



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

# **AVANCES EN EL MODELADO DE LA COMBUSTIÓN DE BIOMASA EN SPOUTED BED CÓNICO**

**TESIS DOCTORAL**

**JUAN FERNANDO SALDARRIAGA ELORZA**

Mayo, 2015





FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

# **AVANCES EN EL MODELADO DE LA COMBUSTIÓN DE BIOMASA EN SPOUTED BED CÓNICO**

## **MEMORIA**

**Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química  
presenta**

**D. Juan Fernando Saldarriaga Elorza**

Leioa, Mayo de 2015



“Periódicamente, es necesario pasar lista a las cosas, comprobar otra vez su presencia. Hay que saber si todavía están allí los árboles, si los pájaros y las flores continúan su torneo inverosímil, si las claridades escondidas siguen suministrando la raíz a la luz” decía Roberto Juarroz. Y tenía razón. Por eso, hoy, es necesario para mí pasar lista a la memoria y agradecer la ayuda y la vida compartidas.

Mi llegada a Bilbao en septiembre de 2011 fue posible gracias a la ayuda económica que me otorgó el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS). De igual manera, agradecer a los profesores y doctorandos del Grupo de Investigación PROCAT-VARES del Dpto. de Ingeniería Química, en especial a su líder Javier BILBAO, por su calidez, colaboración y apoyo a lo largo de este proceso.

Desembarcar en un país desconocido, adaptarse a sus costumbres y sentirse rápidamente parte de él no es posible sin un lugar de pertenencia. Y un lugar de pertenencia no se logra sin gente con la que uno pueda sentirse realmente cómodo. Desde mi primer día en Bilbao me sentí en casa, y ello a tal punto que me atrevo a decir que, incluso hoy, sigue siendo mi segundo hogar en el mundo. Sin la menor duda, debo este amor vasco a mi segunda Familia, gracias a Ainhoa, Rober, Iñigo, Anne, Begoña, Manolo, Amira, por estar siempre ahí, por permitirme ser parte de su familia y dejarme compartir con ustedes tantos pero tantos momentos de felicidad, los extrañaré el resto de mi vida.

Entre mis compañeros de la UPV/EHU, un agradecimiento enorme a Idoia, Eva, Caro, Elena, Iris, Atxutegi, Pablos, pero especialmente a Idoia por sus largas conversaciones y acogida cuando más lo necesité, a Eva por estar siempre ahí aunque muchas veces estuviera agobiada.

Al Dr. John Grace debo agradecer su confianza, sus consejos y la posibilidad de realizar una estancia de investigación en la University of British Columbia, que junto con el Dr. C. Jim Lim, facilitaron el desarrollo de parte de este Trabajo.

A los amigos de la vida, como siempre, son el apoyo sin el cual es imposible avanzar. JORGE, SERGIO, CARO MONTOYA, MAURO, TUCHA, JULI, PAULA, OLGA, CARO LEGUIZAMON, TONY, JULI SOLER, JOSE, LUISA, LILI, NANCY,

NORBERTH, LINA, CRISTY, RAFI, ALEJA GUIRALES, CINDY, son esos que, desde afuera, saben dar con la palabra de ánimo y aliento necesario.

Un especial agradecimiento a todas las personas que he conocido en este proceso y que me han dado todo su apoyo y amistad, Saira, Lumi, Edu, Karina, Benja y muy especial a mi compañera de piso, de discusiones, de conocimientos Caro.

A mi madre y mi padre (q.e.p.d.) debo el haberme apoyado siempre en éste y cada uno de mis proyectos, por extraños que ellos les parecieran. Me enseñaron que siempre es posible volver a empezar. A mi madre le debo, su ejemplo de esfuerzo y honradez, una marca indeleble en mi personalidad y el norte de mi vida. Nunca alcanzaré a saldar la deuda que tengo con ella.

También, a mis seis hermanos, JUAN B., ELSA, ROSALBA, CLARA, FABIO, JORGE, apoyo enorme durante todos estos años. A Juan B., gracias por apoyarme, por estar siempre disponible y atento a cada una de mis necesidades, estoy seguro que sin tu grano de arena hoy no estaría escribiendo estas líneas.

A mis queridos maestros Roberto AGUADO y Martín OLAZAR, el corolario de estos agradecimientos, gracias a los dos por el constante apoyo y colaboración. Un agradecimiento especial a Rober, porque nunca me dejó caer los brazos y me llevó al final de este camino de paciencia, comprensión y la palabra justa en el momento correcto.

*En todas las almas,  
como en todas las casas,  
además de fachada,  
hay un interior escondido*

J. Saramago





---

# ÍNDICE

<b>OBJETIVOS</b> .....	3
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	9
1.1. Biomasa como potencial combustible energético .....	11
1.1.1. Origen y materiales de biomasa.....	11
1.1.2. Usos potenciales de la biomasa .....	11
1.1.3. Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica.....	19
1.2. Biorefinerías para la valorización de la biomasa .....	29
1.3. Biorefinería ecoeficiente .....	33
1.4. Tecnologías para el aprovechamiento de la biomasa.....	36
1.4.1. Combustión.....	36
1.4.2. Pirólisis .....	38
1.4.3. Gasificación.....	40
1.5. Tecnologías de combustión .....	42
1.5.1. Combustión en lecho fijo.....	42
1.5.2. Combustión en lecho fluidizado .....	44
1.5.3. Combustión en lecho pulverizado.....	45
1.5.4. Ventajas y desventajas .....	46
1.6. Reactores de lecho en surtidor .....	50
1.6.1. Factores de diseño y condiciones de operación.....	50
1.6.2. Modelos para el flujo del gas .....	57
1.6.3. Modelos para el flujo del sólido.....	59
<b>2. EXPERIMENTAL</b> .....	67
2.1. Propiedades fisicoquímicas de la biomasa.....	67
2.2. Planta de estudios fluidodinámicos .....	75
2.3. Transferencia de calor .....	81

---

2.4.	Planta piloto de combustión .....	88
<b>3.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN RÁPIDA DE LA BIOMASA</b> .....	<b>99</b>
3.1.	Análisis inmediato y polímeros constituyentes .....	101
3.2.	Análisis elemental y potencia calorífica .....	114
<b>4.</b>	<b>COMPORTAMIENTO FLUIDODINÁMICO DE LA BIOMASA EN SPOUTED BED CÓNICO</b> .....	<b>125</b>
4.1.	Velocidad mínima de spouting.....	128
4.1.1.	Efecto de los parámetros geométricos y las propiedades del solido.....	135
4.1.2.	Estudio estadístico.....	140
4.2.	Tiempos de ciclo.....	154
<b>5.</b>	<b>ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN LECHOS DE ARENA Y BIOMASA</b> .....	<b>173</b>
5.1.	Transferencia de calor en lechos de serrín .....	179
5.2.	Transferencia de calor en lechos de arena .....	183
5.3.	Transferencia de calor en lechos de mezcla arena/serrín.....	188
5.4.	Correlación experimental para la estimación del coeficiente de transferencia de calor .....	192
<b>6.</b>	<b>COMBUSTIÓN DE BIOMASA EN SPOUTED BED</b> .....	<b>203</b>
6.1	Modelado de la dispersión del flujo de gas.....	206
6.2.	Combustión en discontinuo.....	213
6.3.	Modelado cinético .....	216
6.4.	Mapas de operación .....	228
<b>7.</b>	<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES</b> .....	<b>239</b>
7.1.	Resumen.....	239
7.2.	Conclusiones.....	242
<b>8.</b>	<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>249</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>257</b>
<b>10.</b>	<b>APÉNDICES</b> .....	<b>279</b>

---

---

10.1.	Apéndice A.....	279
10.2.	Apéndice B .....	285





## **OBJETIVOS**



## **OBJETIVOS**

La tecnología de lecho en surtidor, más conocida por su denominación en inglés (spouted bed) fue descubierta a mediados del siglo pasado en Canadá, en un intento fallido por secar granos vegetales en lecho fluidizado. Desde entonces su potencial para operar con partículas grandes, las buenas prestaciones para procesos que requieren buena transferencia de masa y energía, su diseño sencillo, la facilidad para el escalado y últimamente el aumento de la versatilidad para trabajar con partículas pequeñas o con distribuciones muy amplias gracias a la utilización de los dispositivos internos, han despertado el interés de grupos de investigación de todo el mundo, centrándose los esfuerzos en la caracterización hidrodinámica del lecho así como en el desarrollo de numerosas aplicaciones.

El grupo de Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos del Departamento de Ingeniería Química de la UPV/EHU lleva más de treinta años estudiando exhaustivamente la fluidodinámica de este régimen de contacto gas-sólido, centrándose en contactores de geometría cónica, y desde hace veinte años ha estado trabajando para demostrar la viabilidad

de esta tecnología para su aplicación en operaciones físicas (secado) y químicas (polimerización y procesado termoquímico de materiales poliméricos). Entre estas últimas, la combustión de biomasa ha demostrado ser una de las aplicaciones que más expectativas genera para una pronta aplicación industrial, ya que la inversión requerida y la complejidad de la planta y de los sistemas auxiliares son mucho menos exigentes que en otras aplicaciones ensayadas por el grupo.

En este sentido, la transferencia de la tecnología exige disponer de una serie de herramientas para el escalado y el diseño de las futuras plantas de combustión, entendiendo que la tecnología puede encontrar aplicación tanto en quemadores domésticos que procesen caudales de biomasa realmente bajos hasta grandes plantas para proveer de calor o electricidad a empresas, polígonos industriales o incluso sistemas de calefacción municipal (district heating).

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es precisamente avanzar en el modelado de la combustión de biomasa en spouted bed cónico incidiendo en aspectos básicos que permitirán implementar en un futuro cercano un modelo riguroso que considere todos los aspectos fisicoquímicos del proceso. En concreto en este Trabajo se ha centrado el estudio en cuatro pilares fundamentales, que coinciden con los cuatro capítulos de resultados de esta Memoria: (i) Caracterización rápida de las propiedades fisicoquímicas de la biomasa que condicionan su comportamiento en condiciones de combustión, (ii) caracterización del comportamiento fluidodinámico de este tipo de sólidos en el régimen de lecho en surtidor, (iii) estudio de la transferencia de calor en contactores de spouted bed cónico y (iv) estudio de la combustión de distintos tipos de biomasa, tanto para caracterizar la cinética como para verificar el potencial de la tecnología con distintas formas de biomasa vegetal residual.

La biomasa vegetal se genera en multitud de formas con notables diferencias debido a la especie, la región e incluso las funciones del tejido dentro de la planta. Además las distintas formas de biomasa vegetal susceptibles de ser aprovechadas para su valorización energética se



caracterizan en muchos casos por ser productos estacionales. Por tanto en lugar de diseños específicos para una determinada forma de biomasa, sería deseable que una planta de combustión pudiera procesar biomasa residuales procedentes de diversas actividades industriales y agrícolas, lo que garantizaría la provisión de materia prima y evitaría la necesidad de almacenamiento, mejorando la flexibilidad de la instalación. La caracterización exhaustiva de la biomasa es compleja y requiere multitud de técnicas analíticas, con lo que ello supone de requerimientos económicos y temporales. Por esta razón en esta Tesis Doctoral se propone la utilización de métodos matemáticos y estadísticos para establecer procedimientos y correlaciones integrables en el futuro modelo riguroso que, partiendo de un análisis sencillo y rápido como es el análisis termogravimétrico (TGA), permitan obtener una caracterización de las propiedades de la biomasa que más condicionan su comportamiento en la cámara de combustión.

El segundo de los pilares en los que se desea incidir pretende dotar al modelo de herramientas para prever el comportamiento fluidodinámico del lecho, abordando tanto la determinación de la velocidad mínima de spouting como el conocimiento del flujo del sólido en la cámara de combustión. Si bien el primero de los aspectos ha sido ampliamente estudiado por el grupo para lechos convencionales, las propiedades particulares de los lechos de biomasa, con geometrías y comportamientos notablemente diferentes a las de otros sólidos ensayados, y la utilización de dispositivos internos, que tan buenos resultados está dando en aras a superar las limitaciones geométricas y a estabilizar lechos de partículas heterogéneas, provocan variaciones notables en la fluidodinámica, cuyo estudio se abordará con base a un nuevo procedimiento estadístico que aporta ventajas en el rigor y sistematización del ajuste de los coeficientes de las correlaciones.

La vigorosidad o turbulencia de un régimen es uno de los aspectos fundamentales que se debe tener en cuenta en el tratamiento de los sólidos, especialmente cuando se requiere uniformidad en la temperatura

de operación. Así como en los lechos fluidizados la velocidad de ascenso de las burbujas está directamente relacionado con la vigorosidad del régimen, en el lecho en surtidor la vigorosidad viene determinado por el caudal de sólido que asciende por la zona de spout y desciende por la zona anular. Este caudal se determinará a partir del tiempo medio que tardan las partículas en invertir un ciclo completo en el lecho. En esta Tesis se estudiará la distribución del tiempo de ciclo en función de los parámetros geométricos y de operación, para los diferentes dispositivos internos, lo que permitirá predecir tanto la vigorosidad como la uniformidad del régimen de lecho en surtidor.

La utilización de la biomasa con fines energéticos requiere de un conocimiento exhaustivo de todo lo que ocurre dentro de la cámara de combustión, lo que permitirá dimensionar el reactor y establecer la mejor ubicación de los sistemas de recuperación de calor dentro de la cámara. Para ello en este Trabajo se desea avanzar en la caracterización de la transferencia de calor en lechos en surtidor, proponiendo un estudio con lechos de distintas propiedades, estudiando el efecto de la posición radial y longitudinal y estableciendo una correlación empírica que permita estimar el valor del coeficiente de transferencia de calor para una geometría y una posición determinada.

