientes de transferencia de calor asociados al transporte de energía de los condensados y la convección de los gases. Este modelo asume como despreciable el aporte de la radiación de los gases a la transferencia de calor, como se expresa en la ecuación (17).

$$q_{bi} = (h_{conv} + h_{trans\ cond})(T_b - T_i) \tag{17}$$

Coeficiente de transferencia de calor asociado a la convección de los gases (h_{conv})

En el modelo propuesto por Herranz et al, para el cálculo del h_{conv} convección por cambio de fase en una película se utiliza la correlación de Mc Adams para convección natural turbulenta, debido a que el modelo simula las condiciones de accidente en un reactor nuclear. En el caso del sistema de condensación de gases de pirólisis, se tienen condiciones de convección forzada en flujo interno, por lo que se modificará el modelo usando la correlación de Dittus-Boelter, según la ecuación (18).

$$Nu_D = 0.0265\, {Re_D}^{4/5} Pr^{0,4} \tag{18}$$

$$Nu_D = \frac{h_{conv}\, l}{k}$$

Coeficiente de transferencia de calor asociado al transporte de energía de los condensados ($h_{trans\ cond}$)

Para el cálculo de la h del transporte de energía de condensados, se usa la analogía de la transferencia de masa y calor, apoyado en la ecuación de Clapeyron para expresar dependencias de presión y concentración en términos de temperatura. Así, el coeficiente de transferencia de calor puede escribirse en términos del número de Sherwood y de la conductividad de condensación k_{cond}:

$$h_{cond} = \frac{Sh_0}{L} K_{cond} \tag{19}$$

Donde

h_{cond}: Componente h del fenómeno de condensación [W/ m²K]

Sh_0: Número de Sherwood [Adimensional]

L: Longitud característica [m]

k_{cond}: Conductividad de condensación, término que se desarrollará más adelante. [W/mK]

Herranz *et al.* en su trabajo [76], llegan a la ecuación (20) para describir $k_{cond.}$ Este parámetro depende de la concentración de los no condensables en los gases de pirólisis, además de la difusividad másica de los gases condensables en los no condensables (D) :

$$k_{cond} = \frac{C M_v \overline{h_{fg}^2}\, D}{R_v T_i^2 T_{avg}} \Phi \approx \frac{C M_v \overline{h_{fg}^2}\, D}{R_v T_i T_b} \Phi \tag{20}$$

$$\Phi = \frac{X_{v,avg}}{X_{g,avg}} = \frac{\ln\left[X_{gb}/X_{gbi}\right]}{\ln\left[(1 - X_{gb})/(1 - X_{gi})\right]} \tag{21}$$

Donde

C: Concentración de los no condensables en los gases de pirólisis [kg/m³]

M_v: Masa reducida de vapor [kg/mol]

$\bar{h}_{fg}$: Calor latente de vaporización [J/kg]

D: Coeficiente de difusión de los gases de pirólisis en los no condensables [m²/s]

R_v: Constante universal de los gases [J/K mol]

Φ: Relación entre el vapor y la fracción molar no condensable $X_{v,\ avg}$/ $X_{r,\ avg}$ [adimensional]

La validez de la analogía entre la transferencia de masa y calor se restringe a cantidades diluidas del componente difusivo, por lo que Herranz et al proponen adoptar un factor de corrección (llamado factor de succión) para la definición del número de Sherwood para sistemas con altos flujos másicos, como es el caso de la condensación de gases pirolíticos:

$$Sh = Sh_0\Theta = 0.13Gr^{1/3}Sh^{1/3}\,\Theta \tag{22}$$

$$\Theta = \frac{X_{nc}^{i}}{X_{nc}^{avg}} \tag{23}$$

Donde

Sh: Número de Sherwood corregido por succión [Adimensional]

Sh_0: Número de Sherwood [Adimensional]

Θ: Factor de corrección por succión [Adimensional]

Gr: Número de Grashof [Adimensional]

X_{nc}^{i}: Fracción molar de no condensables en la interfase [Adimensional]

X_{nc}^{avg}: Promedio de la fracción molar de no condensables en la mezcla gaseosa [Adimensional]

Como se puede observar en la ecuación (20), el cálculo del coeficiente de transferencia de calor por condensación depende de la transferencia de masa, representada por la conductividad de condensación k_{cond}, que a su vez requiere del cálculo del coeficiente de difusión de los gases de pirólisis en los gases no condensables. En la siguiente sección, se describirá el proceso seguido para el cálculo del coeficiente de difusión de masa.

3.2.1.3 Cálculo del coeficiente de difusión de gases de pirólisis en el nitrógeno

El siguiente paso en la determinación del coeficiente de transferencia de calor asociado a la condensación consiste en hallar el coeficiente de difusión másica de los gases condensables en los gases no condensables de la corriente de gases pirolíticos.

Dado que los coeficientes de difusión de masa en gases generalmente están calculados para mezclas binarias, es necesario acudir a leyes empíricas de difusión en mezclas. Para el caso de gases, se utiliza la ley de Stefan [80] , en la que se halla la difusión de un compuesto $\boldsymbol{i}$ en la mezcla de otros compuestos M:

$$D_i^M = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}} \tag{24}$$

Donde $\boldsymbol{w_i}$ denota la fracción másica de la especie $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{x_j}$ la fracción molar de la especie $\boldsymbol{j}$ y $\boldsymbol{D_{ij}}$ los coeficientes de difusión binarios de la especie $\boldsymbol{i}$ y cada una de las otras especies en la mezcla. Para el cálculo de los coeficientes de difusión binarios, se aplicó la teoría de Chapman-Enskog [81], la cual es adecuada para mezclas a baja presión:

$$D_{a,b} = \frac{0.00266T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2}\sigma_{AB}^2\Omega_D} \tag{25}$$

Donde σ_{AB} es la longitud característica, Ω_{AB} es la integral de colisión, M_{AB} es la masa molecular reducida, T y P son la temperatura y presión de la mezcla, respectivamente. La integral de colisión de cada compuesto, se calcula mediante la relación de Neufield [81], que es función de energía característica de Lennard-Jones ϵ_{AB}.

Siguiendo las anteriores ecuaciones, se escribió un programa en Python para el cálculo del coeficiente de difusión de cada compuesto en una mezcla multicomponente, utilizando las propiedades de energía y longitud característica calculadas por la librería thermo. Se considera que la difusión del nitrógeno en el resto de la mezcla representa el coeficiente global de difusión, dado que es equivalente al coeficiente de difusión de la mezcla de gases condensables en los no condensables.

3.2.1.4 Cierre del balance en la interfase

Tras implementar las ecuaciones e introducir los flujos y los diámetros correspondientes a las condiciones de diseño del condensador, se procede a calcular la temperatura en la interfase para que $q_{iw} = q_{ib}$, como se muestra en la Figura 20, que nos permite calcular el coeficiente total de transferencia de calor h_t de la ecuación (13).

Cálculo del área del condensador

Finalmente, al tener la demanda térmica del sistema a partir de los flujos de biomasa y gas y la temperatura de los gases, se procede a calcular el área del condensador para el intercambio de calor requerido, aplicando la ecuación (26) para el caso específico de temperatura de pared constante [62], la cual es un parámetro de diseño dado que trata de un sistema de condensación fraccionada.

$$A_s = \frac{Q_{req}}{h_t \Delta T_{lm}} \tag{26}$$

Donde T_{lm} corresponde a la temperatura media logarítmica, dada por

$$\Delta T_{lm} = \frac{T_{ent} - T_{sal}}{\ln\left(\frac{T_w - T_{sal}}{T_w - T_{ent}}\right)} \tag{27}$$

Siendo la temperatura de salida un parámetro de diseño controlado, para asegurar la recuperación completa de los gases condensables.

3.2.2 Modelo para el cálculo de la transferencia de calor por gotas

Además del modelo de condensación en película, se planteó un modelo complementario de condensación por gotas, con el fin de comparar el área de transferencia de calor para los dos casos. Esto permitiría estimar el potencial ahorro de área de lograrse un sistema que permita sostener este régimen de condensación.

El modelo propuesto se basa en el trabajo de modelamiento de condensación por gotas de Kim y Kim [78], aplicando la modificación en el cálculo de coeficiente de transferencia de calor interfacial propuesto por Liu y Ling [79] . Resumiendo, el modelo sigue los siguientes pasos:

- Conociendo una distribución del tamaño de gotas de condensado, se calcula la transferencia de calor a través de cada gota, teniendo en cuenta un conjunto de resistencias térmicas, como se muestra en la Figura 5.

- Se hallan el área mojada y el área seca de acuerdo a la distribución de gotas.

- Se hace la sumatoria de calores de cada gota individual con una integral. Adicionalmente, conociendo el área seca, se le adiciona el calor transferido por convección.

3.2.2.1 Sistema de resistencias térmicas

El sistema de resistencias térmicas de cada gota consiste en el mostrado en la Figura 5 del capítulo 1. Este consta de 4 resistencias, cada una de ellas representada como una caída de temperatura en cada región de la gota.

Resistencia asociada a la conducción de no condensables y a la interfase vapor-líquido:

Esta resistencia tiene en cuenta la convección térmica y la transferencia masa en la capa de difusión cercana a la interfase líquido-vapor:

$$\Delta T_{int} = \frac{q_{gota}}{2\pi r^2 h_i (1 - \cos\Theta)} \tag{28}$$

En el trabajo de Liu et al [79], donde se trabaja en un modelo de transferencia de calor con una alta concentración de gases no condensables, se expresa el coeficiente de transferencia de calor interfacial h_i como:

$$h_i = h_{conv} + \frac{h_{fg}\,\rho_{mezcla} DSh}{L_c(T_b - T_i)} ln\,\frac{1 - \omega_{gases\ cond,i}}{1 - \omega_{gases\ cond,bulk}} \tag{29}$$

Donde:

q_{gota}: Flujo de calor a través de la gota [W]

h_{conv}: Coeficiente de transferencia de calor por convección por cambio de fase en una película [W/m2K]

T_b: Temperatura de los gases de pirólisis [K]

T_i: Temperatura en la interfase líquido-vapor [K]

θ : Ángulo de contacto de la gota

h_{fg}: Calor latente de vaporización de los gases condensables [J/kg]

ρ_{mezcla}: Densidad de la mezcla de gases [kg/s]

D: Coeficiente de difusión de los gases de pirólisis en los no condensables [m2/s]

Sh: Número de Sherwood

L_c : Longitud característica del sistema [m]

$\omega_{gases\ cond,i}$: Fracción másica de gas de pirólisis en la interfase líquido-vapor

$\omega_{gases\ cond,bulk}$: Fracción másica de gas de pirólisis en el bulto del gas

La fracción molar del vapor en la interfase se obtiene mediante la expresión que la relaciona con la temperatura para vapor saturado [82]:

$$\omega(T) = \frac{\frac{M_{cond} P_{sat}(T)}{M_{NC} P}}{1 - \frac{\left(1 - \frac{M_{cond}}{M_{NC}}\right) P_{sat}(T)}{P}} \tag{30}$$

Para la cual M_{cond} y M_{NC} representan las fracciones molares del vapor condensable y de los gases no condensables.

Resistencia a la conducción en la gota

Tenemos la resistencia a la conducción de calor a través de la gota de condensado, que depende del tamaño y el ángulo de contacto de la gota:

$$\Delta T_{gota} = \frac{q_{gota}\ \theta}{4\pi k_l r\ sin\theta} \tag{31}$$

Tenemos:

r: Radio de la gota de condensado [m]

k_l: Conductividad del condensado [W/mK]

Resistencia asociada al recubrimiento hidrofóbico

Para mantener el régimen de condensación por gotas, se utiliza un recubrimiento de algún material hidrofóbico. La caída de temperatura debido a la resistencia del material de recubrimiento de la superficie de contacto está dada por:

$$\Delta T_{gota} = \frac{q_{gota}\,\delta_{coat}}{k_{coat}\pi r^2 \sin^2\theta} \tag{32}$$

Siendo:

δ_{coat}: Espesor de la capa de recubrimiento del sustrato [m]

k_{coat}: Conductividad térmica del recubrimiento [W/mK]

Resistencia por la curvatura de la gota

Esta resistencia está asociada a la curvatura de la gota, dada por su radio:

$$\Delta T_{curv} = \frac{r_{min}}{r\rho}\,\Delta T \tag{33}$$

Donde r_{min} es el radio mínimo termodinámicamente viable para la condensación en las condiciones del proceso, y está dado por:

$$r_{min} = \frac{2T_{sat}\sigma}{h_{fg}\rho\,\Delta T} \tag{34}$$

Tenemos que la diferencia total de temperatura entre los gases y la superficie está dada por la suma de las caídas de temperatura en cada región:

$$\Delta T = \Delta T_{int} + \Delta T_{gota} + \Delta T_{coat} + \Delta T_{curv} \tag{35}$$

Reorganizando los términos, tenemos la expresión para el flux de calor para cada gota, dependiente del radio r:

$$q_{gota}(r) = \frac{\Delta T \pi r^2 (1 - \frac{r_{min}}{r})}{\frac{\delta}{k_{coat}\sin^2\theta} + \frac{r\theta}{4k_l \sin\theta} + \frac{1}{2h_i(1-\cos\theta)}} \tag{36}$$

Para el cálculo de la transferencia de calor, es necesario establecer la distribución de gotas de condensado, de lo que se hablará a continuación.

3.2.2.2 Distribución de gotas

En el modelo se utilizó la distribución de gotas planteada por Kim y Kim en su trabajo de modelamiento de condensación por gotas [78]. La distribución para gotas se describe mediante un balance de población en el que el crecimiento de las gotas se da inicialmente por deposición directa. Cuando las gotas crecen, la coalescencia se vuelve el mecanismo dominante de crecimiento, hasta que la gota llega a un tamaño crítico, cae y barre las gotas en su camino, dejando superficie libre para nuevas nucleaciones.

En el modelo se usan dos distribuciones: una para gotas pequeñas y otra para gotas grandes. Los tamaños de las gotas están dados por un radio mínimo, un radio máximo y un radio límite que separa las gotas pequeñas de las grandes. El radio mínimo consiste en el tamaño mínimo termodinámicamente viable, como se explicó en el capítulo 1, dado por la ecuación (6), dependiente de la tensión superficial, la densidad, la temperatura de saturación y la diferencia de temperatura del sustrato y el fluido.

El radio máximo está definido por el balance de fuerzas entre la tensión superficial y la gravedad, mediante la siguiente expresión:

$$\mathrm{r}_{max} = \left(\frac{6c(cos\theta_{\mathrm{r}} - cos\theta_a)\sin\theta\ \sigma}{\pi(2 - 3cos\theta + \cos^3\theta)\rho g}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{37}$$

Donde θ_r, θ_a y θ son los ángulos de contacto de retroceso, avance y estático, respectivamente. Para la implementación del modelo, se asumieron ángulos de contacto de 65 ° y una histéresis de contacto de 10° , siguiendo las mediciones del trabajo de Montoya et al [53] para la fracción pesada del bioaceite sobre un polímero. Por último, el radio límite, a partir del cual las gotas se consideran grandes, está dado por:

$$r_e = (4N_s)^{-\frac{1}{2}} \tag{38}$$

Siendo Ns el número de sitios de nucleación, para la cual Rose et al. [83] derivaron una expresión teórica, dada por:

$$N_s = \frac{0.037}{r_{min}^2} \tag{39}$$

Sin embargo, esta ecuación no ha sido adoptada en los modelos prácticos de condensación por gotas, ya que sobreestima en exceso los sitios de nucleación cuando rmin se calcula con la ecuación (6) [84]. La densidad de sitios de nucleación depende de múltiples factores, como las propiedades termofísicas del fluido a condensar, las características fisicoquímicas

y morfología a escala microscópica del sustrato y la diferencia de temperatura entre el gas y la superficie, lo que lo hacen difícil de determinar teórica o experimentalmente. Los valores experimentales han sido determinados en su mayoría para condensación de agua saturada y están entre 10^9 y 1015 m^{-2} [85], siendo mayores en la etapa inicial de la condensación.

En este trabajo, considerando que trabajamos con una mezcla con alta composición de no condensables que disminuye el valor de sitios de nucleación respecto a una condición de saturación de vapor, y que en el condensador serán de mayor importancia los efectos de la operación estacionaria sobre la etapa inicial del proceso, se asumirá un valor de 10^{-9} m^{-2}, reportado por Leach et al [86] para experimentos de condensación de vapor de agua sobre un polímero hidrofóbico.

Gotas pequeñas

Las gotas pequeñas crecen principalmente por condensación directa, y la derivación de su expresión se obtiene mediante la teoría de balance de población. Se asume que el número de gotas que entra a un rango de tamaños deben ser igual al número de gotas dejando ese mismo rango de tamaños. También se asume que el ángulo de contacto de la gota será constante durante su crecimiento.

En este apartado sólo se mostrará la expresión final de la distribución de gotas, pero en el trabajo original de Kim y Kim está la derivación completa de la misma, si se quiere consultar como recurso adicional [78]. Así, tenemos que la distribución de las gotas pequeñas está dada por:

$$n(r) = \frac{1}{3\pi r_e^3 r_{max}} \left(\frac{r_e}{r_{max}}\right)^{-\frac{2}{3}} \frac{r(r_e - r_{min})}{r - r_{min}} \frac{A_2 r + A_3}{A_2 r_e + A_3} \exp\left(B_1 + B_2\right) \tag{40}$$

Donde:

$$B_1 = \frac{A_2}{\tau A_1}\left[\frac{r_e^2 - r^2}{2} + r_{min}(r_e - r) - r_{min}^2 \ln\left(\frac{r - r_{min}}{r_e - r_{min}}\right)\right] \tag{41}$$

$$B_2 = \frac{A_3}{\tau A_1}\left[r_e - r - r_{min} \ln\left(\frac{r - r_{min}}{r_e - r_{min}}\right)\right] \tag{42}$$

τ corresponde al periodo de barrido, que es función de r_e:

$$\tau = \frac{3r_e^2(A_2 r_e + A_3)^2}{A_1(11A_2 r_e^2 - 14A_2 r_e r_{min} + 8A_3 r_e - 11A_3 r_{min})} \tag{43}$$

Los coeficientes $A_1, A_2\ y\ A_3$ están dados por :

$$A_1 = \frac{T_g - T_i}{2\rho h_{fg}} \tag{44}$$

$$A_2 = \frac{\theta(1 - cos\theta)}{4k_{cond} sin\theta} \tag{45}$$

$$A_3 = \frac{1}{2h_i} + \frac{\delta(1 - cos\theta)}{k_{superficie}\, sin^2\,\theta} \tag{46}$$

Gotas grandes

Para gotas grandes, se utilizó la distribución utilizada por Kim y Kim, originalmente propuesta por LeFevre y Rose, dependiente del radio máximo de gota [83]:

$$N(r) = \frac{1}{3\pi r^2 r_{max}} \left(\frac{r}{r_{max}}\right)^{-\frac{2}{3}} \tag{47}$$

3.2.2.3 Cálculo de transferencia de calor

Una vez se tienen las distribuciones de gotas, se procede a calcular el área mojada por las gotas de condensado. Para esto, se asume que el área mojada por una gota corresponde al área proyectada, dependiente del ángulo de contacto [87]:

$$A_{moj,gota} = \pi r^2 (\sin\theta)^2 \tag{48}$$

Recordemos que la distribución permite conocer el número de gotas por metro cuadrado, de acuerdo a las unidades del número de sitios de nucleación en la ecuación (**39**). Así, podemos calcular mediante integración el área mojada:

$$A_{mojada} = \int_{r_{min}}^{r_e} A_{moj,gota}(r) n(r) dr + \int_{r_e}^{r_{max}} A_{moj,gota} N(r) dr \tag{49}$$

En este sentido, área seca por metro cuadrado es $f_{Area\ seca} = 1 - A_{mojada}$. Finalmente, podemos calcular el flux de calor con la siguiente expresión:

$$q" = \int_{r_{min}}^{r_e} q(r)n(r)dr + \int_{r_e}^{r_{max}} q(r)N(r)dr + f_{Area\ seca} h_{convección}(T_g - T_s) \quad (50)$$

Donde $h_{convección}$ se calcula mediante la correlación de Dittus-Boelter. Finalmente, el coeficiente de transferencia de calor corresponde a:

$$h_{total} = \frac{q"}{\Delta T_{lm}} \quad (51)$$

Cálculo del área del condensador

Asumiendo la misma demanda térmica que en el caso de la condensación por película, se procede a calcular el área del condensador para el intercambio de calor requerido, aplicando la misma expresión que en el caso de condensación por película, dada por la ecuación (26).

3.2.3 Implementación de los modelos

Ambos modelos de transferencia de calor fueron implementados en el lenguaje Python. Las condiciones de operación para las cuales se realizaron los cálculos se obtuvieron mediante pruebas previas en el reactor de lecho fluidizado del laboratorio de ciencias de la energía y se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de cálculo para la transferencia de calor en los modelos implementados

Condiciones de cálculo	
Flujo de nitrógeno	80 LPM
Flujo de biomasa	2 kg/h
Rendimiento de condensado	50 %wt
Formación de char	0.2 kg/h
Temperatura de los gases a la salida del reactor	550 °C
Temperatura de superficie primera etapa	80 °C
Temperatura de superficie segunda etapa	0 °C

Temperatura de los gases a la salida de la primera etapa	10 °C por debajo del compuesto de menor punto de ebullición del condensado de esa etapa.
Temperatura de los gases a la salida de la segunda etapa	10 °C por debajo del compuesto de menor punto de ebullición del condensado de esa etapa.

Los gases de pirólisis se modelaron como una mezcla de 15 compuestos representativos, de acuerdo a los hallazgos del segundo capítulo de este trabajo. Los compuestos seleccionados para la condensación en la primera etapa fueron: levoglucosan, ciclopentanona, fenol, guaiacol, eugenol, o-cresol, siringol y catecol. En la segunda etapa, el condensado se modeló con agua, ácido acético, etanol, acetaldehído, ácido propiónico, butanona y acetol.

Se supuso un 20% de contenido de agua en el bioaceite. El resto de la masa de gases se dividió en partes iguales para cada compuesto, para simplificar el proceso de cálculo. Las propiedades termodinámicas, físicas y químicas de la mezcla a las condiciones del proceso, fueron calculadas con la librería thermo de Python, usando el módulo mixture, para condensadores de geometría cilíndrica

3.2.4 Comparación entre los coeficientes de calor de gotas y película

Los coeficientes de transferencia de calor calculados y las áreas requeridas por los dos condensadores se muestran en la Tabla 11. Se observa como a pesar de tener un menor h y una mayor carga térmica, se requiere un condensador de menor área en la primera etapa. Esto se debe a la mayor diferencia de temperatura gas-superficie, que estimula la transferencia de calor. El coeficiente de transferencia es bajo, similar para los dos casos, con valores comparables a los de convección forzada laminar al interior de un tubo, debido a la combinación de alta concentración de no condensables y baja velocidad del gas en la geometría seleccionada, que propicia un flujo laminar.