Por último, otro de los aspectos que más condicionan el comportamiento de la biomasa en la cámara es la cinética de la reacción, cuyo estudio se abordará en una planta piloto donde ya se validó esta tecnología para la combustión de serrín de pino en una Tesis anterior. Se propone establecer un esquema cinético válido para describir la oxidación de la biomasa y determinar los parámetros del modelo que permitan predecir la duración y el avance de la reacción. Además en esta misma planta se establecerán los mapas de operación, que se adoptan como herramienta para valorar el comportamiento de distintas formas de biomasa en este tipo de tecnología de combustión y para obtener datos experimentales fiables que permitan en un futuro sintonizar los parámetros ajustables del modelo riguroso y validar su formulación.

A horizontal banner featuring a close-up of autumn leaves with vibrant red, orange, and yellow hues. The leaf veins are clearly visible, creating a textured background.

# **1. INTRODUCCIÓN**



# 1. INTRODUCCIÓN

La biomasa es actualmente una de las materias primas de mayor interés como origen de la energía renovable en el contexto del cambio climático y mitigación de impactos medioambientales. Atendiendo al tipo de materia prima utilizada y tecnología de conversión aplicada, se pueden considerar dos categorías principales de biocombustibles, de primera y de segunda generación, y una potencial de tercera generación que se basa en cultivos específicos como las algas<sup>[1]</sup>.

Hay abundantes cantidades de biomasa que crece en la tierra y en el océano. La cantidad total en tierra es de unos 1.8 billones de toneladas en peso seco y unos 4 millones de toneladas en el océano. Además, el suelo contiene casi la misma cantidad de biomasa que las plantas terrestres. Ahora bien, la cantidad real disponible de biomasa para energía y otros usos es el resultado de un balance entre la producción y el autoconsumo por los organismos vivos<sup>[2,3]</sup>.

En cuanto a la cantidad potencial de la biomasa para la bioenergía, las existencias actuales permanentes por año en el mundo se estiman en 51 EJ en agricultura, cerca de 47 EJ en ganadería, y alrededor de 40 EJ en el sector forestal<sup>[2]</sup>, lo que supone una cantidad total de 138 EJ. Los residuos de biomasa procedentes de estiércol animal son aproximadamente 23 EJ, seguido por la explotación forestal con cerca de un 22 EJ.

La biomasa es un término genérico que se aplica a la materia orgánica abiótica y las plantas vivas que están parcialmente integradas en el ecosistema. Existen cinco categorías de biomasa en función de su origen: (i) Agricultura: granos de comida, bagazo (caña de azúcar), tallos de maíz, paja, cáscaras de semillas, cáscaras de nuez, estiércol de ganado, aves de corral y cerdos; (ii) Forestal: árboles, desechos de madera, madera o corteza

---

[1] Y.F. Huang, W.H. Kuan, P.T. Chiueh, S.L. Lo, A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9241.

[2] J.I. of E. JIE, *Biomass handbook*, 2nd ed., Ohumusha, Tokyo, 1999.

[3] T. Nomiya, N. Aihara, A. Chitose, M. Yamada, S. Tojo, S. Hirasawa, et al., Chapter 2 - Biomass as Local Resource, in: *Res. Approaches Sustain. Biomass Syst.*, Academic Press, Boston, 2014: pp. 7-17.

y serrín; (iii) Municipal: lodos de depuradora, combustible sólido recuperado, residuos de alimentos, residuos de papel y recortes de jardín; (iv) Cultivos energéticos: álamos, sauces, pasto varilla, alfalfa, popotillo, maíz y soja, canola y otros aceites vegetales; (v) Biológicos: residuos animales, especies acuáticas y desechos biológicos<sup>[3-5]</sup>.

La biomasa se procesa y puede convertirse en los siguientes seis tipos de productos finales: (i) Abono y pienso; (ii) materias primas de productos químicos, como aminoácidos y sustancias químicas útiles; (iii) materiales como plásticos y resinas; (iv) combustibles como etanol, diésel, pellets de madera, biogás y combustibles sólidos; (v) energía térmica; y (vi) energía eléctrica<sup>[3]</sup>.

---

[3] T. Nomiya, N. Aihara, A. Chitose, M. Yamada, S. Tojo, S. Hirasawa, et al., Chapter 2 - Biomass as local resource, in: Res. Approaches Sustain. Biomass Syst., Academic Press, Boston, 2014: pp. 7-17.

[4] P. Basu, Chapter 3 - Biomass characteristics, in: Biomass Gasif. Pyrolysis Torrefaction, 2nd ed., Academic Press, Boston, 2013: pp. 47.

[5] E.I. Wiloso, R. Heijungs, G. Huppes, A novel life cycle impact assessment method on biomass residue harvesting reckoning with loss of biomass productivity, J. Clean. Prod. 81 (2014) 137.

## 1.1. Biomasa como potencial combustible energético

### 1.1.1. Origen y materiales de biomasa

Hay tres tipos principales de materiales de biomasa a partir de los cuales se derivan las materias primas para la bioenergía: lípidos, azúcares/almidones y celulosa/lignocelulosa (Figura 1.1). Los lípidos son moléculas insolubles en agua ricos en energía, tales como grasas, aceites y ceras. Son una fuente de materia prima derivada de plantas no leñosas y algas. La soja (*Glycinemax*), palma de aceite (*Elaeisguineensis* y *Elaeis oleífera*), y varios cultivos de semillas como el girasol (*Helianthusannus*) son fuentes agrícolas comunes de aceites para biodiesel. Los azúcares y almidones son los hidratos de carbono que se encuentran típicamente en las partes comestibles de los cultivos alimenticios, como los granos de maíz (*Zea mays*), que son una fuente de biocombustibles de primera generación. La biomasa celulósica/lignocelulósica se compone de hidratos de carbono complejos y moléculas no carbohidratadas que se encuentran típicamente en las hojas y tallos de las plantas. La celulosa/lignocelulosa tiene poco o ningún valor en los alimentos de los seres humanos. Por lo tanto, los biocombustibles avanzados ofrecen la oportunidad de tomar estos materiales relativamente de bajo valor y utilizarlos en la producción de productos energéticos de alto valor<sup>[6,7]</sup>.

### 1.1.2. Usos potenciales de la biomasa

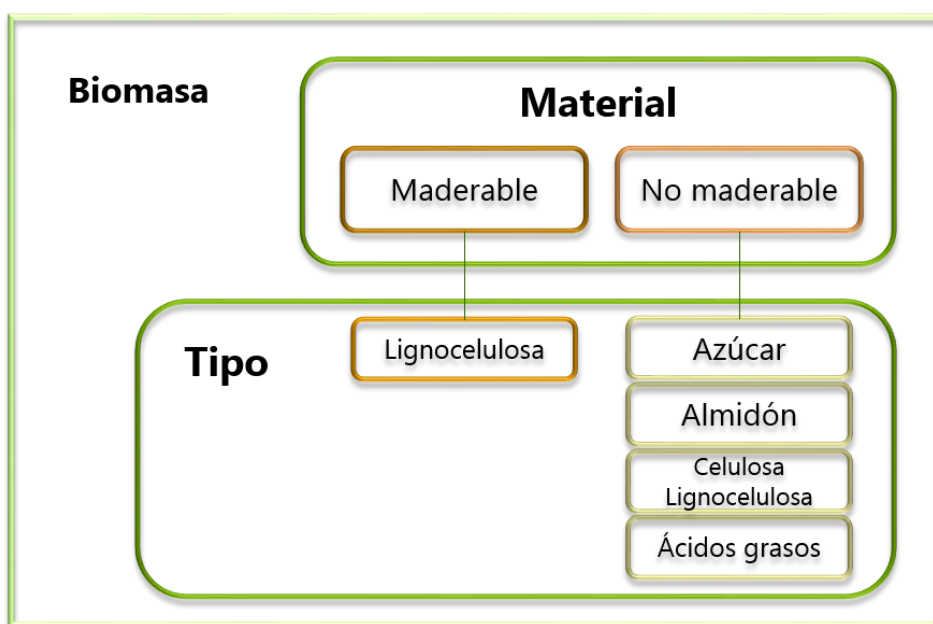
La mayor parte de la biomasa utilizada como materia prima para la bioenergía proviene de tres fuentes: forestal, agricultura y residuos (Figura 1.2). Además, en los últimos años las algas están ganando terreno como

---

[6] J.H. Clark, V. Budarin, F.E.I. Deswarte, J.J.E. Hardy, F.M. Kerton, A.J. Hunt, et al., Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future, *Green Chem.* 8 (2006) 853.

[7] C.L. Williams, A. Dahiya, P. Porter, Chapter 1 - Introduction to bioenergy, in: *Bioenergy*, Academic Press, Boston, 2015: pp. 5-36.

una importante fuente emergente de materia prima bioenergética. La conservación de tierras agroforestales y no forestales, tales como pastizales y sabanas, también supone una fuente potencial de materia prima bioenergética. Los bosques proporcionan materiales leñosos; la agricultura y los residuos pueden proporcionar tanto biomasa leñosa como no leñosa. Cada una de estas fuentes tiene limitaciones de disponibilidad y calidad, así como cuestiones de accesibilidad. Así mismo, estas fuentes suelen tener usos que compiten por su biomasa, lo que puede afectar el precio y la disponibilidad <sup>[7,8]</sup>.

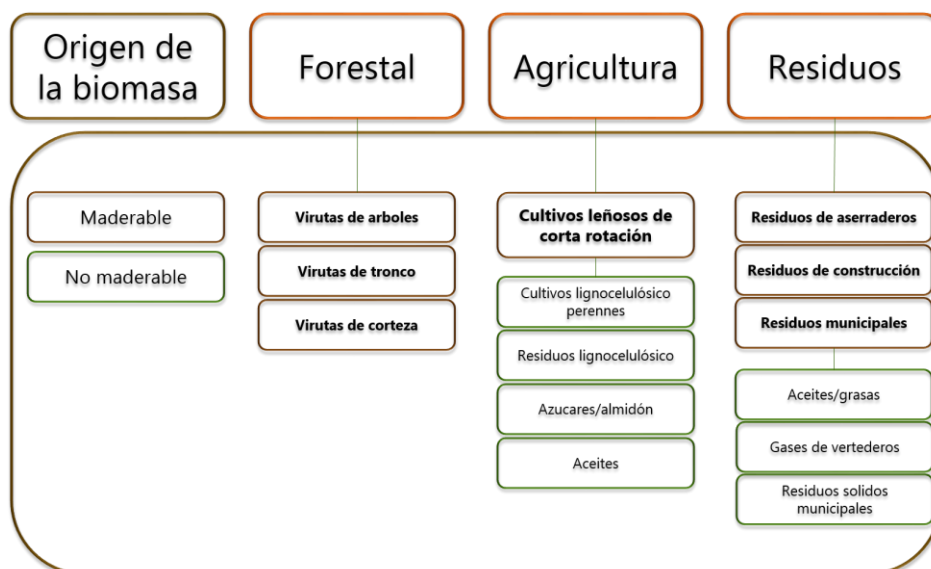


**Figura 1.1.** Tipos de biomosas derivadas de plantas maderables y no maderables.

[7] C.L. Williams, A. Dahiya, P. Porter, Chapter 1 - Introduction to bioenergy, in: Bioenergy, Academic Press, Boston, 2015: pp. 5-36.

[8] A.S. Suntana, K.A. Vogt, E.C. Turnblom, R. Upadhye, Bio-methanol potential in Indonesia: Forest biomass as a source of bio-energy that reduces carbon emissions, Appl. Energy. 86, Supplement 1 (2009) S215.





**Figura 1.2.** Origen de la biomasa (Adaptado de Williams et al.<sup>[7]</sup>).

### 1.1.2.1. Biomasa de origen forestal

La biomasa leñosa de origen forestal es la fuente original de la bioenergía<sup>[9]</sup>. Esta sigue siendo la fuente más importante como combustible para cocinar y como calefacción de espacios en todo el mundo, especialmente en las zonas rurales<sup>[10]</sup>. Pocos bosques de rotación extendida (ciclos de crecimiento y cosecha que duran décadas), ya sean públicos o privados, son administrados específicamente para proveer biomasa para bioenergía<sup>[11]</sup>. En cambio, la biomasa para bioenergía es típicamente un co-producto de las actividades de manejo forestal (por ejemplo, eliminación de combustibles peligrosos) o actividades comerciales que suponen un alto valor de los materiales como la madera comercializable<sup>[7]</sup>.

[9] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, Prog. Energy Combust. Sci. 30 (2004) 219.

[10] P. Cooke, G. Köhlin, W.F. Hyde, Fuelwood, forests and community management – evidence from household studies, Environ. Dev. Econ. 13 (2008) 103.

[11] F. Hedenus, C. Azar, Bioenergy plantations or long-term carbon sinks? – A model based analysis, Biomass Bioenergy. (2009) 1693.

[7] C.L. Williams, A. Dahiya, P. Porter, Chapter 1 - Introduction to bioenergy, in: Bioenergy, Academic Press, Boston, 2015: pp. 5-36.

En general, solo la madera que no es comercializable como madera o pulpa se utiliza en la producción de bioenergía. Hay dos formas principales de madera de baja calidad que se retira de las explotaciones forestales para uso como bioenergía: la corteza y las virutas de madera. La corteza se suele quemar en los hornos de las fábricas, o se emplea en mercados de mayor valor, tales como jardinería<sup>[7]</sup>. Aunque la corteza tiene alta densidad energética (mayor que las astillas de madera), tiene un alto contenido de sílice y potasio, lo que afecta su calidad como materia prima<sup>[12]</sup>. Las astillas de madera, sin embargo, se pueden utilizar directamente como un combustible sólido (por combustión) o pueden ser refinadas y densificadas en gránulos. Hay tres tipos principales de astillas de madera: virutas de árbol, virutas de tronco y virutas de corteza (Figura 1.2).