Tabla 11. Coeficientes de transferencia de calor totales para los modelos de condensación implementados

Etapa de condensación	h Modelo de película [W/m²K]	Área requerida [m²]	h Modelo de gotas [W/m²K]	Temperatura de entrada de gases [°C]	Temperatura de salida de gases[°C]	Área requerida [m²]
Condensador a 80 °C	3.86	1.55	59.3	550	125	1.55
Condensador a 0 °C	4.19	2.57	60.6	125	10	2.57

Un dato que llama la atención, es que, a diferencia de los casos de condensación de vapor saturado, el cambio de fase no representa un gran aporte a la transferencia de calor (h_{cond} de 0.00939 y 0.62102 W/m²K para la primera y segunda etapa, respectivamente), posiblemente debido a la baja concentración de condensables en la corriente de gases que sale del reactor. El mayor coeficiente de condensación para la segunda etapa se debe a la alta entalpía de vaporización del agua respecto a los compuestos orgánicos seleccionados para modelar la mezcla.

El coeficiente de transferencia de calor total es considerablemente mayor en la condensación por gotas: alrededor de 15 veces mayor para las dos etapas. Esto se debe a la exposición directa de la superficie a los gases de pirólisis en los espacios entre las gotas, que intensifican la transferencia de calor, además de facilitar la nucleación y coalescencia de nuevas gotas que aceleran el proceso de condensación. La ventaja notable en la transferencia de calor en la condensación en gotas demuestra los beneficios del sostenimiento de este mecanismo de condensación durante el mayor tiempo posible, ya sea por medio de la implementación de materiales hidrofóbicos o tratamientos que disminuyan la energía superficial en los condensadores, que permitiría una menor área de transferencia y el aumento de tasas de condensación. Sin embargo, dado que en el estado estable la mayoría del tiempo se mantiene un régimen por película, para ser conservadores estos valores serán los que se utilizarán en el diseño del sistema de condensación.

3.3 Diseño propuesto para los condensadores

De acuerdo con los requerimientos de operación y las características del proceso, se optó por un condensador aleteado. Este consiste en un tubo de acero inoxidable de 3” de diámetro, con un sistema de aletas adentro, sujetadas por una placa guía soldada en la salida del tubo. Se propuso un sistema de aletas removible de geometría relativamente

simple para tener una buena relación área/volumen y a la vez facilitar su desarme y limpieza, debido a las características de alta viscosidad del bioaceite, que dificultan el mantenimiento en geometrías complejas. Se da prioridad a la conveniencia en el mantenimiento al tratarse de un prototipo de escala semi industrial, en el que se van a hacer experimentos con diferentes biomasas y requiere un tren de condensador limpio tras cada prueba. Adicionalmente, se priorizó el uso de piezas disponibles comercialmente donde fue posible, para reducir costos y facilitar la fabricación sin afectar el propósito del diseño.

Figura 22. Representación del condensador propuesto

El condensador será ubicado verticalmente, para que el bioaceite baje por gravedad a un recipiente de recolección compuesto por un tubo de 3” de diámetro de 50 cm, con capacidad para recolectar 4,8 L de bioaceite, que equivale aproximadamente a 6 h continuas de operación para las características de diseño. Adicionalmente, cuenta con una válvula para la extracción de condensado para pruebas de mayor duración.

El calentamiento o enfriamiento del sistema se manejará mediante un control de temperatura PID conectado un termopar para gestionar la corriente de la resistencia o el caudal de refrigerante en caso de ser necesario. La parte exterior del tubo también está conectada al sistema térmico.

Con el fin de que el condensador mantenga la temperatura de su superficie lo más uniforme posible, aun cuando circule la corriente de gases calientes, es necesario hacer un análisis térmico al sistema aleteado, con el fin de obtener el perfil de temperatura del sistema durante su operación bajo condiciones de convección. Esto permitirá calcular la potencia de calentamiento o refrigeración de las etapas 1 y 2 respectivamente, que conserve el condensador a una temperatura lo más cercana posible a la de diseño para cada etapa.

3.3.1 Perfil de temperatura en las aletas

Se hizo un modelo para el perfil radial de temperatura en las aletas en el estado transitorio, con el fin de evaluar la temperatura de la aleta y los gases en puntos específicos del condensador a lo largo del tiempo. Para este modelo se utilizó la expresión derivada de la ley de Fourier para aletas rectangulares de sección uniforme, como se observa en la Figura 23, dada por:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - m^2(T - T_\infty) = 0 \tag{52}$$

Donde α es la difusividad térmica del acero y m corresponde a una agrupación de parámetros térmicos y geométricos:

$$m^2 \equiv \frac{hP}{kA_c} \tag{53}$$

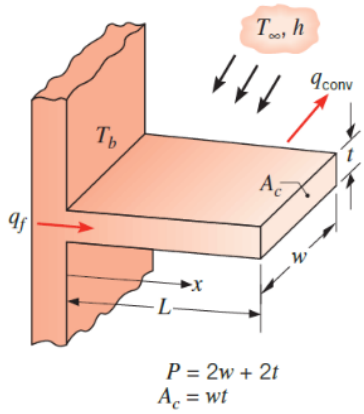


Figura 23. Parámetros geométricos aleta cuadrada [88]

Consideramos las siguientes condiciones de frontera:

- Hay una entrada de potencia en la base de la aleta, correspondiente al calentamiento o refrigeración de la misma (N es el número de nodos en la discretización):

$$\frac{dT_0}{dt} = \frac{N}{m_{aleta}Cp_{aleta}}\left(Potencia + \frac{kA(T_1 - T_0)}{dx}\right) \tag{54}$$

- En la punta de la aleta se consideran pérdidas por convección:

$$hA_c[T(L) - T_\infty] = -kA_c \left.\frac{dT}{dx}\right|_{x=L} \tag{55}$$

Para hallar la variación de la temperatura de los gases en el tiempo, se realizó un balance de energía para el condensador, donde entra el calor del flujo de gases y la potencia entregada por la aleta, mientras sale la energía correspondiente al calentamiento de la masa de gases acumulada, sumado al calor latente de condensación y a las pérdidas al exterior del tubo. Tras hacer tratamiento matemático, expresado en forma integral el balance está descrito por:

$$mC_p\frac{dT_\infty}{dt} = \dot{m}C_p[T_{ent} - T_\infty] - h_{cond}P\left(\int_0^L T(x)dx - T_{sat}L\right) + h_{conv}P\left(\int_0^L T(x)dx - T_\infty L\right) - \frac{(T_\infty - T_{ext})}{\frac{1}{h_{ext}A_{ext\,tubo}} + \frac{\ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)}{2\pi yk} + \frac{1}{h_{int}A_{int\,tubo}}} \tag{56}$$

Donde:

m: Masa de gas en el condensador en un instante de tiempo [kg]

T_∞, T_{ent}: Temperatura de los gases (de referencia y entrada, respectivamente) [K]

T_{ent}: Temperatura al exterior del tubo [K]

C_p: Calor específico de los gases [J kg^{-1} K^{-1}]

$h_{cond}, h_{conv}, h_{ext}$: Coeficientes de transferencia de calor por condensación, convección el interior y convección al exterior del tubo [W m^{-2}K^{-1}]

y: Longitud del tubo [K]

k: Conductividad térmica del acero [W m^{-1} k^{-1}]

T_{sat}: Temperatura de saturación [K]

P: Perímetro de los gases [K]

L: Longitud de media aleta [m]

La ecuación (52) se implementó en MATLAB mediante el método de diferencias finitas, acoplando (56) al sistema de ecuaciones. Discretizando el radio de la aleta en 1000 nodos, se resolvió para 9000 segundos, tiempo en el cual se asume que se ha llegado al estado estable. Inicialmente, se corrió el modelo asumiendo que la aleta no se calienta ni se refrigera, para observar a que temperatura se mantendría en estado estable a estas condiciones. El perfil de temperatura es radial, por lo que debe ser evaluado a la entrada y la salida, para tener en cuenta la variación de la temperatura a lo largo del condensador.

la Figura 24 muestra la temperatura a lo largo de la aleta para el tiempo inicial y tiempo final (2.5 h), en el caso en el que no se caliente ni se refrigere por medios externos.

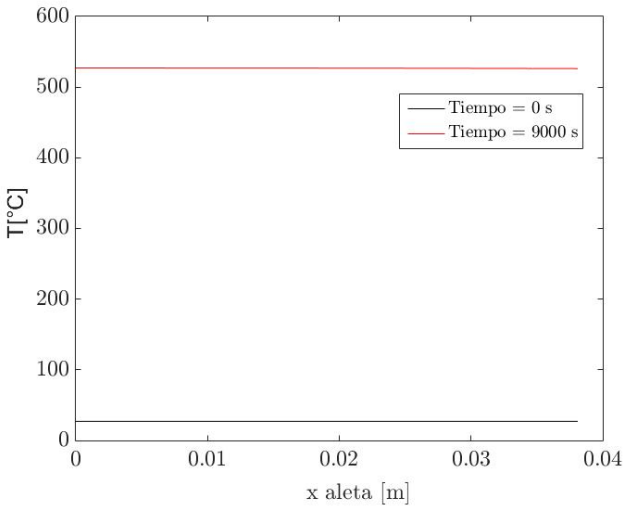


Figura 24.Variación de la temperatura de la aleta sin calentamiento ni refrigeración.

Se puede observar cómo se mantiene un perfil muy uniforme a lo largo de la aleta, con una temperatura un poco por debajo de la temperatura de entrada de los gases (550 °C). Este resultado nos permite concluir que, en estado estacionario, la aleta se calentará por encima de los 80 °C, por lo que debe extraerse calor para tener la temperatura de superficie como se plantea en el diseño.

Debido a que en el tiempo 0 la aleta estará a temperatura ambiente, inicialmente se debe calentar por los gases de pirólisis y, una vez llegue a la temperatura deseada, iniciar la refrigeración a la potencia necesaria para que el sistema permanezca en equilibrio en estado estable, con la aleta a una temperatura lo más cercana a los 80 °C posible. Con esto en mente, es necesario determinar el tiempo en el que se enciende la refrigeración y su potencia por medio del modelo, iterando estos valores hasta lograr un comportamiento satisfactorio para los requerimientos del sistema. Los resultados se pueden observar en la Figura 25.