### **1.1.2.2. Biomasa de origen agrícola**

La agricultura es una fuente de azúcares, almidones, lípidos, materiales celulósicos no leñosos y leñosos (es decir, biomasa lignocelulósica, Figura 1.2). La biomasa basada en la agricultura proviene de cultivos específicos para la producción de bioenergía, así como los residuos agrícolas. Los residuos agrícolas son materiales no comestibles y celulósicos que quedan después de la cosecha de los cultivos. Los cultivos bioenergéticos incluyen plantas anuales cultivadas por sus azúcares, almidones o aceites, y las plantas no comestibles herbáceas perennes cultivadas por su celulosa. Los residuos agrícolas incluyen hojas y tallos de la planta. Así mismo, existen cultivos anuales como el maíz, que son dedicados a cultivos bioenergéticos, tanto por sus granos como por los residuos provenientes del cultivo<sup>[7]</sup>.

---

[12] P. Lehtikangas, Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark, *Biomass Bioenergy*. 20 (2001) 351.

[7] C.L. Williams, A. Dahiya, P. Porter, Chapter 1 - Introduction to bioenergy, in: *Bioenergy*, Academic Press, Boston, 2015: pp. 5-36.

La mayoría del bioetanol de primera generación en el mundo se produce con materias primas derivados de cultivos alimentarios anuales. La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y el maíz son las fuentes de materias primas para el bioetanol de primera generación. Sin embargo, el bioetanol también se produce a partir de cultivos cereales como la remolacha azucarera (*Beta vulgaris*), las patatas (*Solanum tuberosum*), el sorgo (*Sorghum bicolor*), y la yuca (*Manihotesculenta*). La caña de azúcar es la materia prima en Brasil, y el grano de maíz en Estados Unidos, estas dos fuentes suponen aproximadamente el 62% del bioetanol en el mundo<sup>[7,13]</sup>.

Las fuentes primarias agrícolas de lípidos para el biodiesel de primera generación provienen de cultivos anuales de soja, palma y colza. La soja es la fuente principal de materia prima en Estados Unidos, Europa, Brasil y Argentina, siendo éstos los líderes mundiales en la producción de biodiesel<sup>[14]</sup>. La palma, una planta tropical, es la fuente principal de materia prima en el sudeste de Asia (Malasia e Indonesia), mientras que la colza se cultiva en Europa, Canadá, Estados Unidos, Australia, China e India<sup>[7,15]</sup>. Las oleaginosas no comestibles están siendo evaluadas como potencial interés comercial en la producción de biodiesel de segunda generación, incluyendo el ricino (*Ricinuscommunis*) y camelina (*Camelina sativa*)<sup>[16]</sup>.

Los cultivos perennes son la principal fuente de biomasa lignocelulósica para biocombustibles de segunda generación. Han recibido una considerable atención porque no son cultivos para alimentos y proporcionan un rendimiento potencial a largo plazo, además de beneficios ambientales que no son alcanzados normalmente en la

---

[13] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass Bioenergy*. 26 (2004) 361.

[14] J.C. Bergmann, D.D. Tupinambá, O.Y.A. Costa, J.R.M. Almeida, C.C. Barreto, B.F. Quirino, Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 411.

[15] F. Rosillo-Calle, L. Pelkmans, A. Walter, A global overview of vegetable oils, with Reference to Biodiesel, IEA Bioenergy Task Force 40 International Energy Agency, Paris, France, 2009.

[16] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2070.

agricultura de cultivos anuales<sup>[17-19]</sup>. Estos beneficios ambientales potenciales incluyen protección de los hábitats de vida silvestre, prevención de la erosión del suelo y mejora de la calidad del agua<sup>[20]</sup>. Los cultivos perennes son plantas herbáceas y plantas leñosas que viven durante más de un periodo de crecimiento y por tanto no tienen que ser plantados cada año. Los pastos perennes en particular, son de un valor considerable en biocombustibles avanzados debido a su crecimiento rápido como el caso de álamos híbridos (*Populus*spp.) y sauces (*Salix*spp.).

Los residuos de cultivos (materiales que quedan en los campos después que han sido cosechados) también son una fuente importante de materias primas celulósicas. Por ejemplo, los tallos, hojas y sobras del maíz después de la cosecha del grano, se pueden utilizar en la producción de etanol celulósico. Su uso potencial limita los impactos de los biocombustibles en la seguridad alimentaria<sup>[13]</sup>. Los residuos de biomasa global se han estimado en 3.8 billones de Tn año<sup>-1</sup><sup>[21]</sup>, sin embargo, la disponibilidad de residuos difiere según la ubicación (región, país y dentro de los países) debido a variaciones de clima y suelo, que afectan a la idoneidad de crecimiento de los cultivos particulares. Por ejemplo, la paja de arroz se encuentra más fácilmente en Asia, mientras que los residuos de maíz están disponibles en Estados Unidos, México y Europa<sup>[13]</sup>. El uso de residuos agrícolas deber ser cuidadosamente planificado y gestionado por

---

[17] R.P. Anex, L.R. Lynd, M.S. Laser, A.H. Heggenstaller, M. Liebman, Potential for enhanced nutrient cycling through coupling of agricultural and bioenergy systems, *Crop Sci.* 47 (2007) 1327.

[18] D.J. Parrish, J.H. Fike, The biology and agronomy of switchgrass for biofuels, *Crit. Rev. Plant Sci.* 24 (2005) 423.

[19] M.A. Sanderson, P.R. Adler, Perennial forages as second generation bioenergy crops, *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 768.

[20] J.D. Glover, S.W. Culman, S.T. DuPont, W. Broussard, L. Young, M. E. Mangan, et al., Harvested perennial grasslands provide ecological benchmarks for agricultural sustainability, *Agric. Ecosyst. Environ.* 137 (2010) 3.

[13] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass Bioenergy.* 26 (2004) 361.

[21] R. Lal, World crop residues production and implications of its use as a biofuel, *Environ. Int.* 31 (2005) 575

su importante papel en el control de la erosión y mantenimiento de la calidad del suelo y su uso como forraje<sup>[7]</sup>.

### **1.1.2.3. Biomasa de origen residual**

Los residuos de biomasa están formados por materiales orgánicos sobrantes de procesos industriales, líquidos agrícolas y residuos sólidos (por ejemplo estiércol), residuos sólidos municipales y residuos de construcción (Figura 1.2). Muchos procesos industriales y operaciones de fabricación producen residuos, desperdicios o co-productos que pueden utilizarse potencialmente para la bioenergía. Las principales fuentes de residuos no leñosas incluyen los residuos de papel, restos líquidos de la producción del papel (es decir, el licor negro), y la fabricación textil. Las fuentes de materiales de desecho leñoso incluyen subproductos de aserraderos como serrín y virutas, los puntos de corte en la fabricación de muebles y productos de madera compuesta que contienen resinas y adhesivos. Las tecnologías de conversión para estos desechos son potencialmente los mismos que para la madera virgen<sup>[22]</sup>.

Los residuos agrícolas incluyen subproductos de procesos industriales y estiércol de ganado. Los procesos industriales, tales como procesamiento de animales, molienda de granos, producción de almidón y la producción de azúcar generan subproductos que pueden ser utilizados como materias primas bioenergéticas. El bagazo, el material fibroso sobrante del proceso de aplastamiento de la caña de azúcar y sorgo en la producción de azúcar se utilizan como fuente de combustible para calefacción en los procesos de producción de azúcar<sup>[23]</sup>.

---

[7] C.L. Williams, A. Dahiya, P. Porter, Chapter 1 - Introduction to bioenergy, in: Bioenergy, Academic Press, Boston, 2015: pp5-36.

[22] B. Antizar-Ladislao, J.L. Turrion-Gomez, Second-generation biofuels and local bioenergy systems, Biofuels Bioprod. Biorefining. 2 (2008) 455.

[23] T. Botha, H. von Blottnitz, A comparison of the environmental benefits of bagasse-derived electricity and fuel ethanol on a life-cycle basis, Energy Policy. 34 (2006) 2654.

Los residuos sólidos urbanos son una de las principales fuentes de biomasa residual, en el cual predomina la basura doméstica. Incluyen residuos biodegradables, tales como residuos de alimentos y envasado de alimentos. La mayoría de los residuos sólidos urbanos se incineran para producir electricidad. La fracción que no se incinera se puede convertir en gas de síntesis mediante gasificación. Los residuos de construcción consisten en madera, plástico y desechos de metal. Aunque el plástico pueden ser usado en procesos como la combustión para la producción de energía, solo los residuos leñosos son materia prima para la bioenergía<sup>[22]</sup>.

#### **1.1.2.4. Biomasa de origen agroforestal**

Los cultivos agroforestales son la integración intencional de cultivos no alimentarios perennes con cultivos alimenticios. Alternativamente, cultivos de rápido crecimiento de tipo leñoso de manejo intensivo pueden ser sembrados en monocultivos como parte de una empresa agrícola diversa<sup>[24]</sup>. Independientemente del sistema de producción, los cultivos agroforestales son una fuente emergente de materia prima lignocelulósica para los biocombustibles de segunda generación. Los cultivos leñosos de corta rotación en general crecen hasta tamaño comercial en menos de 15 años y dependiendo de la especie y el manejo este tiempo puede ser como poco 3 años<sup>[25]</sup>. A nivel mundial, las especies de eucalipto son las más ampliamente plantadas, mientras que otras maderas duras predominan en las regiones templadas como álamos híbridos, sauces y arces. Una fuente potencialmente importante de biomasa entera para biorefinerías es la *Jatropha* (*Jatropha curcas*), árbol aceitoso que se puede cultivar en sistemas agroforestales<sup>[26]</sup>.

---

[22] B. Antizar-Ladislao, J.L. Turrion-Gomez, Second-generation biofuels and local bioenergy systems, *Biofuels Bioprod. Biorefining*. 2 (2008) 455

[24] D.I. Dickmann, Silviculture and biology of short-rotation woody crops in temperate regions: Then and now, *Biomass Bioenergy*. 30 (2006) 696.

[25] T.A. Volk, T. Verwijst, P.J. Tharakan, L.P. Abrahamson, E.H. White, Growing fuel: a sustainability assessment of willow biomass crops, *Front. Ecol. Environ*. 2 (2004) 411–418.

[26] W.M.J. Achten, E. Mathijs, L. Verchot, V.P. Singh, R. Aerts, B. Muys, *Jatropha* biodiesel fueling sustainability?, *Biofuels Bioprod. Biorefining*. 1 (2007) 283.

### **1.1.3. Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica**

Desde el punto de vista químico, la biomasa es un material compuesto, constituido por una mezcla de hemicelulosa, celulosa, lignina y extractos, con una proporción y estructura química dependiente de la especie<sup>[27]</sup>. Es una de las mayores fuentes de energía hoy en día, contribuyendo aproximadamente con el 14% del consumo mundial en comparación al 12% de carbón y 15% de gases<sup>[1,28]</sup>. Ofrece beneficios ambientales, como la fácil disponibilidad de materia prima incluyendo los residuos de agricultura, forestales y desechos. Cada vez hay más interés en el desarrollo eficiente de las tecnologías de conversión térmica de biomasa a nivel mundial con el fin de combatir el calentamiento global y proveer soluciones para la actual crisis energética<sup>[1,28]</sup>.

#### **1.1.3.1. Composición lignocelulósica**

Las plantas utilizan la energía solar para combinar el dióxido de carbono y el agua, formando un bloque de azúcar  $(\text{CH}_2\text{O})_p$  produciendo oxígeno como se muestra en la ecuación (1.1). El azúcar se almacena en una forma polimérica tal como celulosa, almidón, y/o hemicelulosa. La mayor parte de la biomasa está formada por aproximadamente 75% de azúcares poliméricos<sup>[4,29]</sup>.

---

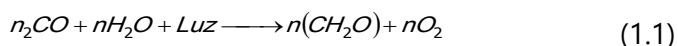
[27] C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Prog. Energy Combust. Sci. 34 (2008) 47.

[1] Y.F. Huang, W.H. Kuan, P.T. Chiueh, S.L. Lo, A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis, Bioresour. Technol. 102 (2011) 9241.

[28] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang, Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, Fuel. 88 (2009) 1024.

[4] P. Basu, Chapter 3 - Biomass characteristics, in: Biomass Gasif. Pyrolysis Torrefaction, 2nd ed., Academic Press, Boston, 2013: pp. 47-86.

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: Res. Approaches Sustain. Biomass Syst., Academic Press, Boston, 2014: pp. 181.



El primer paso para la producción de biocombustibles es la obtención de materia prima barata y abundante disponible de las siguientes fuentes: materiales de desecho (desperdicios de la agricultura, residuos de cultivos, residuos de madera y residuos urbanos), productos forestales (madera, residuos de tala, árboles, arbustos), cultivos energéticos (cultivos de almidón como el maíz, trigo, cebada, caña de azúcar, gramíneas, cultivos leñosos, aceites vegetales, plantas de hidrocarburos), o la biomasa acuática (algas, malezas y jacinto de agua) <sup>[29]</sup>.

La Tabla 1.1 muestra la velocidad de crecimiento o productividad, el poder calorífico inferior, la producción total de energía, y la composición química de diferentes tipos de biomásas <sup>[30]</sup>. La velocidad de crecimiento de las plantas varía en un rango típico de 6 a 90 Tn ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> que equivale entre 19 a 280 barriles de petróleo por habitante y año <sup>[31]</sup>. Las plantas habitualmente capturan entre 0.1-1.0% de la energía solar, siendo este porcentaje de captación de energía solar proporcional a la tasa de crecimiento de la planta. Las entradas de energía mostradas en la Tabla 1.1 incluyen la energía necesaria para hacer abono, así como la energía necesaria para transportar el cultivo cosechado. La velocidad y requerimientos de energía para el crecimiento de la planta dependen de la especie plantada. El desarrollo de especies de plantas más eficientes con tasas de crecimiento más rápido y que requieren menos consumo de energía dependerá de los progresos en el fitomejoramiento, la biotecnología y la ingeniería genética <sup>[29]</sup>.