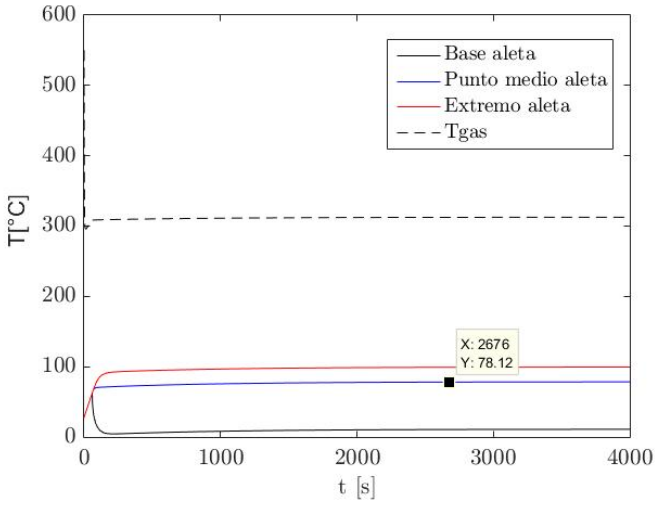


Figura 25. Estado estable para la aleta en 80°C en el primer condensador

Se concluyó que es necesaria una potencia de refrigeración de 230 W, que debe ser activada a los 60 s de iniciado el proceso. Esto permitiría una temperatura en la mitad de la aleta de alrededor de 78 °C para el estado estacionario que se alcanzaría aproximadamente a los 10 minutos de operación. A pesar de que existiría un gradiente de temperatura considerable entre la base y el punto medio de la aleta, la diferencia de temperatura entre la mitad y el extremo de la aleta no es tan grande, lo que permite tener una temperatura cercana a 80°C en gran parte del área de la aleta. Este mismo método se aplicó para el cálculo de la potencia de refrigeración requerida en el segundo condensador, como se muestra en la Figura 26.

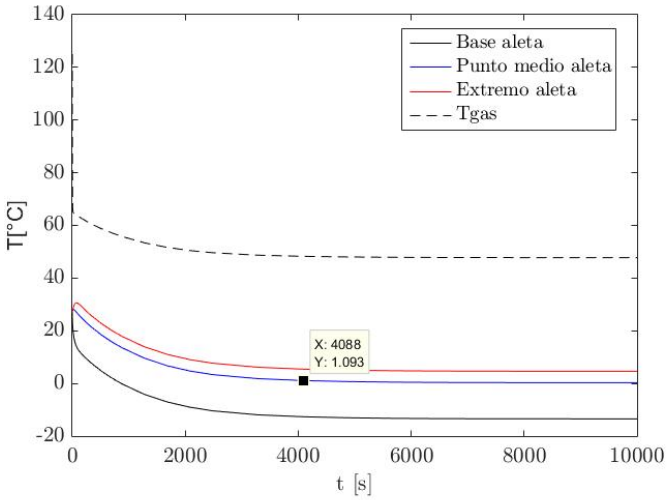


Figura 26. Estado estable para la aleta en 0°C en el segundo condensador

En este caso, se observa cómo debe mantenerse encendida desde el inicio una potencia de refrigeración de 80 W, para que se logre una temperatura de 0.2 °C en el estado estable. El sistema logra estabilizarse a partir de alrededor de media hora de operación, cuando el punto central de la aleta alcanza 1 °C.

En conclusión, tenemos que ambas etapas requieren ser refrigeradas, la primera a 230 W y la segunda a 80 W. A continuación, debe calcularse el caudal de refrigerante para satisfacer el requerimiento de extracción de calor en cada etapa.

Cálculo de caudal de refrigerante

Conociendo el calor que debe ser extraído en cada etapa, el caudal de refrigerante requerido se puede calcular mediante la ecuación (57)

$$Pot_{refrigeración} = \dot{m}_{refrigerante} Cp_{ref} \Delta T_{ref} \tag{57}$$

Donde ΔT_{ref} representa el cambio de la temperatura del refrigerante al pasar por el condensador. Como fluido refrigerante se consideraron dos opciones:

- ***Nitrógeno líquido:*** Debido a su baja temperatura, este fluido se consideró por su alta capacidad de refrigeración con poco caudal. Este fluido podría suministrarse directamente al interior del serpentín mediante una válvula y un regulador de presión.

- ***Agua fría:*** A pesar de que no se lograrían los 0°C en la segunda etapa, usando agua enfriada mediante un chiller se podría lograr una temperatura de alrededor de 2°C, que permitiría resultados muy similares en términos prácticos para el fraccionamiento del bioaceite y permitiría trabajar con un fluido mucho más barato y fácil de conseguir. Este método de refrigeración requeriría instalación de un enfriador y un sistema de bombeo, pero puede considerarse por sus ventajas en la economía de operación a largo plazo, sin las desventajas que implica requerir un suministro constante de nitrógeno líquido.

Realizando cálculos para estos dos sistemas, en la Tabla 12 se muestran los caudales requeridos para las dos opciones propuestas. En el nitrógeno líquido se considera una caída de temperatura de 50 °C, mientras que en el agua enfriada se asume un cambio de temperatura de 1 °C al cruzar el condensador.

Tabla 12. Flujos estimados para los dos refrigerantes en las dos etapas.

Condensador	Flujo requerido de N2 [kg/s]	Flujo requerido de agua [ml/s]
a 80 °C	0.0023	55
a 0°C	0.0004	19

El fluido de refrigeración se deja abierto a consideración del equipo de laboratorio para el momento de fabricación, ya que depende de circunstancias presupuestales y capacidad de instalación para el momento de la fabricación del sistema.

3.3.2 Diseño de etapa de captura de aerosoles

Como se mencionó en el capítulo 1, la pirólisis rápida produce aerosoles, que son líquidos suspendidos en pequeñas gotas en la corriente de gases. Los aerosoles están compuestos de moléculas oligoméricas con puntos de ebullición por encima de la temperatura de pirólisis, que son expulsadas de las partículas de biomasa por medio del fenómeno de eyección térmica [53]. La recuperación de estos aerosoles es importante por la mejora en los rendimientos de obtención de bioaceite y la reducción en la emisión de contaminantes del proceso hacia el ambiente.

Es difícil limpiar la corriente de gases por medio de ciclones y scrubbers, debido al pequeño tamaño de las gotas (menores a una micra). Por otra parte, los filtros coalescentes y de gel de sílica tienden a congestionarse rápidamente. Por lo que una alternativa adecuada para esta etapa del tren de condensación son los precipitadores electrostáticos (ESP). Los ESP separan las partículas líquidas suspendidas del resto del gas sometiéndolas a un campo eléctrico tras ser cargadas mediante el efecto corona.

La mayoría de ESP disponibles en el mercado se utilizan en la separación de sólidos y líquidos de gases en procesos de múltiples industrias, donde destacan la alimenticia, química y farmacéutica. Los ESP para separación de líquidos comercialmente disponibles están diseñados para fluidos limpios, siendo inadecuados para la captura de aerosoles del bioaceite. En otros casos, se encontraron ESP adecuados, pero de capacidades muy altas, muy por encima de la aplicación deseada. Por esta razón, se optó por proponer un precipitador electrostático, especialmente diseñado para la captura de aerosoles provenientes de los gases de pirólisis rápida.

El diseño propuesto es el publicado por Bedmutha et al.[89], con algunas modificaciones dimensionales calculadas para los flujos del reactor. Se seguirá el flujo de trabajo propuesto en ese artículo, que describe detalladamente el proceso de diseño y selección de parámetros de operación de un precipitador electrostático tubular de dos etapas para una

planta piloto de pirólisis rápida. El ESP diseñado se puede observar en la Figura 27 y consiste en un cilindro de acero inoxidable conectado a tierra. En el centro del tubo, hay un electrodo de alto voltaje con dos secciones transversales diferentes: una inicial más gruesa donde ocurre la recolección de aerosoles, y la punta más delgada donde ocurre el efecto corona, ya que tiene mayor densidad de carga (A esta separación de las funciones de electrodo se refieren las dos etapas). Los aerosoles se cargan en la zona de ionización, y la fuerza electrostática asociada a la diferencia de potencial las conduce hacia el cilindro exterior en la zona de recolección.

s

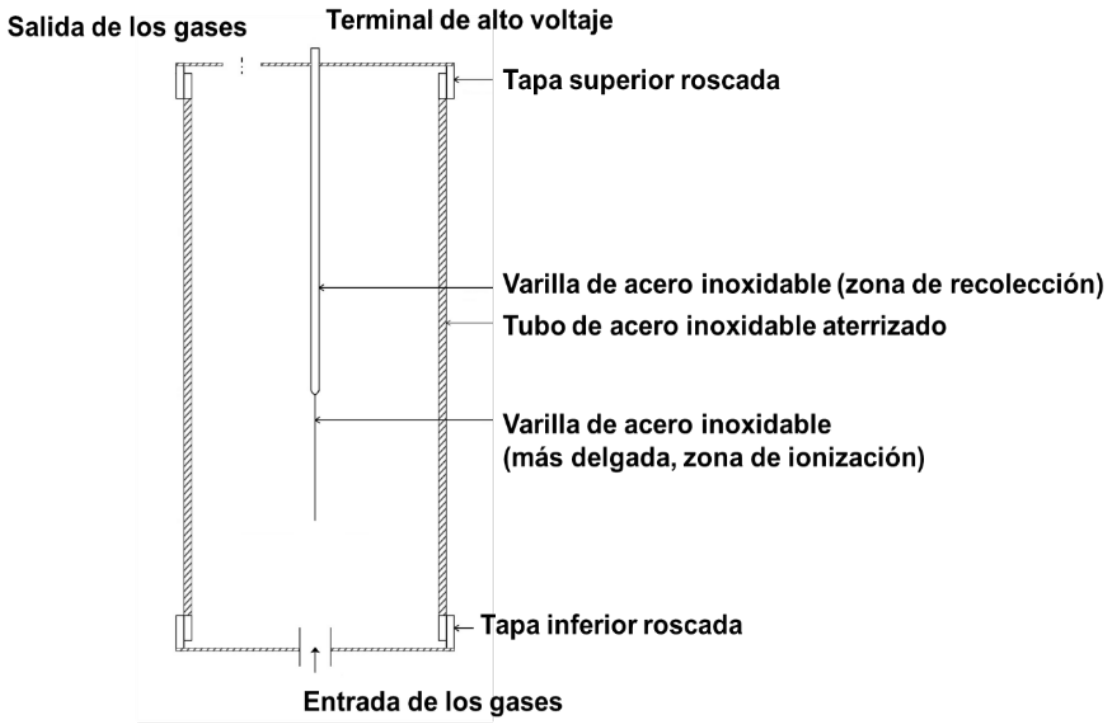


Figura 27. Esquema del ESP de dos etapas. Tomado de [89]

3.3.2.1 Dimensionamiento de la zona de recolección

Como primer paso para el dimensionamiento de la zona de recolección, es necesario fijar la velocidad de los gases de manera que exista un balance entre la velocidad de deriva de las partículas cargadas y la de arrastre por la corriente del gas. En el trabajo de Bedmutha *et al*, se tomó 0.3 m/s como un buen punto para el balance de estas velocidades, por lo que se fijó el diámetro del cilindro para mantener una velocidad lo más cercana posible. Dado que el área transversal requerida es de 0.0066 m^2 para el flujo y las condiciones a la salida de la segunda etapa, se optó por el diámetro estándar más cercano, correspondiente a

tubería de acero inoxidable de 3 ½ “, cédula 40. Con este diámetro, la velocidad de flujo sería de 0.31 m/s.

Asumiendo un tamaño de gota de aerosoles uniforme de $8.95*10^{-6}$ m, tomando el diámetro medio de Sauter de los experimentos de caracterización de niebla con glicerina y agua, realizados en el trabajo de Bedmutha et al, con el fin de dimensionar el área requerida en la zona del colector para la captura de las gotas, se utiliza la ecuación de Deutsch-Anderson:

$$\eta = 1 - e^{-A\omega/Q} \tag{58}$$

Donde:

η: Eficiencia en la recolección deseada. Se fijó en 99%.