---

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: Res. Approaches Sustain. Biomass Syst., Academic Press, Boston, 2014: pp. 181

[30] G.P. Towler, A.R. Oroskar, S.E. Smith, Development of a sustainable liquid fuels infrastructure based on biomass, Environ. Prog. 23 (2004) 334.

[31] D.L. Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, San Diego, 1998.



**Tabla 1.1.** Composición química, contenido de energía y rendimientos de varias especies de biomásas.

Componente de la biomasa	Grano de maíz	Rastrojo de maíz	Hierba	Caña de azúcar	Sorgo dulce	Eucalipto	Pino
Productividad (Tn seco ha <sup>-1</sup> año <sup>-1</sup> )	7	13-24	8-20	73-87	43.8	40.0	11.6
Valor calorífico inferior (MJ kg <sup>-1</sup> seco)	17	17.5	17	16.8	17.3	18.1	18.6
Gasto energético (MJ ha <sup>-1</sup> año <sup>-1</sup> )	1.35	1.20		0.346	2.82	5.57	7.43
Contenido de energía (MJ ha <sup>-1</sup> año <sup>-1</sup> )	120	40-70	134-340	1230-1460	760	720	210
Componentes representativos							
(% p/p seco)							
Celulosa	3	36	40-45	22	35	48	46-50
Hemicelulosa	6	23	31-35	15	17	14	19-22
Extraíbles (almidón y terpenos)	72	6	0	43	23	2	3
Lignina	2	17	6-12	11	17	29	21-29
Ácido urónico			0	0	1	4	3
Proteínas	10		5-11				
Cenizas		10	5-6	9	5	1	0.3

Adaptada de Qian et al. [29], Towler et al. [30], Klass [31], Lynd et al. [32], Osullivan [33].

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: Res. Approaches Sustain. Biomass Syst., Academic Press, Boston, 2014: pp. 181-204.

[30] G.P. Towler, A.R. Oroskar, S.E. Smith, Development of a sustainable liquid fuels infrastructure based on biomass, Environ. Prog. 23 (2004) 334.

[31] D.L. Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press, San Diego, 1998.

[32] L.R. Lynd, C.E. Wyman, T.U. Germgross, biocommodity engineering, Biotechnol. Prog. 15 (1999) 777.

[33] A.C. O'sullivan, Cellulose: the structure slowly unravels, Cellulose. 4 (1997) 173.

Aunque la fotosíntesis tiene mucho menor eficiencia energética de luz solar a química que la energía fotovoltaica, esta es considerada como “la célula solar natural” que capta radiación solar de baja densidad energética de grandes áreas, fija el CO<sub>2</sub> y genera un portador de energía química (es decir, la biomasa) a prácticamente coste cero. En promedio, la productividad primaria neta de la biomasa terrestre equivale a solo el 0.3% de la densidad de energía media de la luz del sol. Con las mejoras en las características de las plantas mediante el uso de biotecnología y las tecnologías modernas de cultivo, un aumento del 10% en la eficiencia de la fotosíntesis global para las plantas terrestres supondría asimilar más de 8.8 millones de toneladas de carbono de la atmósfera (sin tener en cuenta la re-emisión del carbono), que es igual a la emisión mundial total neta de carbono<sup>[29]</sup>.

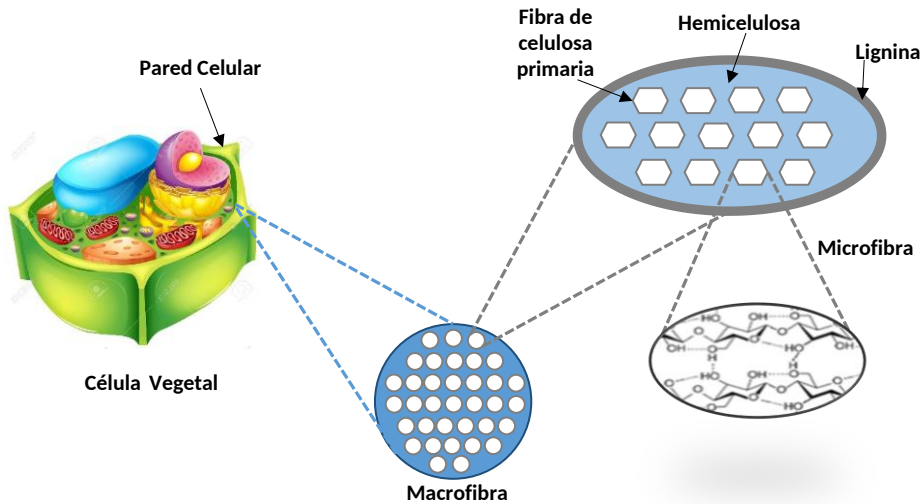
### **1.1.3.2. Celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa**

El mayor componente de las paredes celulares de las plantas son la celulosa, hemicelulosa y lignina, que juntos forma un estructura rígida y compleja (Figura 1.3). Las paredes de las plantas de las diferentes especies varían considerablemente en propiedades y apariencia. La estructura complicada de la biomasa lignocelulósica contribuye a su resistencia biológica y degradación química. Así, en la naturaleza la biodegradación natural de la biomasa lignocelulósica es lenta debido a que requiere acciones colectivas de muchas enzimas hidrolíticas, incluyendo celulasas (endoglucanasa, celobiohidrolasa y betaglucosidasa), hemicelulasas, y enzimas que degradan lignina. Las principales causas por las que la biomasa lignocelulósica sea recalcitrante a la hidrólisis enzimática de la celulosa son: (i) baja accesibilidad de fibras micro cristalinas de celulosa, lo que reduce significativamente la eficiencia de la degradación de la celulosa, y (ii) la presencia de lignina (principalmente) y hemicelulosa en la superficie

---

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: Res. Approaches Sustain. Biomass Syst., Academic Press, Boston, 2014: pp. 181–204.

de la celulosa, que impide el acceso a la celulosa del sustrato de manera eficiente [29,34,35].



**Figura 1.3.** Estructura esquemática de una biomasa lignocelulósica que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina.

- **Celulosa**

La celulosa (Figura 1.4) es el polímero más abundante a nivel mundial con una producción anual natural estimada de  $1.5 \cdot 10^{12}$  Tn y considerada como una fuente casi inagotable de materia prima [36–38]. La celulosa es un

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: Res. Approaches Sustain. Biomass Syst., Academic Press, Boston, 2014: pp. 181–204.

[34] K.C. Badgujar, B.M. Bhanage, Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges, Bioresour. Technol. 178 (2015) 2.

[35] T. Swasdisevi, W. Tanthapanichakoon, T. Charinpanitkul, T. Kawaguchi, T. Tanaka, Y. Tsuji, Investigation of Fluid and Coarse-Particle Dynamics in a Two-Dimensional Spouted Bed, Chem. Eng. Technol. 27 (2004) 971.

[36] Y. Cao, J. Wu, J. Zhang, H. Li, Y. Zhang, J. He, Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization, Chem. Eng. J. 147 (2009) 13.

[37] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angew. Chem. Int. Ed Engl. 44 (2005) 3358.

biopolímero lineal de anhidroglucopiranososa conectado por enlaces  $\beta$ -(1,4)-glicosídico (Figura 1.4). El acoplamiento de cadenas de celulosa adyacentes por enlaces ordenados de hidrógeno y fuerzas de van der Waals conduce a una alineación paralela y una estructura cristalina, resultando en baja accesibilidad a las enzimas. A diferencia del almidón, la celulosa es un material cristalino con una conformación doble plana helicoidal extendida<sup>[34,36,38]</sup>. Los enlaces de hidrógeno mantienen y refuerzan la conformación lineal plana de la cadena. La parte superior e inferior de las cadenas de celulosa son completamente hidrófobas. Los lados de las cadenas de celulosa son hidrófilas y susceptibles de formar enlaces de hidrógeno debido a que todos los átomos de hidrógeno alifáticos están en posiciones axiales, mientras que los grupos hidroxilos polares están en posiciones ecuatoriales. El grado de polimerización de la celulosa es aproximadamente 10.000 unidades de monómero de glucopiranososa en madera y hasta 15.000 unidades de monómero de glucopiranososa en algodón. La hidrólisis acida parcial descompone la celulosa en celobiosa (dímero de glucosa), celotriosa (trimero de glucosa), celotetrosa (tetramero de glucosa), y en última instancia en glucosa cuando la hidrólisis ácida es completa<sup>[4,29]</sup>. La celulosa de los diferentes tipos de biomasa es químicamente indistinguible excepto por su grado de polimerización, que puede variar de 500 a 150.000 unidades, dependiendo del tipo de biomasa. A diferencia de la celulosa, la composición de hemicelulosa y lignina es heterogénea y puede variar considerablemente incluso dentro de una especie de biomasa.

---

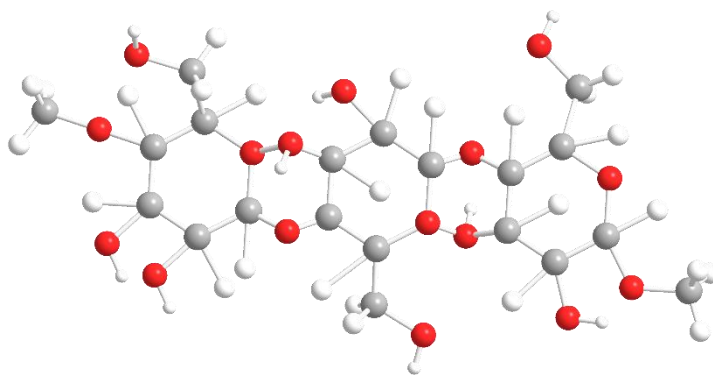
[38] C.-F. Liu, R.-C. Sun, Chapter 5 - Cellulose, in: R.-C. Sun (Ed.), *Cereal Straw Resour. Sustain. Biomater. Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 2010: pp. 131–167.

[34] K.C. Badgajar, B.M. Bhanage, Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 2.

[36] Y. Cao, J. Wu, J. Zhang, H. Li, Y. Zhang, J. He, Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization, *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 13.

[4] Basu, Chapter 3 - Biomass characteristics, in: *Biomass Gasif. Pyrolysis Torrefaction*, 2nd ed., Academic Press, Boston, 2013: pp. 47-86.

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: *Res. Approaches Sustain. Biomass Syst.*, Academic Press, Boston, 2014: pp. 181–204.



**Figura 1.4.** Estructura molecular de la celulosa.

- **Hemicelulosa**

La hemicelulosa (Figura 1.5) es un polímero heterogéneo que representa, en general, entre el 15 y 35% de la biomasa de las plantas y que puede contener pentosa ( $\beta$ -D-xilosa,  $\alpha$ -L-arabinosa), hexosas ( $\beta$ -D-manosa,  $\beta$ -D-glucosa,  $\alpha$ -D-galactosa) y/o ácido urónico (ácidos  $\alpha$ -D-glucorónico,  $\alpha$ -D-4-O-metilgalactónico y  $\alpha$ -D-galacturónico) (Figura 1.5) <sup>[39,40]</sup>. Otros azúcares como son  $\alpha$ -L-ramnosa y  $\alpha$ -L-fucosa se pueden también presentar en pequeñas cantidades y los grupos hidroxilo de los azúcares pueden ser parcialmente sustituidos por grupos acetilo. Homopolímeros de xilosa, también llamados homoxilanos solo se producen en las algas marinas (algas verdes y rojas). Los componentes más importantes de la hemicelulosa son xilanos y glucomananos, siendo los xilanos los más abundantes. Los xilanos son los principales componentes de las paredes secundarias de las células constituyendo entre un 20 y 30% de la biomasa de las maderas duras y plantas herbáceas. En algunos tejidos de pastos y cereales los xilanos puede alcanzar hasta 50% <sup>[29,41]</sup>. Los xilanos están

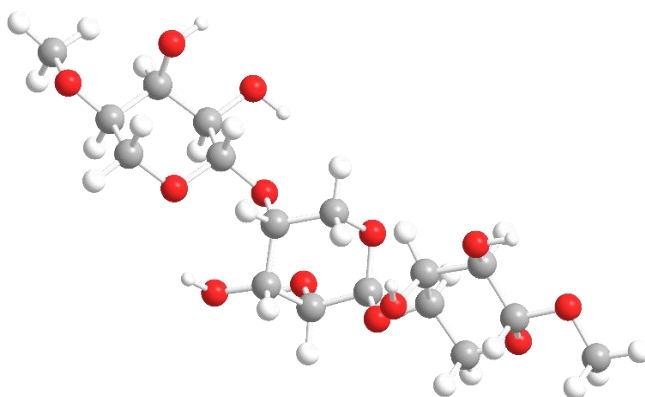
---

[39] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4775.

[40] C. Sawatdeenarunat, K.C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, S.K. Khanal, Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 178.

[29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and saccharification of lignocellulosic biomass, in: *Res. Approaches Sustain. Biomass Syst.*, Academic Press, Boston, 2014: pp. 181–204.

generalmente disponibles en grandes cantidades como subproductos forestales, agricultura, agroindustria, industria de la pulpa y el papel y madera. Las hemicelulosas de tipo Mannan como glucomananos y galactoglucomananos son los mayores componentes de las paredes secundarias de maderas blandas, mientras que en las maderas duras se presentan en menores cantidades<sup>[4,39]</sup>.



**Figura 1.5.** Estructura molecular de una hemicelulosa típica, xilano.

- **Lignina**

La lignina (Figura 1.6) representa casi el 30% del carbono orgánico terrestre y proporciona la rigidez y el marco estructural a las plantas. Como polímero natural, existe en todas las plantas terrestres, aunque algunos organismos acuáticos pueden contener lignina o componentes de lignina<sup>[42-44]</sup>. Es aceptado que la lignina es un polímero fenólico derivado

---

[41] C.F. Delwiche, L.E. Graham, N. Thomson, Lignin-like compounds and sporopollenin coleochaete, an algal model for land plant ancestry, *Science*. 245 (1989) 399.

[4] P. Basu, Chapter 3 - Biomass characteristics, in: *Biomass Gasif. Pyrolysis Torrefaction*, 2nd ed., Academic Press, Boston, 2013: pp. 47-86.

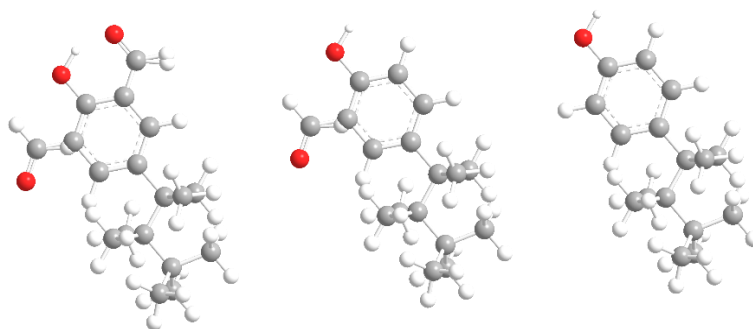
[39] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4775.

[42] C.F. Delwiche, L.E. Graham, N. Thomson, Lignin-like compounds and sporopollenin coleochaete, an algal model for land plant ancestry, *Science*. 245 (1989) 399.

[43] F. Lu, J. Ralph, Chapter 6 - Lignin, in: R.-C. Sun (Ed.), *Cereal Straw Resour. Sustain. Biomater. Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 2010: pp. 169-207.

[44] P.T. Martone, J.M. Estevez, F. Lu, K. Ruel, M.W. Denny, C. Somerville, et al., Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture, *Curr. Biol. CB*. 19 (2009) 169.

principalmente de tres alcoholes o monolignoles: hidrocinnamilo, esto es, alcohol p-cumarilo, alcohol coniferilo y alcohol sinapílico (Figura 1.6). Las moléculas de lignina, comenzando con la dimerización de dos radicales monolignol, crecen a través del acoplamiento cruzado entre un radical monolignol y los radicales lignololigomérico o dimérico formado previamente<sup>[4,45,46]</sup>. Aunque la lignina ha sido estudiada durante más de un siglo y se ha progresado en la biosíntesis de monolignoles y en la elucidación estructural de ligninas, aún existen controversias o debates en términos de regularidad estructural de la lignina y el proceso de lignificación<sup>[46-48]</sup>. La estructura y composición química de la lignina se determina por el tipo y edad de la planta de la cual se aísla<sup>[49-52]</sup>. En la Figura 1.7 se presenta la estructura general de la biomasa lignocelulósica (hemicelulosa, celulosa y lignina).



**Figura 1.6.** Algunas unidades estructurales de la lignina.

[4] P. Basu, Chapter 3 - Biomass characteristics, in: Biomass Gasif. Pyrolysis Torrefaction, 2nd ed., Academic Press, Boston, 2013: pp. 47-86.

[45] T. Higuchi, Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation, Wood Sci. Technol. 24 (1990) 23.

[46] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, Lignin biosynthesis and structure, Plant Physiol. 153 (2010) 895.

[47] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, Lignin biosynthesis, Annu. Rev. Plant Biol. 54 (2003) 519.

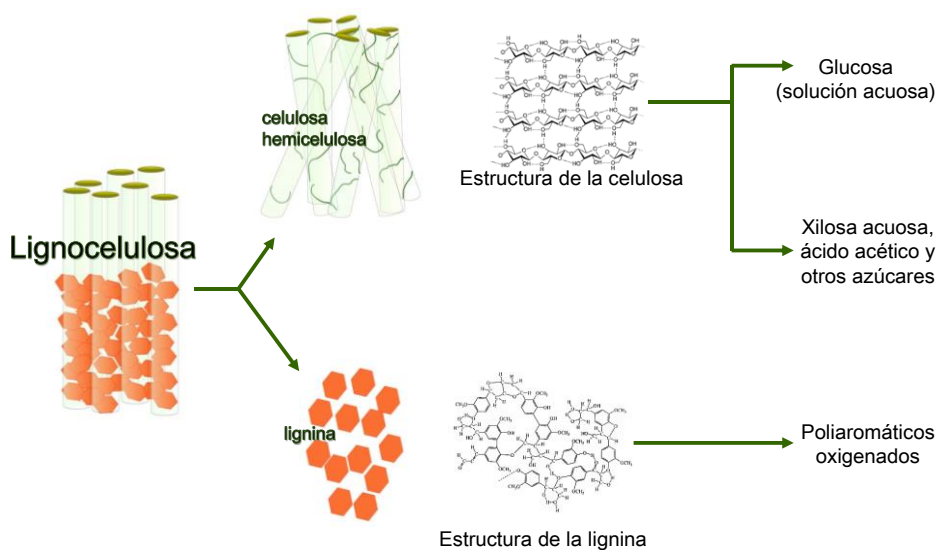
[48] R.R. Sederoff, J.J. MacKay, J. Ralph, R.D. Hatfield, Unexpected variation in lignin, Curr. Opin. Plant Biol. 2 (1999) 145.

[49] L. Appels, R. Dewil, Biomass valorization to energy and value added chemicals: The future of chemical industry, Resour. Conserv. Recycl. 59 (2012) 1.

[50] L. Catoire, M. Yahyaoui, A. Osmont, I. Gökalp, M. Brothier, H. Lorcet, et al., Thermochemistry of compounds formed during fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, Energy Fuels. 22 (2008) 4265.

[51] A.F. Kirkels, Discursive shifts in energy from biomass: A 30 year European overview, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 4105.

[52] A. Demirbas, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 71 (2004) 803.



**Figura 1.7.** Estructura general de la biomasa.



## **1.2. Biorefinerías para la valorización de la biomasa**

La utilización de los recursos renovables, en particular de la caña de azúcar, data del año 6000 AC<sup>[53,54]</sup>. Sin embargo las primeras pruebas que constatan la producción de etanol por destilación se encontraron en China, en forma de residuos secos de 9.000 años de antigüedad. Así mismo, los antiguos egipcios utilizaban materias vegetales para producir alcohol por fermentación<sup>[53]</sup>.

Un análisis de la historia de las biorefinerías debe implicar varios aspectos como la sacarificación de la madera, la producción de azúcar, la síntesis de diversos productos de origen biológico (furfural, lípidos, ácido láctico y muchos otros), fuentes de energía y procesos integrados<sup>[53-55]</sup>. Los primeros avances de consideración en este campo tuvieron lugar a finales del siglo XIX y comienzos del siglo XX, especialmente en la industria de pulpa y papel, donde la madera es la principal materia prima y los desechos derivados el proceso dieron lugar a diversas soluciones para la explotación de componentes valiosos<sup>[56]</sup>. Así mismo, la industria alimentaria es un sector con un alto potencial de valorización y recuperación de residuos. Por otra parte, la legislación cada vez más restrictiva con respecto al medio ambiente requiere soluciones sostenibles para limitar la emisión de gases de efecto invernadero y el agotamiento los recursos naturales<sup>[53,54,56]</sup>.

La biorefinería incluye una serie de procesos unitarios para la obtención de productos desde las materias primas de origen biológico siguiendo diferentes rutas<sup>[57]</sup>. La Figura 1.8 muestra el esquema estructural

---

[53] A. Demirbas, *Biorefineries*, Springer London, London, 2010.

[54] B. Kamm, M. Kamm, P.R. Gruber, S. Kromus, *Biorefinery systems – An overview*, in: B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Ind. Process. Prod.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005: pp. 1–40.

[55] W. De Jong, G. Marcotullio, *Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments*, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) 1542.

[56] G. Rødsrud, M. Lersch, A. Sjöde, *History and future of world's most advanced biorefinery in operation*, *Biomass Bioenergy*. 46 (2012) 46.

[57] S. Xiu, B. Zhang, A. Shahbazi, *Biorefinery processes for biomass conversion to liquid fuel*, in: M.A. Dos Santos Bernardes (Ed.), *Biofuels Eng. Process Technol.*, InTech, 2011.

de los conceptos de biorefinería, que relaciona los tipos de procesos con los procesos unitarios y los productos primarios e intermedios, así como los productos secundarios <sup>[58]</sup>.

De esta manera, la integración de diferentes plataformas en la biorefinería debe ser capaz de generar sinergias encaminadas a optimizar el concepto de la ecología industrial. Una visión completa de las plataformas, productos, materias primas y procesos de conversión se muestra en la Figura 1.9 <sup>[55,59]</sup>.

Por otra parte, la eco eficiencia debe ser el concepto principal que rige el sistema completo, ya que los procesos para el tratamiento y conversión de la biomasa deben ser eficientes en términos de materiales y uso de energía, evitando los impactos y riesgos ambientales adversos <sup>[59,60]</sup>.

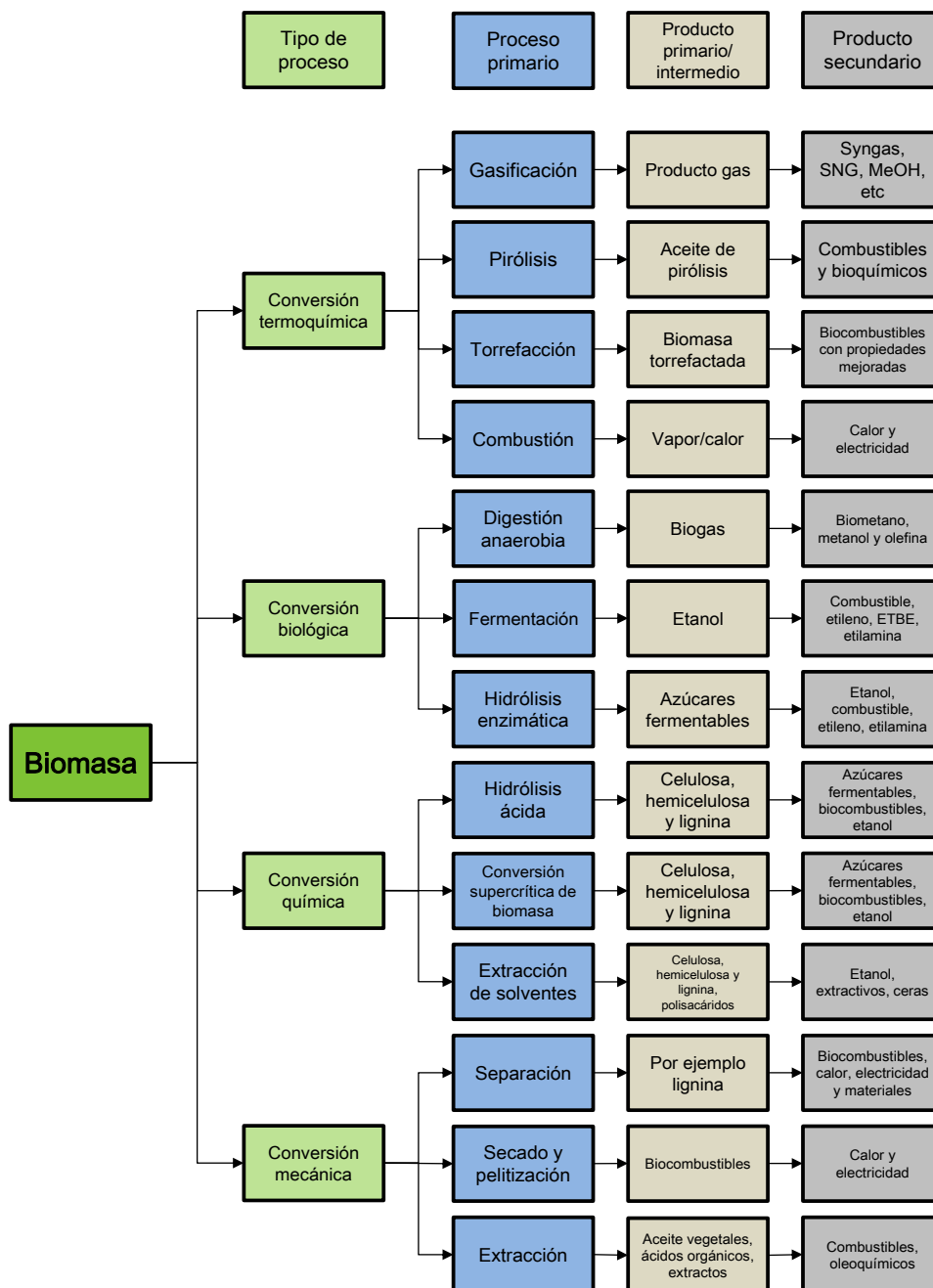
---

[58] R. Hackl, S. Harvey, Opportunities for process integrated biorefinery concepts in the chemical cluster in stenungsund, Chalmers University of Technology, 2010.

[55] W. De Jong, G. Marcotullio, Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments, Int. J. Chem. React. Eng. 8 (2010) 1542.