A: Área superficial de la zona de recolección [m^2]

ω: Velocidad de deriva. Se tomó 0.27 m/s, a partir de los experimentos del trabajo citado.

Q: Caudal de gases volumétrico en el ESP [m^3/s]

Conociendo el diámetro del tubo, se tiene que la altura requerida es de aproximadamente 0.12 m. Sabiendo que la ecuación (58) tiene una precisión de +-50%, se seleccionó una altura del colector de 0.30 m como precaución, para asegurar el área necesaria para la recolección. De esta manera, el área de la zona de recolección sería de 0.070 m^2.

3.3.2.2 Dimensionamiento del electrodo y la sección de ionización del ESP

Dado que para el tamaño de las partículas consideradas el proceso de carga se da principalmente por el campo eléctrico (efectos de carga por difusión se desprecian), se puede tener un estimado de los tiempos de carga de las partículas mediante:

$$T = \frac{4\varepsilon_0 EA}{I} \tag{59}$$

Donde

T: Constante de tiempo [s].

ε_0: 8.85*10-12 [F/m]. Permisividad del espacio en vacío

E: Intensidad del campo eléctrico local [V/m].

I: Corriente de descarga del electrodo al colector [A]

A: 0.070 [m2]. Área calculada del colector.

Dadas las similares condiciones de operación (pirólisis rápida a 550°C con nitrógeno como agente fluidizante y caudales similares), se utilizará el mismo diámetro del electrodo y se harán los cálculos con el campo eléctrico obtenido para el voltaje de operación utilizado por Bedmutha et al: 13 kV, que logró una eficiencia de recolección superior al 99% estando debajo del voltaje de generación de chispa, parámetro importante para la operación segura del ESP. Para este voltaje, se registró una corriente de 0.1 mA en el electrodo. Aplicando estos parámetros a la ecuación (59), tenemos que la constante de tiempo sería aproximadamente 0.01 s. Dado que una partícula se considera completamente cargada en 10 constantes de tiempo, las gotas tardarían 0.10 s en cargarse completamente, por lo que si la velocidad de los gases es de aproximadamente 0.3 m/s, el electrodo de ionización debería ser de por lo menos 3 cm de longitud para garantizar la ionización de los aerosoles para el flujo de diseño.

Un dato a tener en cuenta en la operación del ESP para esta aplicación en específico, es que el nitrógeno y el oxígeno, gases muy prevalentes en los productos de la pirólisis rápida, no se ionizan negativamente por captura de electrones, haciendo casi imposible la aparición de una corona negativa. Esto implica que es necesario que el efecto corona sea positivo, es decir, debe utilizarse un voltaje positivo en el electrodo central.

En la Figura 20 se muestra la configuración propuesta para el ESP. Este debe contar con una capa de material dieléctrico aislante en su cuerpo, para hacer más segura su operación. En el anexo se encuentran los planos con las dimensiones del equipo.

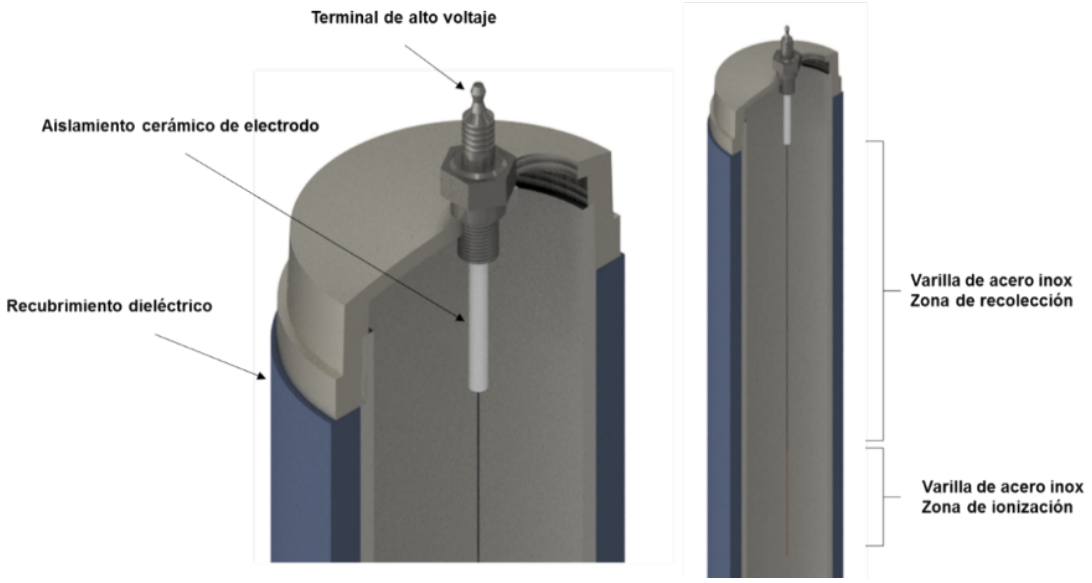


Figura 28. Configuración propuesta para el precipitador electrostático.

Debe tenerse en cuenta que debido a que los parámetros de diseño de corriente y voltaje de este ESP derivan de datos experimentales ajenos, posterior a su montaje deben hacerse pruebas para ajustar los rangos óptimos de tensión y corriente a las condiciones específicas

de operación del reactor. También se sugiere revisar la eficiencia en la recolección de aerosoles, con el fin de calcular su impacto en el rendimiento final de bioaceite del proceso.

3.4 Ensamble del tren de condensación y consideraciones finales

Con las etapas de condensación dimensionadas, en Figura 29 se muestra cómo sería el sistema final ensamblado, con la lista de elementos principales enumerados en la tabla. Los recipientes de recolección y los condensadores se ensamblan mediante accesorios de tubería comerciales, para facilitar la fabricación y favorecer la modularidad del equipo. Las uniones universales entre los condensadores y los accesorios permiten el desarmado del equipo por secciones, facilitando la limpieza. Los colectores se mantienen a la temperatura de condensación de cada etapa, para lograr un fraccionamiento de calidad en las fases del bioaceite.

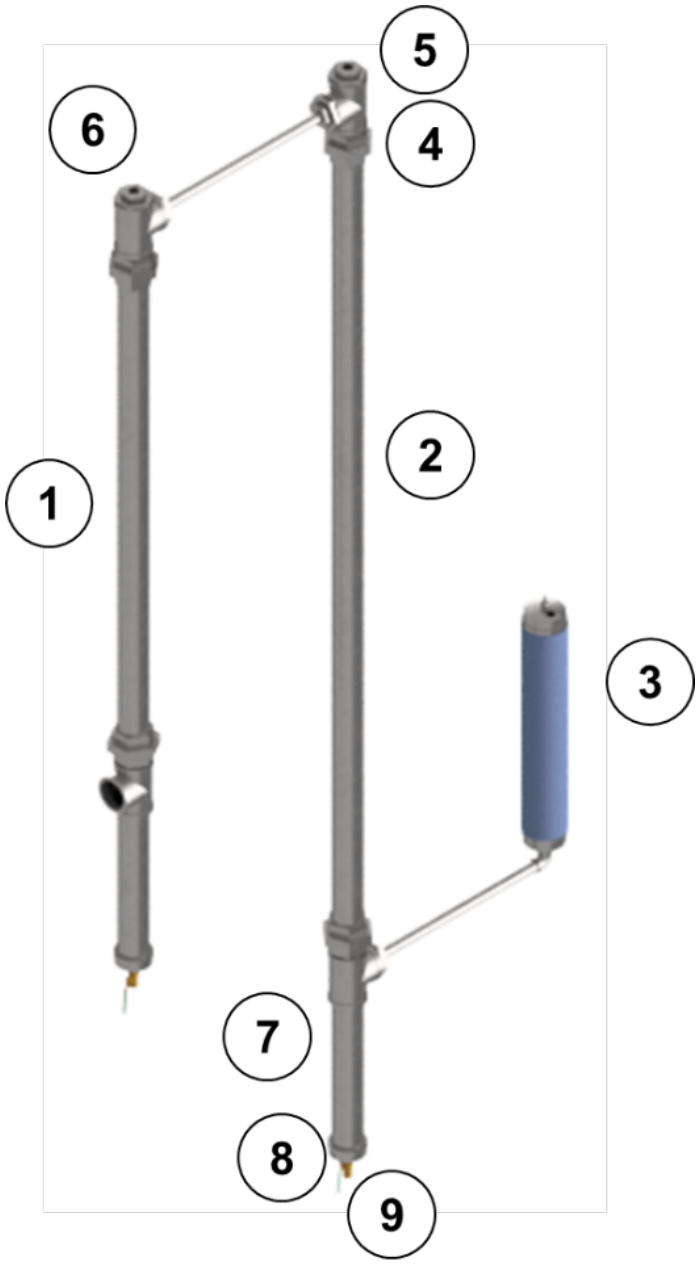


Figura 29. Ensamble final del sistema de condensación fraccionada.

Tabla 13. Elementos principales del ensamble

Número	Nombre de elemento	Cantidad
1	Condensador 1	1
2	Condensador 2	2
3	ESP	1
4	Unión universal inox 3” +	4
5	Te roscada de 3” inox NPT	4
6	Puerto para termopar	2
7	Colector	2
8	Tapón roscado inox 3” NPT	2
9	Válvula de bola de ½”	2

Como se mencionó previamente, una ventaja de este diseño radica en su modularidad, que le brinda potencial de escalado a un reactor de mayor capacidad de manera relativamente fácil, redimensionando los segmentos de tubería y extendiendo o adjuntando sistemas de aletas adicionales. Los planos de detalle completos del equipo se incluyen en el anexo de este trabajo.

3.5 Conclusiones parciales

- Se implementó un modelo de condensación en película para el cálculo de la transferencia de calor en las etapas de condensación propuestas. Este modelo tiene en cuenta la alta presencia de gases no condensables propia del proceso de pirólisis y los componentes característicos del bioaceite para el cálculo de propiedades. Adicionalmente, se implementó un modelo para determinar la mejora potencial en la transferencia de calor en caso de sostener el régimen de condensación por gotas.

- Los coeficientes de las dos etapas para el caso de película fueron bajos: de 3.86 y 4.19 W/m^2K para la primera y la segunda etapa respectivamente. Esto se debe principalmente a la alta concentración de gases no condensables que crea una capa que dificulta la difusión de calor y de masa cerca de la película de condensado.

- La condensación por gotas es mucho más eficiente que la de película en la transferencia de calor, con coeficientes alrededor de 15 veces mayores para las dos etapas. Esto se debe principalmente a la menor resistencia térmica debido a los espacios libres en la superficie, que estimulan el nacimiento, crecimiento, coalescencia y posterior arrastre de las gotas de condensado, que dejan puntos de nucleación nuevos descubiertos, intensificando el proceso.

- Con los hallazgos anteriores, se dimensionó un sistema de condensación de 3 etapas. Dos etapas son de condensación y una de captura de aerosoles, que se implementó mediante un precipitador electrostático para la colección de líquidos suspendidos mediante el efecto corona.