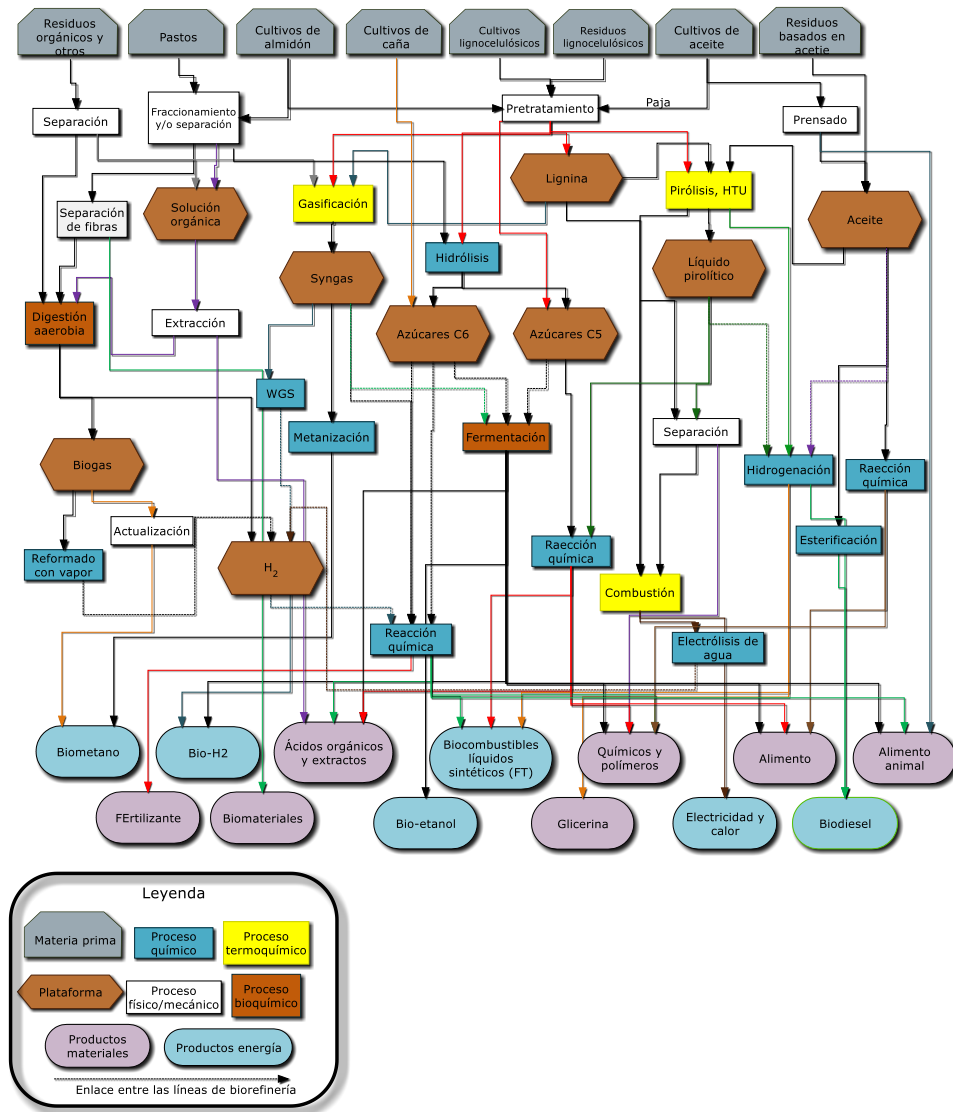
[59] M. Gavrilescu, Chapter 14 - Biorefinery systems: An overview, in: V.K. Gupta, M.G.T.P. Kubicek, J. Xu, S. Feng (Eds.), Bioenergy Res. Adv. Appl., Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 219-241.

[60] K. Wagemann, Biorefineries roadmap, DECHEMA, Society for Chemical Engineering and Biotechnology, Germany, 2012.



**Figura 1.8.** Estructura esquemática de los procesos de conversión de biomasa y productos potenciales [58].

[58] R. Hackl, S. Harvey, Opportunities for process integrated biorefinery concepts in the chemical cluster in stenungsund, Chalmers University of Technology, 2010.



**Figura 1.9.** Red completa de las plataformas, productos, materias primas y procesos de conversión <sup>[59,61]</sup>.

[59] M. Gavrilescu, Chapter 14 - Biorefinery systems: An overview, in: V.K. Gupta, M.G.T.P. Kubicek, J. Xu, S. Feng (Eds.), Bioenergy Res. Adv. Appl., Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 219-241.

[61] E. de Jong, Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass, IEA Bioenergy, United Kingdom, 2009.

### **1.3. Biorefinería ecoeficiente**

Las biorefinerías ofrecen grandes oportunidades de negocio<sup>[62]</sup>, debido a que se espera que el mercado global de biocombustibles aumente desde 80.000 MM\$ en 2011 a 185.000 MM\$ en 2021. Por otra parte, se estima que casi 136.000 MM de litros de biocombustibles se consumirán en 2020 en Estados Unidos, lo que requerirá más de 500 refinerías a escala comercial de etanol celulósico, con requisitos de capital de 168.000 MM\$<sup>[63]</sup>. Otras estimaciones muestran que los ingresos potenciales reales debido a la conversión de biomasa son de 80.000 MM\$ para los biocombustibles y 10.000-15.000 MM\$ para los productos químicos de base biológica, incluyendo los bioplásticos<sup>[62]</sup>.

Actualmente el reto está asociado a la producción de biocombustibles y productos químicos de base biológica de una manera ecoeficiente. Dado que los productos y subproductos son muy numerosos y diversos, se requiere un enfoque simple para la estimación de la economía de la producción y la viabilidad relativa de las diversas alternativas de producción y rutas. Así, Melin y Hurme<sup>[64]</sup> desarrollaron un algoritmo para encontrar la ruta de costes mínimos para la producción de un biocombustible o un producto químico a partir de diferentes materias primas. Otros estudios han estimado los costes de producción de biocombustibles a partir de la gasificación de maíz y procesos Fischer-Tropsch<sup>[53,59]</sup>. El objetivo fue comparar los costes de inversión de capital y los costes de producción para varios escenarios de biorefinería.

---

[62] WEF, The future of industrial biorefineries, world economic forum, Cologny/Geneva Switzerland, 2010.

[63] M. Solecki, A. Dougherty, B. Epstein, Advanced biofuel market report 2012, Environmental Entrepreneurs, San Francisco, California, 2012.

[64] K. Melin, M. Hurme, Lignocellulosic biorefinery economic evaluation, *Cellul. Chem. Technol.* 45 (2011) 443

[53] A. Demirbas, *Biorefineries*, Springer London, London, 2010.

[59] M. Gavrilescu, Chapter 14 - Biorefinery systems: An overview, in: V.K. Gupta, M.G.T.P. Kubicek, J. Xu, S. Feng (Eds.), *Bioenergy Res. Adv. Appl.*, Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 219-241.

Es conocido que la biomasa compuesta principalmente de hemicelulosa, celulosa y lignina, puede descomponerse a un intervalo de temperaturas entre 225-325, 305-375 y 250-500 °C, respectivamente<sup>[65,66]</sup>. De igual manera se ha determinado que la reactividad de la celulosa es muy superior a la de la lignina, lo que hace que a mayor cantidad de celulosa, se produzcan más volátiles<sup>[28,65]</sup>. Esto lleva a que cuanto mayor sea el contenido de lignina, mayor será la cantidad de char carbonoso o residuo producido, debido a que hay una menor degradación térmica.

El ambiente no puede secuestrar todo el carbón generado por los combustibles fósiles, produciéndose un aumento neto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y provocando así el calentamiento global. Debido a esto, los océanos han absorbido un tercio de toda la liberación de CO<sub>2</sub>, viéndose afectado el balance de CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>, llevando a una disminución del pH y originando una serie de impactos negativos como es la pérdida de flora y fauna de los ecosistemas marinos. Si estas emisiones continúan así, la acidificación de los océanos seguirá en aumento, con mayores consecuencias que el calentamiento global.

Por tanto, la necesidad de energía se debe cumplir de una manera más sostenible utilizando una variedad de tecnologías que produzcan menos impactos al ambiente. Esto es, los combustibles fósiles dan lugar a un balance de carbono positivo, por el contrario la biomasa da lugar a un balance de carbono neutro, debido a que se supone que liberan únicamente como mucho el CO<sub>2</sub> que ha sido capturado por el crecimiento de las plantas<sup>[28]</sup>. A pesar de los esfuerzos progresivos, la práctica demuestra que hay con frecuencia una considerable resistencia a la introducción de muchas de esas tecnologías<sup>[67,68]</sup>.

---

[65] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, et al., Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass Bioenergy*. 35 (2011) 298.

[66] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 91 (2011) 1.

[28] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang, Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel*. 88 (2009) 1024.

[67] T. Abbasi, S.A. Abbasi, Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, *Renew. Sustain. Energy Rev*. 14 (2010) 919.

Actualmente se viene promoviendo a nivel mundial el desarrollo de procesos integrados que valorizan la totalidad de la biomasa, buscando que no se produzcan residuos; un proceso típico es la extracción de productos químicos útiles, con un alto valor añadido, a partir de material vegetal, algas, residuos de frutas, etc. Los residuos resultantes después del procedimiento de extracción deben ser valorizados con el fin de volver el proceso sostenible. Una alternativa que puede ser aplicada a este tipo de residuos es la obtención de energía a partir de diferentes tecnologías como es la producción de biogás, etanol, biodiesel, tecnologías microbiológicas o fermentación enzimática con o sin pretratamientos físicos y químicos<sup>[69]</sup>. De igual manera existen tecnologías como es la conversión de biomasa a bio-oil, biochar, gas de síntesis y otros, los cuales requieren procesos termoquímicos, como la torrefacción, carbonización, licuefacción térmica, pirólisis y gasificación<sup>[70,71]</sup>. Estos procesos están recibiendo una gran atención, con el reto de conseguir mejorar la calidad de los productos y el aumento de escala, requisitos indispensables para que resulten viables desde el punto de vista industrial.

---

[68] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2262.

[69] F. Sengers, R.P.J.M. Raven, A. Van Venrooij, From riches to rags: Biofuels, media discourses, and resistance to sustainable energy technologies, *Energy Policy.* 38 (2010) 5013.

[70] K.B. Cantrell, K.C. Stone, P.G. Hunt, K.S. Ro, M.B. Vanotti, J.C. Burns, Bioenergy from Coastal bermudagrass receiving subsurface drip irrigation with advance-treated swine wastewater, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3285.

[71] G. Carucci, F. Carrasco, K. Trifoni, M. Majone, M. Beccari, Anaerobic Digestion of Food Industry Wastes: Effect of Codigestion on Methane Yield, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 1037.

## **1.4. Tecnologías para el aprovechamiento de la biomasa**

Actualmente la combustión de biomasa es la principal ruta para la obtención de la bioenergía, siendo responsable del 90% de la contribución global de la bioenergía. La selección y el diseño de un sistema de combustión de biomasa está principalmente determinada por las características del combustible usado, la legislación ambiental local, los costes y el rendimiento de los equipos necesarios o disponibles, así como la energía o capacidad necesaria (calor, electricidad). Sin embargo, las características del combustible pueden influenciar en el cumplimiento de los requerimientos tecnológicos y ecológicos de una tecnología de combustión dada. Por consiguiente, la tecnología más adecuada puede variar de un caso a otro, pero en general, los sistemas a gran escala utilizan combustibles de baja calidad (combustible no homogéneo respecto al contenido de humedad, tamaño de partícula y comportamiento de la fusión de cenizas), y los combustibles de alta calidad son necesarios para sistemas a pequeña escala.

### **1.4.1. Combustión**

El proceso de combustión involucra un número de aspectos físicos y químicos de alta complejidad. La naturaleza de los procesos de combustión depende tanto de las propiedades del combustible como de la aplicación de la combustión. En general engloba cuatro etapas: secado, pirólisis, gasificación y combustión. Se opera en continuo o discontinuo, y la adición de aire se realiza de manera natural o forzada. La combustión discontinua es usada en unidades a pequeña escala, utilizando corriente natural. Las unidades medianas y a gran escala son siempre continuas y utilizan corrientes de aire forzado<sup>[72]</sup>.

---

[72] K. Havlíčková, J. Suchý, Development model for energy crop plantations in the Czech Republic for the years 2008–2030, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 1925.



Se ha encontrado que la biomasa muestran diferentes características de combustión de acuerdo a su composición elemental, produciéndose una serie de reacciones químicas, oxidándose principalmente el carbono a dióxido de carbono, y el hidrógeno a agua<sup>[68]</sup>.

En general, los modelos de combustión de biomasa pueden ser clasificados como macroscópicos y microscópicos. Las propiedades macroscópicas de la biomasa se realizan a través de análisis elemental, poder calorífico, contenido de humedad, tamaño de partícula, densidad aparente y temperatura de fusión de cenizas. Las propiedades en el análisis microscópico incluyen cinética térmica y los datos de los minerales<sup>[68]</sup>.

Los valores de las propiedades físicas tales como densidad, porosidad y área superficial interna están relacionados con las especies de biomasa, mientras que la densidad aparente, tamaño de partícula, forma y distribución están relacionadas con los métodos de preparación de los combustibles. Las propiedades químicas importantes son el análisis elemental, análisis inmediato, análisis de productos de pirólisis, poder calorífico, calor de pirólisis, poder calorífico de volátiles y poder calorífico del char. Los valores de propiedades térmicas como calor específico, conductividad térmica y emisividad varían con el contenido de humedad, temperatura y grado de degradación térmica<sup>[9]</sup>.

La biomasa ofrece ventajas importantes como materia prima para la combustión, debido a la alta volatilidad del combustible y la alta reactividad tanto del combustible como del char resultante. La reactividad de los materiales carbonosos se ha estudiado mediante técnicas de gravimetría isotérmicas y no isotérmicas<sup>[9,68]</sup>. Junto a estas técnicas, se han evaluado las propiedades físicas y químicas, generándose una variedad de correlaciones que predicen las condiciones óptimas para que estas biomásas puedan ser aplicadas como biocombustibles. Así, Saidur et al.<sup>[68]</sup> determinaron una

---

[68] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2262.

[9] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 30 (2004) 219.

serie de correlaciones para predecir el poder calorífico a partir del análisis inmediato. Saldarriaga et al. [73], propusieron una metodología sencilla que permite el cálculo del poder calorífico a partir del análisis inmediato.

### 1.4.2. Pirólisis

El potencial de la pirólisis se fundamenta en las posibilidades de valorizar los productos gaseosos, líquidos y sólidos (char) obtenidos en el proceso. Consiste en la descomposición térmica de los componentes orgánicos presentes en la biomasa en ausencia de oxígeno a temperaturas intermedias para producir un líquido conocido como bio-oil, char (un residuo carbonoso) y una fracción gaseosa. En la actualidad existen dos enfoques para la tecnología de conversión. Una denominada la pirólisis convencional o tradicional enfocada a maximizar la producción de char, con temperaturas bajas (300 °C aprox.) y bajas velocidades de calentamiento. Si se aumenta la temperatura por encima de los 700 °C y se emplean tiempos de residencia del gas en el reactor elevados se maximiza la fracción gas.

Otro tipo de pirólisis, conocida como flash o pirólisis rápida, está adquiriendo mucha importancia ya que su objetivo es maximizar la fracción líquida obtenida. Las condiciones empleadas han de ser: altas velocidades de calentamiento ( $>500\text{ °C s}^{-1}$ ), un tamaño pequeño de biomasa ( $<1\text{ mm}$ ) para mejorar la transferencia de calor, temperatura moderada que ha de estar muy controlada (alrededor de los 500 °C) y un rápido enfriamiento de los vapores de pirólisis para evitar las reacciones secundarias [74–77]. A pesar

---

[73] J.F. Saldarriaga, R. Aguado, A. Pablos, M. Amutio, M. Olazar, J. Bilbao, Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA), *Fuel*. 140 (2015) 744.

[74] W.T. Tsai, M.K. Lee, Y.M. Chang, Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 22.

[75] R. Aguado, M. Olazar, M.J. San José, G. Aguirre, J. Bilbao, Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. yields and product composition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1925.

[76] R. Aguado, M. Olazar, A. Barona, J. Bilbao, Char-formation kinetics in the pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 583.

del gran interés que suscita esta tecnología, todavía no se han resuelto problemas inherentes al empleo de biomasa como reactivo, esto es, los productos obtenidos en el líquido son muy oxigenados, complejos y químicamente inestables<sup>[78-81]</sup>. Además, el líquido obtenido tiene una cantidad de agua importante, lo que dificulta su utilización directa y procesamiento<sup>[82]</sup>. Este agua procede por una parte de la humedad inicial de la biomasa y por otra parte de las reacciones de deshidratación que ocurren durante la pirólisis, lo que tiene como resultado un contenido de agua superior al 20% en el líquido<sup>[83]</sup>.

La fracción gaseosa está compuesta principalmente por monóxido y dióxido de carbono, aunque también aparecen compuestos como hidrógeno, metano, etano y etileno, entre otros, y aumenta a medida que incrementa la temperatura del reactor debido a las reacciones de craqueo de los vapores<sup>[84]</sup>. Esta fracción puede utilizarse como fuente de calor en la propia pirólisis, con la ventaja de que disminuiría el caudal de gas inerte necesario, abaratando los costes de la operación<sup>[85]</sup>.

El bio-oil obtenido es un líquido marrón, ácido, polar e hidrófilo, que está constituido por los productos de la despolimerización y fragmentación

---

[77] M. Amutio, G. Lopez, J. Alvarez, R. Moreira, G. Duarte, J. Nunes, et al., Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 512.

[78] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil, *Energy Fuels.* 23 (2009) 4129.

[79] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 132.

[80] A. Remiro, B. Valle, L. Oar-Arteta, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures in a continuous thermal-catalytic process, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 6889.

[81] B. Valle, A. Remiro, B. Aramburu, J.Y. Ahn, A.G. Gayubo, Strategies for maximizing the bio-oil valorization by catalytic transformation, *J. Clean. Prod.* 88 (2015) 345

[82] A.P.C. Faaij, Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy.* 34 (2006) 322.

[83] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy Fuels.* 18 (2004) 590.

[84] P.T. Williams, N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy.* 25 (2000) 493.

[85] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* 30 (1999) 1479.

de la celulosa, hemicelulosa y lignina, como consecuencia de su rápido calentamiento. El bio-oil obtenido en la pirólisis rápida depende principalmente del tipo de alimentación, del proceso y de las condiciones empleadas al llevar a cabo la reacción. La rápida separación y enfriamiento de estos productos intermedios y su reactividad dan al bio-oil un carácter inestable, pudiendo reaccionar las moléculas entre ellas mismas dando lugar a moléculas más pesadas durante el almacenamiento. Químicamente, el bio-oil se puede dividir en varios grupos, como ácidos, aldehídos, azúcares (derivados de la celulosa y hemicelulosa) y compuestos fenólicos y ácidos aromáticos (derivados de la lignina)<sup>[86]</sup>.

Por último, la fracción sólida o char, es un residuo carbonoso compuesto principalmente por carbono y cenizas presentes en la biomasa. El char es un compuesto heterogéneo muy complejo, en el que se generan microporos durante la pirólisis rápida, lo que le proporciona una moderada área superficial<sup>[87]</sup>.

### **1.4.3. Gasificación**

La gasificación es la degradación térmica (devolatilización) en presencia de un agente oxidante suministrado externamente. Mientras que en la pirólisis el objetivo es el máximo rendimiento del char o del líquido, la gasificación se optimiza con respecto al máximo rendimiento del gas. Las temperaturas utilizadas están entre 1073-1373 K y el gas producido contiene fundamentalmente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos. La gasificación se puede realizar con aire, oxígeno, vapor o CO<sub>2</sub> como agentes oxidantes<sup>[88-92]</sup>.

---

[86] T. Chen, C. Wu, R. Liu, W. Fei, S. Liu, Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 6178.

[87] Hu, J. Xiang, L. Sun, M. Xu, J. Qiu, P. Fu, Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1096.

[88] P. Basu, Chapter 5 - Gasification theory and modeling of gasifiers, in: P. Basu (Ed.), *Biomass Gasif. Pyrolysis*, Academic Press, Boston, 2010: pp. 117.

La gasificación con aire produce un gas de bajo poder calorífico (4-7 MJ Nm<sup>-3</sup> seco), mientras que la gasificación con oxígeno produce un gas de poder calorífico medio (10-18 MJ Nm<sup>-3</sup> seco)<sup>[88,93,94]</sup>. Previamente a su combustión en turbinas de gas o motores de combustión interna, los contaminantes (alquitrán, partículas de char, cenizas y compuesto alcalinos) tienen que ser eliminados<sup>[95]</sup>.

---

[89] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

[90] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and  $\gamma$ -alumina as primary catalysts, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 292.

[91] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Fuel*. 109 (2013) 461.

[92] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 259.

[88] P. Basu, Chapter 5 - Gasification theory and modeling of gasifiers, in: P. Basu (Ed.), *Biomass Gasif. Pyrolysis*, Academic Press, Boston, 2010: pp. 117.

[93] A.V. Bridgwater, The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*. 74 (1995) 631.

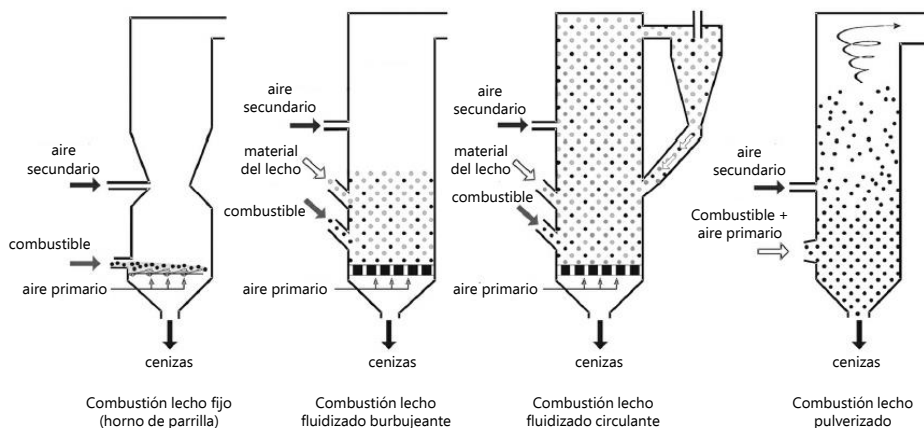
[94] G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl, H. Hofbauer, Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 71.

[95] S. Heidenreich, P.U. Foscolo, New concepts in biomass gasification, *Prog. Energy Combust. Sci.* 46 (2015) 72.

## 1.5. Tecnologías de combustión

Actualmente hay una gran variedad de tecnologías disponibles para la combustión, entre las que se pueden destacar el lecho fijo, el lecho fluidizado y el lecho pulverizado (Figura 1.10).

La combustión en lecho móvil es la mejor tecnología para quemar un combustible de baja calidad, alto contenido de cenizas y bajo poder calorífico. Otras tecnologías tienen limitaciones y son inviables para afrontar los cambios de las propiedades del combustible de biomasa <sup>[96]</sup>.



**Figura 1.10.** Principales tecnologías de combustión para biomasa.

### 1.5.1. Combustión en lecho fijo

Los sistemas de combustión de lecho fijo incluyen hornos de parrilla en los que el aire primario pasa a través del lecho fijo, dando lugar al secado, gasificación y combustión de carbón vegetal. Los gases producidos por el combustible son quemados por la adición de aire secundario, por lo

[96] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, Fuel. 84 (2005) 487.

que la zona de combustión está generalmente separada del lecho de combustible<sup>[89,97]</sup>.

Se conocen dos tipos de lechos fijos: Los hornos de parrilla, y los hornos de alimentación inferior<sup>[98,99]</sup>. Ente los primeros, hay varias tecnologías disponibles como parrillas fijas, móviles, viajeras, giratorias y vibratorias. Los hornos de parrilla son adecuados para biomasa con un alto contenido de humedad, distribución de tamaño de partícula amplio (con ciertas limitaciones en la cantidad de partículas finas) y alto contenido de cenizas. Las mezclas de combustibles de madera y paja, cereales y pastos tienen menor contenido de humedad que la madera y bajo punto de fusión de la cenizas, lo que requiere las rejillas vibratorias o giratorias<sup>[89,98,100,101]</sup>.

Por otra parte los hornos de alimentación inferior son una tecnología de bajo coste y operacionalmente segura para sistemas de pequeña y mediana escala hasta una capacidad nominal de la caldera de  $6 \text{ MW Tn}^{-1}\text{h}^{-1}$ . El combustible se introduce en la cámara de combustión por medio de un tornillo transportador desde la parte inferior y es transportado hacia arriba sobre la rejilla interior o exterior. Las rejillas exteriores son más comunes en instalaciones de combustión modernas debido a que permiten una operación más flexible y se puede aplicar un sistema de eliminación de cenizas automático con mayor facilidad. El aire primario se suministra a través de la rejilla y el aire secundario por lo general en la entrada de la cámara de combustión secundaria. Este tipo de hornos son adecuados para

---

[89] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

[97] I. Obernberger, *Decentralized biomass combustion: state of the art and future development*, *Biomass Bioenergy*. 14 (1998) 33.

[98] R. Bauer, M. Göllés, T. Brunner, N. Dourdoumas, I. Obernberger, *Modelling of grate combustion in a medium scale biomass furnace for control purposes*, *Biomass Bioenergy*. 34 (2010) 417.

[99] A.P.C. Faaij, *Biomass combustion*, in: C.J. Cleveland (Ed.), *Enycl. Energy*, Elsevier, New York, 2004: pp. 175–191.

[100] R.P. van der Lans, L.T. Pedersen, A. Jensen, P. Glarborg, K. Dam-Johansen, *Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace*, *Biomass Bioenergy*. 19 (2000) 199.

[101] Y.B. Yang, C. Ryu, J. Goodfellow, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, *Modelling waste combustion in grate furnaces*, *Process Saf. Environ. Prot.* 82 (2004) 208.

biomasas con bajo contenido de cenizas (astillas, serrín y pellets) y tamaños de partículas pequeñas (hasta 50 mm) <sup>[89,99,102,103]</sup>.

### **1.5.2. Combustión en lecho fluidizado**

En un horno de lecho fluidizado, el combustible de biomasa se quema en una suspensión de gas y de material de lecho sólido en el que el aire de combustión entra desde abajo. Dependiendo de la velocidad de fluidización se pueden distinguir dos tipos de reactores, lecho fluidizado burbujeante (LFB) y lecho fluidizado circulante (LFC) <sup>[89,104,105]</sup>.

Un lecho fluidizado contiene un sólido coadyuvante de la fluidización para mantener la inercia térmica requerida en este proceso endotérmico. Los materiales de lecho comunes son arena de sílice y dolomita. El material del lecho representa entre el 90 y 98% de la mezcla de material combustible. Estos lechos tienen una reducida segregación y una buena transmisión de calor entre fases, debido a la elevada velocidad del gas y la reducida relación altura/diámetro del lecho (requerida para que el tiempo de residencia de los volátiles sea pequeño), aunque a gran escala presentan problemas de gradientes transversales de temperatura. El aire primario de combustión entra en el horno desde abajo a través de la placa de distribución de aire y fluidiza el lecho, lo que contribuye a lograr buena mezcla y elevada transferencia de calor para la combustión completa con baja demanda de aire en exceso. La temperatura de combustión se debe

---

[89] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

[99] A.P.C. Faaij, *Biomass combustion*, in: C.J. Cleveland (Ed.), *Encycl. Energy*, Elsevier, New York, 2004: pp. 175–191.

[102] V. Karkania, E. Fanara, A. Zabaniotou, *Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural residues pellets’ market in Greece*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 1426.

[103] M.R.I. Purvis, E.L. Tadulan, A.S. Tariq, *NO<sub>x</sub> emissions from the underfeed combustion of coal and biomass*, *J. Inst. Energy.* 73 (2000) 70.

[104] P. Chaivatamaset, S. Tia, *The characteristics of bed agglomeration during fluidized bed combustion of eucalyptus bark*, *Appl. Therm. Eng.* 75 (2015) 1134.