Conclusiones finales

La condensación fraccionada es un método efectivo para la separación de fases líquidas del bioaceite con propiedades y composiciones diferentes. Este proceso presenta ventajas económicas y su uso a escala industrial para el aislamiento de compuestos de alto valor presentes en el bioaceite. En este trabajo se logró la condensación fraccionada de gases de pirólisis de cisco de café en un sistema de dos etapas, obteniendo distribuciones másicas de alrededor de 15 – 85 % wt. para la primera y segunda etapa respectivamente. Los experimentos de condensación se hicieron sobre tres superficies de materiales diferentes, para observar los efectos de la superficie sobre la tasa de condensación y la composición del condensado.

Los líquidos obtenidos en cada etapa se analizaron mediante GC/MS, FTIR y titulación Karl Fischer. Los resultados mostraron diferencias marcadas en su composición, donde la primera etapa, condensada a 80 °C, presentó una alta presencia de fenoles, azúcares y derivados de la lignina, mientras que la segunda etapa, condensada a 0°C, se observaron en su mayoría compuestos livianos como ácidos y cetonas, además de retener casi toda la humedad del bioaceite. Estos resultados permiten concluir que la fracción condensada a 80°C puede ser utilizada para la síntesis de biocombustibles y la extracción de químicos de alto valor como el levoglucosan, mientras que la segunda etapa brinda posibilidades para la extracción de productos como el ácido acético y acetol, que tienen potencial comercial.

Por su parte, se detectó que los materiales de superficie de condensación influyen en el rendimiento de condensado por unidad de área. Se tiene como hipótesis que los materiales con menor energía superficial, al ser menos mojables, afectan el tamaño crítico que pueden lograr las gotas antes de su barrido y mejoran la transferencia de calor. No se observó un efecto significativo de la superficie de condensación sobre la composición de las fracciones condensadas.

Tomando como base los hallazgos experimentales del trabajo, se desarrollaron dos modelos de transferencia de calor: uno para el régimen de condensación en película y otro en gotas, adaptados para el caso de alta concentración de no condensables, como ocurre en la pirólisis. Se calcularon coeficientes de transferencia de calor alrededor de 15 veces superiores en el caso de la condensación por gotas, destacando los beneficios en ahorro de área si se logra estimular este régimen de condensación. Finalmente, se diseñó un sistema de tres etapas para el reactor de lecho fluidizado del laboratorio de ciencias de la

energía de la UNAL sede Medellín, adicionando un precipitador electrostático para la captura de aerosoles a las dos etapas de condensación trabajadas experimentalmente.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Chai, Y. He, Nishu, C. Sun, and R. Liu, “Effect of fractional condensers on characteristics, compounds distribution and phenols selection of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis,” *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 2, pp. 811–821, 2020.

[2] C. W. Lewis, “Biomass through the ages,” *Biomass*, vol. 1, no. 1, pp. 5–15, 1981.

[3] P. Basu, *Pyrolysis and Torrefaction*, First Edit. © 2010 Elsevier Inc., 2010.

[4] S. Papari and K. Hawboldt, “A review on condensing system for biomass pyrolysis process,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 180, no. July, pp. 1–13, 2018.

[5] S. Papari, K. Hawboldt, and P. Fransham, “Study of selective condensation for woody biomass pyrolysis oil vapours,” *Fuel*, vol. 245, no. November 2018, pp. 233–239, 2019.

[6] A. Tumbalam Gooty, D. Li, C. Briens, and F. Berruti, “Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 124, pp. 81–88, 2014.

[7] Y. Han *et al.*, “Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 195, no. May, 2019.

[8] T. Chen, C. Deng, and R. Liu, “Effect of selective condensation on the characterization of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis using a fluidized-bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 12, pp. 6616–6623, 2010.

[9] Y. Zhang and A. Faghri, *Transport phenomena in multiphase systems. Chapter 8: Condensation*. Elsevier B.V., 2006.

[10] E. D. Wikramanayake and V. Bahadur, “Electrowetting-based enhancement of droplet growth dynamics and heat transfer during humid air condensation,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 140, pp. 260–268, 2019.

[11] H. . Xiang, “Chapter 8. Surface Tension,” *Corresp. Princ. Its Pract.*, pp. 215–228, 2005.

[12] “Surface Tension.” [Online]. Available: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/surten.html. [Accessed: 06-Apr-2021].

[13] J. W. Rose, “Surface tension effects and enhancement of condensation heat transfer,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 82, no. 4, pp. 419–429, 2004.

[14] C. A. Bishop, *Process Diagnostics and Coating Characteristics*. 2015.

[15] H. W. Fox and W. A. Zisman, “The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene,” vol. 1, 1960.

[16] O. Carrier and D. Bonn, *Contact Angles and the Surface Free Energy of Solids*, no. 1950. Elsevier Inc., 2015.

[17] R. Tadmor, “Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles,” *Langmuir*, vol. 20, no. 18, pp. 7659–7664, 2004.

[18] C. Y. Hui and A. Jagota, “Surface tension, surface energy, and chemical potential due to their difference,” *Langmuir*, vol. 29, no. 36, pp. 11310–11316, 2013.

[19] X. Liu and P. Cheng, “Dropwise condensation theory revisited Part II. Droplet nucleation density and condensation heat flux,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 83, pp. 842–849, 2015.

[20] R. Wen, X. Zhou, B. Peng, Z. Lan, R. Yang, and X. Ma, “Falling-droplet-enhanced filmwise condensation in the presence of non-condensable gas,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 140, pp. 173–186, 2019.

[21] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, and N. Ashwath, “Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review,” *Energies*, vol. 5, no. 12, pp. 4952–5001, 2012.

[22] E. Lazzari *et al.*, “Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 111, no. October 2017, pp. 856–864, 2018.

[23] A. Oasmaa, I. Fonts, M. R. Pelaez-Samaniego, M. E. Garcia-Perez, and M. Garcia-Perez, “Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6179–6200, 2016.

[24] F. Stankovikj and M. Garcia-Perez, “TG-FTIR Method for the Characterization of Bio-oils in Chemical Families,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 2, pp. 1689–1701, 2017.

[25] A. Oasmaa and C. Peacocke, “A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids,” *VTT Publ.*, no. 450, pp. 2–65, 2001.

[26] F. Stankovikj, A. G. McDonald, G. L. Helms, and M. Garcia-Perez, “Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6505–6524, 2016.

[27] J. Montoya, B. Pecha, F. C. Janna, and M. Garcia-Perez, “Micro-explosion of liquid intermediates during the fast pyrolysis of sucrose and organosolv lignin,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 122, pp. 106–121, 2016.

[28] A. P. Pinheiro Pires *et al.*, “Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 6, pp. 4683–4720, 2019.

[29] R. J. M. Westerhof, N. J. M. Kuipers, S. R. A. Kersten, and W. P. M. Van Swaaij, “Controlling the water content of biomass fast pyrolysis oil,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 26, pp. 9238–9247, 2007.

[30] V. S. K. K. Palla, K. Papadikis, and S. Gu, “A numerical model for the fractional condensation of pyrolysis vapours,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 74, pp. 180–192, 2015.

[31] K. Papadikis, S. Gu, and A. V. Bridgwater, “Eulerian model for the condensation of pyrolysis vapors in a water condenser,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1859–1868, 2011.

[32] R. J. M. Westerhof *et al.*, “Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors,”

Energy and Fuels, vol. 25, no. 4, pp. 1817–1829, 2011.

[33] A. S. Pollard, M. R. Rover, and R. C. Brown, “Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 93, pp. 129–138, 2012.

[34] A. V. Bridgwater, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 91, no. 2–3, pp. 87–102, 2003.

[35] H. Sui, H. Yang, J. Shao, X. Wang, Y. Li, and H. Chen, “Fractional condensation of multicomponent vapors from pyrolysis of cotton stalk,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 8, pp. 5095–5102, 2014.

[36] N. M. Mkhize *et al.*, “Influence of reactor and condensation system design on tyre pyrolysis products yields,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 143, no. August, p. 104683, 2019.

[37] M. Bunbury, *The destructive distillation of wood*. New York: Van Nostrand Co., 1926.

[38] A. Pattiya and S. Suttibak, “Fast pyrolysis of sugarcane residues in a fluidised bed reactor with a hot vapour filter,” *J. Energy Inst.*, vol. 90, no. 1, pp. 110–119, 2017.

[39] M. Amutio, G. Lopez, J. Alvarez, M. Olazar, and J. Bilbao, “Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 194, pp. 225–232, 2015.

[40] A. Adrados, A. Lopez-Urionabarrenechea, J. Solar, J. Requies, I. De Marco, and J. F. Cambra, “Upgrading of pyrolysis vapours from biomass carbonization,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 293–299, 2013.

[41] H. Zhang, R. Xiao, H. Huang, and G. Xiao, “Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 1428–1434, 2009.

[42] B. Pidtasang, P. Udomsap, S. Sukkasi, N. Chollacoop, and A. Pattiya, “Influence of alcohol addition on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus bark in a free-fall reactor,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1851–1857, 2013.

[43] S. Papari, K. Hawboldt, and R. Helleur, “Pyrolysis: A theoretical and experimental study on the conversion of softwood sawmill residues to biooil,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 2, pp. 605–611, 2015.

[44] M. A. F. Mazlan, Y. Uemura, N. B. Osman, and S. Yusup, “Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 98, pp. 208–214, 2015.

[45] S. Thangalazhy-Gopakumar *et al.*, “Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 21, pp. 8389–8395, 2010.

[46] S. Du, Y. Sun, D. P. Gamliel, J. A. Valla, and G. M. Bollas, “Catalytic pyrolysis of miscanthus×giganteus in a spouted bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 188–197, 2014.

[47] J. Jae, R. Coolman, T. J. Mountziaris, and G. W. Huber, “Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 108, pp. 33–46, 2014.

[48] S. Ma, L. Zhang, L. Zhu, and X. Zhu, “Preparation of multipurpose bio-oil from rice husk by pyrolysis and fractional condensation,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 131, no. November 2017, pp. 113–119, 2018.

[49] A. Moutsoglou, B. Lawburgh, and J. Lawburgh, “Fractional condensation and aging of pyrolysis oil from softwood and organosolv lignin,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 135, no. August, pp. 350–360, 2018.

[50] C. Wang, H. Ding, Y. Zhang, and X. Zhu, “Analysis of property variation and stability on the aging of bio-oil from fractional condensation,” *Renew. Energy*, no. xxxx, 2019.

[51] S. Deutch *et al.*, “Fractional condensation of pyrolysis vapors produced from Nordic feedstocks in cyclone pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 123, pp. 244–254, 2016.

[52] W. Cai and R. Liu, “Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for bio-oil production,” *Fuel*, vol. 182, pp. 677–686, 2016.

[53] J. Montoya, “Kinetic Study and Phenomenological Modeling of a Biomass Particle During Fast Pyrolyss Process,” *Univ. Nac. Colomb.*, p. Ph.D. Thesis, 2016.

[54] D. M. Brewis, “Surface properties accociated with adhesion,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 17–20, 1967.

[55] C. W. Karl, W. Rahimi, S. Kubowicz, A. Lang, H. Geisler, and U. Giese, “Surface Modification of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber by Plasma Polymerization Using Organosilicon Precursors,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 3789–3796, 2020.

[56] R. Matjie, S. Zhang, Q. Zhao, N. Mabuza, and J. R. Bunt, “Tailored surface energy of stainless steel plate coupons to reduce the adhesion of aluminium silicate deposit,” *Fuel*, vol. 181, pp. 573–578, 2016.

[57] S. K. Rhee, “Surface energies of silicate glasses calculated from their wettability data,” *J. Mater. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 823–824, 1977.

[58] E. Christensen and J. Ferrell, “Quantification of Semi-Volatile Oxygenated Components of Pyrolysis Bio-Oil by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS),” no. March, 2016.

[59] S. A. Bekalo and H. W. Reinhardt, “Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 43, no. 8, pp. 1049–1060, 2010.

[60] A. O. Oyedun, M. Patel, M. Kumar, and A. Kumar, “The upgrading of bio-oil via hydrodeoxygenation,” *Chem. Catal. Biomass Upgrad.*, pp. 35–60, 2019.

[61] S. Kim, R. W. Kramer, and P. G. Hatcher, “Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van

Krevelen Diagram," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 20, pp. 5336–5344, 2003.

[62] Y. a. Cengel and G. A. Afshin, *Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications - Fifth Edition*. 2015.

[63] A. P. Colburn and O. A. Hougen, "Design of Cooler Condensers for Mixtures of Vapors with Noncondensing Gases," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, no. 11, pp. 1178–1182, 1934.

[64] R. SZIJÁRTÓ, "Condensation of steam in horizontal pipes: model development and validation," *Budapest Univ.*, 2015.

[65] H. Uchida, A. Oyama, and Y. Togo, "Evaluation of post-incident cooling systems of light water power reactors," *Vol 30. Int. Conf. Peac. uses At. energy*, 1964.

[66] T. Tagami, "Interim report on safety assessments and facilities establishment project for June 1965," *Japanese At. Energy Res. Agency*, 1965.

[67] Y. Kataoka, T. Fukui, S. Hatamiya, T. Nakao, M. Naitoh, and I. Sumida, "Experiments on convection heat transfer along a vertical flat plate between pools with different temperatures," *Nucl. Technol.*, vol. 99, no. 3, pp. 386–396, 1992.

[68] A. A. Dehbi, W. M. Golay, and S. M. Kazimi, "The effects of noncondensable gases on steam condensation under turbulent natural conditions." 1991.

[69] S. T. Anderson and R. . Newell, "Information programs for technology adoption: the case of energy-efficiency audits," *Resour. Energy Econ.*, vol. 26, no. 1, pp. 27–50, 2004.

[70] S. Zhang, X. Cheng, and F. Shen, "Condensation Heat Transfer with Non-Condensable Gas on a Vertical Tube," *Energy Power Eng.*, vol. 10, no. 04, pp. 25–34, 2018.

[71] A. Dehbi, "A generalized correlation for steam condensation rates in the presence of air under turbulent free convection," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 86, pp. 1–15, 2015.

[72] J. M. Martín-Valdepeñas, M. A. Jiménez, F. Martín-Fuertes, and J. A. F. Benítez, "Comparison of film condensation models in presence of non-condensable gases implemented in a CFD Code," *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 41, no. 11, pp. 961–976, 2005.

[73] S. M. Ghiaasiaan, B. K. Kamboj, and S. I. Abdel-Khalik, "Two-fluid modeling of condensation in the presence of noncondensables in two-phase channel flows," *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 119, no. 1, pp. 1–17, 1995.

[74] M. K. Groff, S. J. Ormiston, and H. M. Soliman, "Numerical solution of film condensation from turbulent flow of vapor-gas mixtures in vertical tubes," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 50, no. 19–20, pp. 3899–3912, 2007.

[75] M. H. Kim and M. L. Corradini, "Modeling of condensation heat transfer in a reactor containment," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 118, no. 2, pp. 193–212, 1990.

[76] L. E. Herranz, M. H. Anderson, and M. L. Corradini, "A diffusion layer model for steam condensation within the AP600 containment," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 183, no.

1–2, pp. 133–150, 1998.

[77] D. Kern, “Process heat transfer,” *McGraw Hill*, vol. 250, no. 5. pp. 462–463, 1965.

[78] S. Kim and K. J. Kim, “Dropwise condensation modeling suitable for superhydrophobic surfaces,” *J. Heat Transfer*, vol. 133, no. 8, pp. 1–8, 2011.

[79] W. Liu and X. Ling, “Heat transfer model based on diffusion layer theory for dropwise condensation with high non-condensable gas,” *AIP Adv.*, vol. 10, no. 12, 2020.

[80] J. W. · U. M. · R. W. Dibble, *Combustion*. .

[81] R. C. Reid, T. K. Sherwood, and R. E. Street, “ The Properties of Gases and Liquids ,” *Physics Today*, vol. 12, no. 4. pp. 38–40, 1959.

[82] A. Matuszkiewicz and P. H. Vernier, “TWO-PHASE STRUCTURE OF THE CONDENSATION BOUNDARY LAYER WITH A NON-CONDENSING GAS AND LIQUID DROPLETS Forced convection condensation on a flat plate in the presence of a non-condensing gas has been studied by many authors (e . g . Sparrow et al . 1967 ; H,” vol. 17, no. 2, pp. 213–225, 1991.

[83] J. W. Rose, “Further aspects of dropwise condensation theory,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 19, no. 12, pp. 1363–1370, 1976.

[84] Y. Zhao, D. J. Preston, Z. Lu, L. Zhang, J. Queeney, and E. N. Wang, “Effects of millimetric geometric features on dropwise condensation under different vapor conditions,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 119, pp. 931–938, 2018.

[85] S. Khandekar and K. Muralidhar, *Modeling Dropwise Condensation: From Atomic Scale to Drop Instability*. 2020.

[86] R. N. Leach, F. Stevens, S. C. Langford, and J. T. Dickinson, “Dropwise condensation: Experiments and simulations of nucleation and growth of water drops in a cooling system.”

[87] B. K. Cheng, B. Naccarato, K. J. Kim, A. Kumar, A. Materials, and L. Vegas, “Theoretical considerations of contact angle histeresis,” pp. 1–23, 2019.

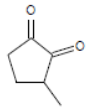
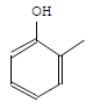
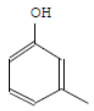
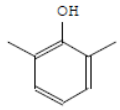
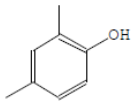
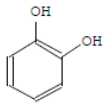
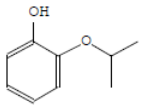
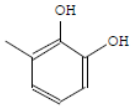
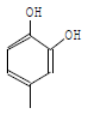
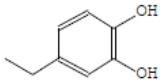
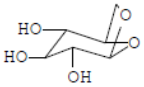
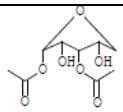
[88] F. P. Incropera, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer, Seventh Edition*. 2011.

[89] R. J. Bedmutha, L. Ferrante, C. Briens, F. Berruti, and I. Inculet, “Single and two-stage electrostatic demisters for biomass pyrolysis application,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 48, no. 6, pp. 1112–1120, 2009.

ANEXO

Tabla 14. Compuestos detectados en el cromatograma de la primera etapa

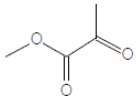
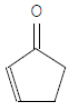
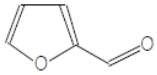
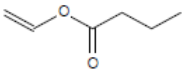
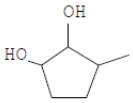
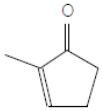
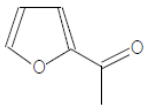
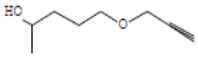
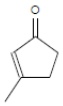
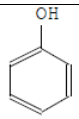
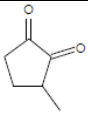
Número	Compuesto	Fórmula química	Tiempo de retención [min]	Estructura
1	Propanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester	$C_4H_8O_3$	3.7	
2	2-Propanone, 1-hydroxy (Acetol)	$C_3H_6O_2$	3.9	
3	2-Butanone, 3-hydroxy-	$C_4H_8O_2$	4.5	
4	Ácido propanoico	$C_3H_6O_2$	5.0	
5	1-Hydroxy-2-butanona	$C_4H_8O_2$	6.4	
6	2-Furanol, tetrahydro-	$C_4H_8O_2$	7.1	
7	2-Cyclopenten-1-ona	$C_5H_6O_2$	9.6	
8	Butanal, 2-ethyl-	$C_6H_{12}O$	11.6	
9	2-Cyclopenten-1-ona, 2-methyl-	C_6H_8O	15.9	
10	Fenol	C_6H_6O	27.2	

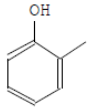
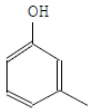
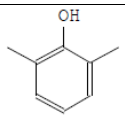
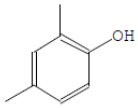
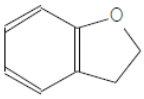
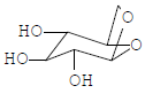
11	1,2-Cyclopentanediona, 3-methyl-	$C_6H_8O_2$	36.6	
12	O-Cresol	C_7H_8O	37.8	
13	M-Cresol	C_7H_8O	38.3	
14	Fenol, 2,6-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	40.3	
15	Fenol, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	44.6	
16	Pyrocatecol	$C_6H_6O_2$	49.6	
17	2-Isopropoxyphenol	$C_9H_{12}O_2$	51	
18	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	$C_7H_8O_2$	54	
19	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	$C_7H_8O_2$	56.7	
20	4-Ethylcatechol	$C_8H_{10}O_2$	62.4	
21	Levoglucosano	$C_6H_{10}O_5$	69.7	
22	1,3-Di-O-acetyl-.alpha.-.beta.-d-ribopyranosa	$C_9H_{14}O_7$	71.5	

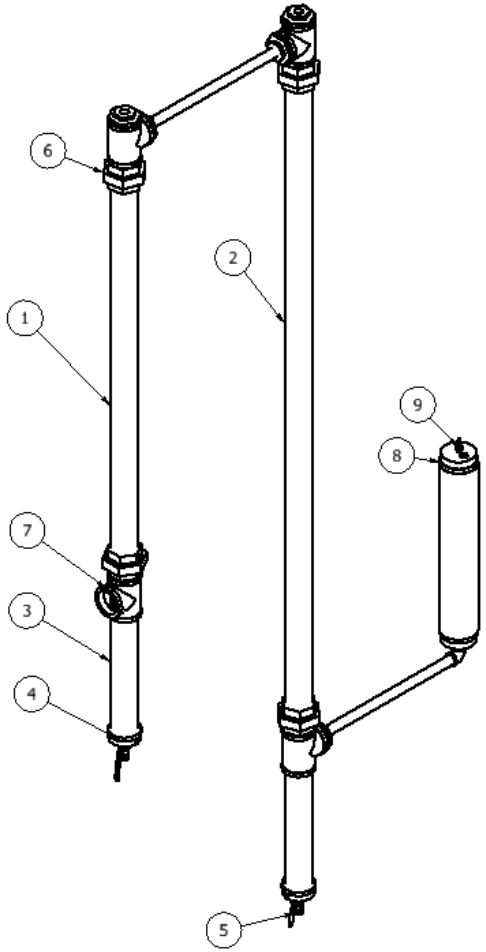
23	Triacetato de levoglucosano	$C_{12}H_{16}O_8$	74.9	
24	Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	87.4	

Tabla 15. Compuestos detectados en el cromatograma de la segunda etapa

Número	Compuesto	Fórmula química	Tiempo de retención	Estructura
1	Acido fórmico, ethyl ester	$C_3H_6O_2$	4.6	
2	Ácido 2-Propenoico	$C_3H_4O_2$	5.3	
3	Ácido Propanoico	$C_3H_6O_2$	5.4	
4	1-Hydroxy-2-butanona	$C_4H_8O_2$	6.3	
5	2-Propanona, 1-(acetyloxy)-	$C_5H_8O_3$	6.7	
6	Cyclopentanona	C_5H_8O	7.1	

7	1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	7.2	
8	Ácido Propanoico, 2-oxo-, methyl ester	$C_4H_6O_3$	7.5	
9	2-Cyclopenten-1-ona	C_5H_6O	9.5	
10	Furfural	$C_5H_4O_2$	6.7	
11	Vinyl butyrato	$C_6H_{10}O_2$	11.6	
12	1,2-Cyclopentanediol, 3-methyl-	$C_6H_{12}O_2$	12.9	
13	2-Cyclopenten-1-ona, 2-methyl	C_6H_8O	15.8	
14	Acetylfurano	$C_6H_6O_2$	16.8	
15	2-Pentanol, 5-(2-propynyloxy)-	$C_8H_{14}O_2$	17	
16	2-Cyclopenten-1-ona, 3-methyl-	C_6H_8O	23.4	
17	Fenol	C_6H_6O	27.2	
18	1,2-Cyclopentanediona, 3-methyl-	$C_6H_8O_2$	31.6	

19	O-Cresol	C_7H_8O	35.8	
20	m-Cresol	C_7H_8O	38.4	
21	Fenol, 2,6-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	40.3	
22	Fenol, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	44.8	
23	Benzofurano, 2,3-dihydro-	C_8H_8O	50	
24	Levoglucosano	$C_6H_{10}O_5$	69.5	



Ref.	Descripción	Cant.	Pl. Ref	Material	Especificaciones	Observaciones
9	Electrodo de ionización	1				ESP
8	Tapón 3" ASME B.16	1		Inox 304	Clase 150	ESP, Perforado
7	Te 1/2 ASME B.16	4		Inox 304	Clase 150	
6	Unión Universal 1/2	2		Inox 304	ISO 49	
5	Válvula de bola 1/2"	2				
4	Tapón 3" ASME B.16	2		Inox 304	Clase 150	Colector
3	Tubo de 0.5 m 3"	2		Inox 304	Roscado NPT	Colectores
2	Tubo de 2.5 m 3"	1		Inox 304	Roscado NPT	Condensador 2
1	Tubo de 1.5 m 3"	1		Inox 304	Roscado NPT	Condensador 1

UNIVERSIDAD NACIONAL: GRUPO TAYEA

PROYECTO: SISTEMA DE CONDENSACIÓN FRACCIONADA

ESC:

TAYEA RESEARCH GROUP

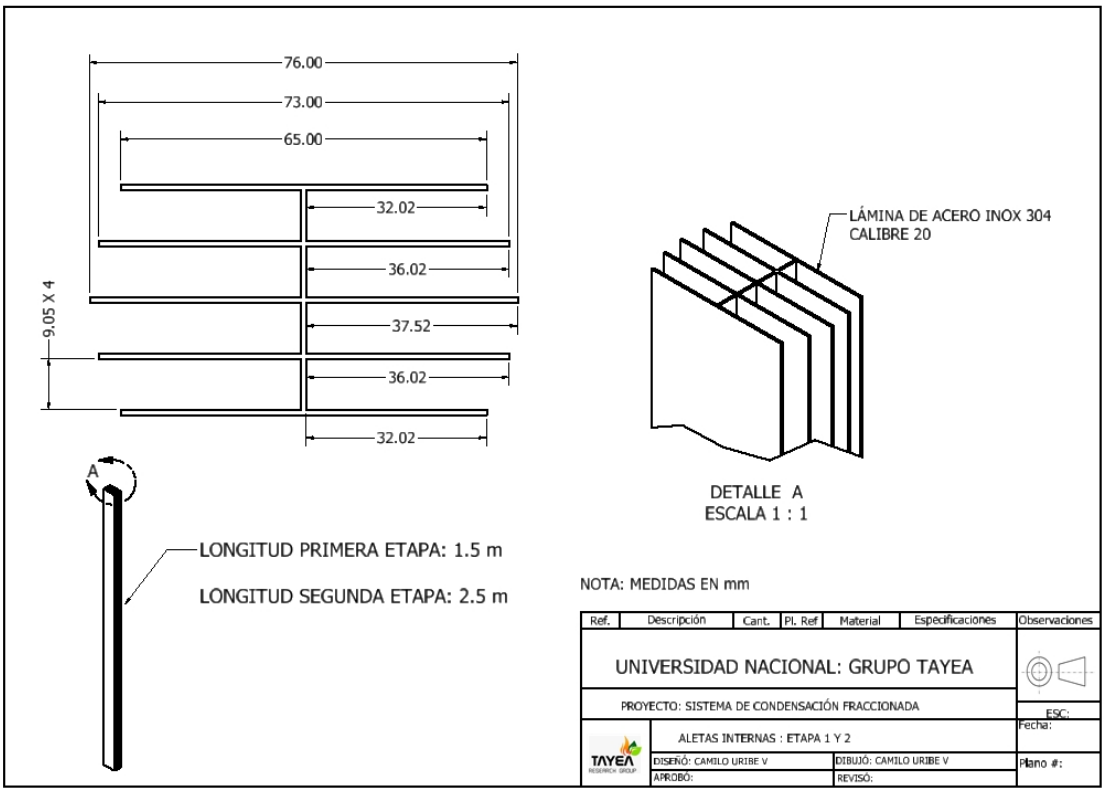
ENSAMBLE GENERAL SISTEMA DE CONDENSACIÓN FRACCIONADA

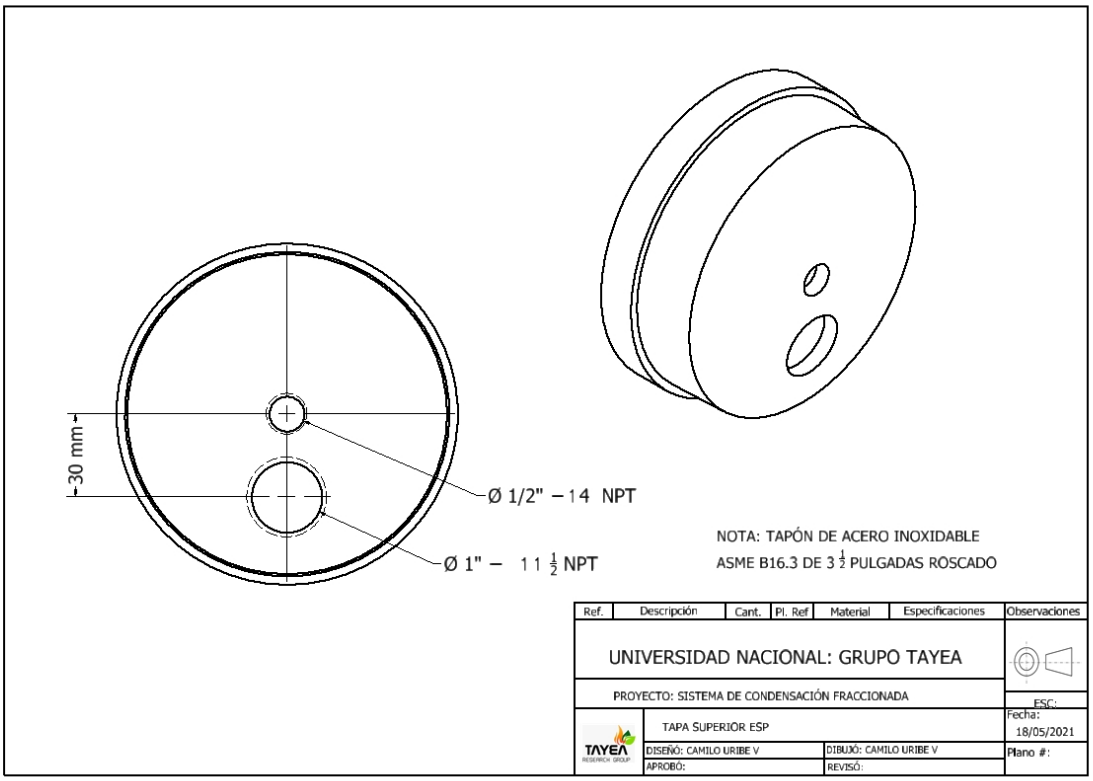
Fecha:

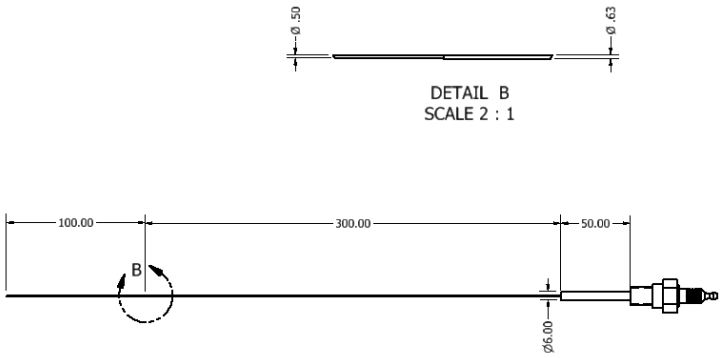
DISEÑÓ: CAMILO URIBE V | DIBUJÓ: CAMILO URIBE V

APROBÓ: | REVISÓ:

Plano #:


76.00
73.00
65.00
32.02
36.02
37.52
36.02
32.02
9.05 X 4
A
LONGITUD PRIMERA ETAPA: 1.5 m
LONGITUD SEGUNDA ETAPA: 2.5 m
LÁMINA DE ACERO INOX 304
CALIBRE 20
DETALLE A
ESCALA 1 : 1
NOTA: MEDIDAS EN mm
Ref.
Descripción
Cant.
Pl. Ref
Material
Especificaciones
Observaciones
UNIVERSIDAD NACIONAL: GRUPO TAYEA
PROYECTO: SISTEMA DE CONDENSACIÓN FRACCIONADA
ALETAS INTERNAS : ETAPA 1 Y 2
DISEÑÓ: CAMILO URIBE V
DIBUJÓ: CAMILO URIBE V
APROBÓ:
REVISÓ:
ESC:
Fecha:
Plano #:
TAYEA


30 mm
Ø 1/2" – 14 NPT
Ø 1" – 11 1/2 NPT
NOTA: TAPÓN DE ACERO INOXIDABLE
ASME B16.3 DE 3 1/2 PULGADAS ROSCADO
Ref.
Descripción
Cant.
Pl. Ref
Material
Especificaciones
Observaciones
UNIVERSIDAD NACIONAL: GRUPO TAYEA
PROYECTO: SISTEMA DE CONDENSACIÓN FRACCIONADA
TAPA SUPERIOR ESP
DISEÑÓ: CAMILO URIBE V
DIBUJÓ: CAMILO URIBE V
APROBÓ:
REVISÓ:
ESC:
Fecha: 18/05/2021
Plano #:
TAYEA



NOTA: MEDIDAS EN mm

Ref.	Descripción	Cant.	Pl. Ref	Material	Especificaciones	Observaciones
UNIVERSIDAD NACIONAL: GRUPO TAYEA						
PROYECTO: SISTEMA DE CONDENSACIÓN FRACCIONADA						ESC: 1/2
TAYEA RESEARCH GROUP	ELECTRODO ESP					Fecha:
	DISEÑÓ: CAMILO URIBE V			DIBUJÓ: CAMILO URIBE V		Plano #:
	APROBÓ:			REVISÓ:		