[105] M. Horio, 1 - *Overview of fluidization science and fluidized bed technologies*, in: F. Scala (Ed.), *Fluid. Bed Technol. -Zero Emiss. Combust. Gasif.*. Woodhead Publishing, 2013: pp. 3–41.



mantener baja (generalmente entre 650 y 900 °C) con el fin de evitar la sinterización de cenizas en el lecho<sup>[89,105]</sup>.

Debido a la buena mezcla que se logra, las plantas de lecho fluidizado pueden tratar con flexibilidad mezclas de combustibles, pero están limitadas por el tamaño de partícula e impurezas contenidas en los combustibles. Por lo tanto, es necesario un sistema de pre-tratamiento de biomasa para la reducción de tamaño de partícula y separación de los metales. Por lo general, se recomienda un tamaño de partícula inferior a 40 mm para LFB y por debajo de 80 mm para unidades de LFC. Otro punto crítico está relacionado con la utilización de biomásas alcalinas debido a la posible aglomeración de cenizas. Los hornos convencionales no pueden operar con altas proporciones de paja y combustibles alcalinos similares (por ejemplo herbáceas) sin medidas especiales. Sin embargo, los hornos modernos de LFB con bajas temperaturas de lecho entre 650 y 850 °C pueden quemar combustibles con alto contenido de cenizas sin problemas de sinterización en el lecho<sup>[89,105]</sup>.

### **1.5.3. Combustión en lecho pulverizado**

La combustión de lecho pulverizado es adecuada para combustibles disponibles en forma de partículas pequeñas (diámetro medio menor que 2 mm) y biomásas como serrín y virutas finas. Una mezcla de combustibles y aire de combustión primaria es inyectado en la cámara de combustión. La combustión se produce mientras el combustible está en suspensión y el agotamiento del gas se logra después de la adición de aire secundario. Ejemplos de estos sistemas son los quemadores de ciclón. El contenido de humedad del combustible normalmente no debe exceder el 20% en peso en base húmeda. La alimentación del combustible tiene que ser controlada muy cuidadosamente y forma una unidad clave dentro del sistema general.

---

[89] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

[105] M. Horio, 1 - Overview of fluidization science and fluidized bed technologies, in: F. Scala (Ed.), *Fluid. Bed Technol. -Zero Emiss. Combust. Gasif.*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 3–41.

Mezclas de combustible/aire son generalmente inyectadas tangencialmente dentro de la mufla del horno cilíndrico para establecer un flujo de rotación (normalmente un flujo vórtice)<sup>[89,106,107]</sup>.

### 1.5.4. Ventajas y desventajas

En la Tabla 1.2 se muestran las ventajas y desventajas, así como los rendimientos de aplicación de diferentes tecnologías de combustión. En cuanto a las emisiones de gases y sólidos, los hornos LFB y LFC muestran normalmente menos emisiones de CO y NO<sub>x</sub> debido a las condiciones de combustión homogénea y por tanto más controlable. Los hornos de lecho fijo, por lo general emiten menos partículas.

**Tabla 1.2.** Ventajas y desventajas de las tecnologías de combustión.

Ventajas	Desventajas
Hornos de parrilla (Lecho Fijo)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajos costos de inversión para plantas menores de 20 MW Tn<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.</li> <li>• Bajo costo de operación</li> <li>• La carga de polvo es baja en los gases de combustión</li> <li>• Menos sensible a la producción de escoria que los hornos de lecho fluidizado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Usualmente no se mezclan combustibles de madera y combustibles herbáceos (solo construcción especiales pueden hacer frente a las mezclas de este tipo).</li> <li>• La eficiente reducción de NO<sub>x</sub> requiere de tecnologías especiales (combinación de medidas primarias y secundarias).</li> <li>• El alto exceso de oxígeno (5-8%) disminuye la eficiencia</li> </ul>

[89] S. van Loo, J. Koppejan, The handbook of biomass combustion and co-firing, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

[106] A. Fuller, M. Carbo, P. Savat, J. Kalivodova, J. Maier, G. Scheffknecht, Results of fly ash quality for disposal options from high thermal shares up to pure biomass combustion in a pilot-scale and large scale pulverized fuel power plants, Renew. Energy. 75 (2015) 899.

[107] D. Nordgren, H. Hedman, N. Padban, D. Boström, M. Öhman, Ash transformations in pulverised fuel co-combustion of straw and woody biomass, Fuel Process. Technol. 105 (2013) 52.

**Tabla 1.2.** Continuación.

Ventajas	Desventajas
<b>Hornos de parrilla (Lecho Fijo)</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Las condiciones de combustión no son tan homogéneas como en hornos de lecho fluidizado</li> <li>Bajos niveles de emisión en la operación de carga parcial, requieren un control sofisticado del proceso.</li> </ul>
<b>Alimentación inferior (Lecho Fijo)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Bajos costos de inversión para plantas menores de 6 MW Tn<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.</li> <li>Carga simple y un buen control debido a la alimentación continua de combustible y la masa de combustible en el horno.</li> <li>Bajas emisiones en funcionamiento a carga parcial, debido a la buena dosificación del combustible.</li> <li>Baja flexibilidad en cuanto a tamaño de partícula.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Adecuado solo para los combustibles de biomasa con bajo contenido de cenizas y alto punto de fusión de cenizas (combustibles de madera) (&lt;50 mm).</li> </ul>
<b>Lecho fluidización burbujeante (LFB)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Sin partes móviles en el lecho de combustión caliente.</li> <li>Menores emisiones de NO<sub>x</sub>.</li> <li>Gran flexibilidad sobre el contenido de humedad y tipos de biomasa utilizada.</li> <li>Excesos de oxígeno bajos (3-4% vol.) aumentan la eficiencia y disminuyen el flujo de gases de combustión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Altos costos de inversión, de interés solo para las plantas &gt;20 MW Tn<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.</li> <li>Altos costos de operación.</li> <li>Flexibilidad reducida con respecto al tamaño de partícula (&lt;80 mm).</li> <li>Utilización de biomasa con altos contenidos alcalinos (por ejemplo paja) es crítico debido a la posible aglomeración del lecho.</li> <li>Altos niveles de partículas en los gases de combustión.</li> <li>Perdida de material del lecho con la ceniza.</li> </ul>

**Tabla 1.2.** Continuación.

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>lecho fluidizado circulante (LFC)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sin partes móviles en el lecho de combustión caliente.</li> <li>• Gran flexibilidad en el contenido de humedad y tipo de combustibles de la biomasa utilizada.</li> <li>• Condiciones homogéneas de combustión en el horno si se utilizan varios inyectores de combustible.</li> <li>• Alta capacidad de transferencia de calor debido a la alta turbulencia.</li> <li>• Fácil uso de aditivos.</li> <li>• Exceso muy bajo de oxígeno (1-2% vol.) elevan la eficiencia y disminuyen el flujo de gases de combustión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altos costos de inversión, de interés solo para plantas &gt;30 MW <math>Tn^{-1}h^{-1}</math>.</li> <li>• Altos costes de operación.</li> <li>• Baja flexibilidad con respecto al tamaño de partícula (40 mm).</li> <li>• La utilización de biomasa con altos contenidos alcalinos (por ejemplo paja) es crítica debido a la posibilidad de aglomeración del lecho.</li> <li>• Altos niveles de partículas en los gases de combustión.</li> <li>• Perdida de material del lecho con la ceniza.</li> <li>• Alta sensibilidad para la escorificación de la ceniza.</li> </ul>
<b>Combustión de lecho pulverizado</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excesos de oxígeno bajos (4-6% vol.) aumentan la eficiencia.</li> <li>• Alta reducción de <math>NO_x</math> en sistemas con flujo en vórtice.</li> <li>• Buen control de carga y posible alteración rápida de la carga.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tamaño de partícula de biomasa está limitada (&lt;10-20 mm).</li> <li>• Alta tasa de desgaste en el aislamiento si se utilizan quemadores o vórtice.</li> <li>• Requiere un proceso complejo de puesta en marcha del quemador.</li> </ul>
<b>Spouted bed cónico</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diseño sencillo y económico del reactor</li> <li>• Gran versatilidad en las condiciones de proceso en régimen continuo.</li> <li>• Tratamiento de materiales de biomasa con diferente textura y granulometría, sin problemas de segregación</li> <li>• Reducida relación arena/biomasa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altos costes de inversión.</li> <li>• Complejidad en el aumento de escala.</li> </ul>

**Tabla 1.2.** Continuación.

Ventajas	Desventajas
<b>Spouted bed cónico</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada capacidad de transmisión de calor gas-sólido y, por tanto, rápido calentamiento de la biomasa alimentada</li> <li>• Minimiza los problemas de segregación con sólidos de diferente densidad, lo que permite utilizar un catalizador in situ.</li> <li>• Extracción continua del sólido del lecho, debido a su segregación en la fuente</li> </ul>	

Tomado de Aguado et al. [76], Aguado et al. [75] y Olazar et al. [108].

La combustión en lecho fluidizado ha surgido como una alternativa viable, llegando a tener ventajas significativas sobre sistemas convencionales, como son un diseño compacto de la caldera, la flexibilidad de combustible, una mayor eficiencia de combustión y la reducida emisión de contaminantes nocivos como SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>. Los combustibles quemados habitualmente en las calderas son el carbón y la biomasa. Las calderas de lecho fluidizado son flexibles en la capacidad de tratamiento, desde 0.5 Tn h<sup>-1</sup> hasta 100 Tn h<sup>-1</sup> [89].

[76] R. Aguado, M. Olazar, A. Barona, J. Bilbao, Char-formation kinetics in the pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 583.

[75] R. Aguado, M. Olazar, M.J. San José, G. Aguirre, J. Bilbao, Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. yields and product composition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1925.

[108] M. Olazar, R. Aguado, M.J. San José, J. Bilbao, Kinetic study of fast pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor in the range 400–500 °C, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 469.

[89] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

## **1.6. Reactores de lecho en surtidor**

Se ha comprobado el buen comportamiento en planta piloto de los reactores de spouted bed <sup>[68,89]</sup>, especialmente en aplicaciones que requieren tratamiento físico y químico de la biomasa. Los spouted beds convencionales son de geometría cilíndrica con la base cónica para evitar zonas muertas y permiten el tratamiento de materiales irregulares con una amplia distribución de tamaños de partícula.

La geometría exclusivamente cónica del contactor ofrece una gran versatilidad en cuanto al intervalo de caudal de gas, lo que permite operar con sólidos de difícil manejo una vez alcanzada la necesaria vigorosidad en el contactor. Esta es la situación requerida cuando el sólido es adherente, como en la combustión de carbones grasos, encapsulado de sólidos, o en polimerización catalítica, siendo esta la primera aplicación del spouted bed cónico ensayada por nuestro grupo de investigación. Para el objetivo de esta Tesis la situación es similar, pues los residuos de biomasa son materiales de textura irregular y pequeña densidad, cuya fluidización requiere de la utilización de un sólido coadyuvante (generalmente arena). El régimen de spouted bed en contactores cónicos tiene unas características peculiares que se resumen a continuación.

### **1.6.1. Factores de diseño y condiciones de operación**

La versatilidad en cuanto al flujo de gas en spouted bed cónicos ha sido objeto de estudio por el grupo de investigación, centrándose en la expansión del régimen al aumentar la velocidad de flujo de gas y la caracterización de la hidrodinámica, la cual conduce a un régimen característico, el spouted bed diluido o jet spouted bed.

---

[68] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2262.

[82] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.

Para ilustrar la expansión de un spouted bed cónico, en la Figura 1.11 se muestra la evolución de la pérdida de carga con la velocidad del gas<sup>[109]</sup>. Inicialmente en el lecho fijo, la pérdida de carga aumenta con el aumento de la velocidad del fluido, hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual desciende bruscamente. Esto ocurre cuando se empieza a apreciar una canalización del gas, "spouted bed incipiente". A velocidades superiores, la pérdida de carga se mantiene constante y se alcanza el régimen de operación estable del spouted bed (zona b de la gráfica), en la que se puede diferenciar claramente la zona anular de la zona de spout.

Cuando se sigue aumentando la velocidad del gas, ambas zonas se empiezan a confundir entre sí, la pérdida de carga disminuye, situación que puede considerarse de transición (zona c). La transición evoluciona hasta que apenas se aprecia diferencia entre la zona anular y de spout, y la porosidad del lecho es uniforme (spouted bed diluido incipiente). De nuevo la pérdida de carga se estabiliza, alcanzándose el régimen del spouted bed diluido o jet spouted bed (zona d)<sup>[110]</sup>.

En la Figura 1.11 se puede observar que en la evolución de la pérdida de carga aparece un fenómeno de histéresis similar al de los lechos fluidizados. La determinación de la velocidad donde comienza el régimen del spouted bed (velocidad mínima de spouting) se realiza con mayor precisión y reproducibilidad a partir de los valores de pérdida de carga en la desaceleración<sup>[109,111,112]</sup>.

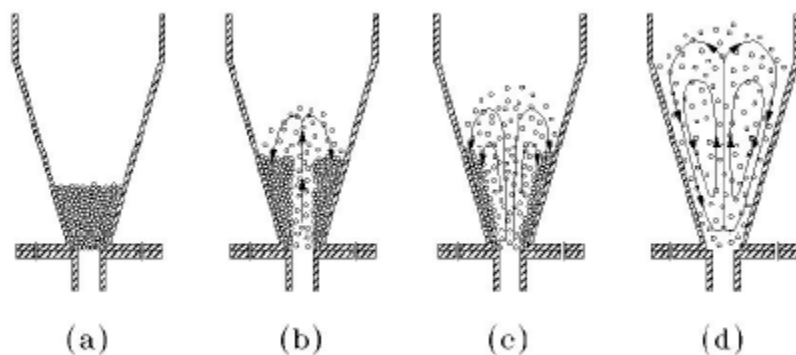
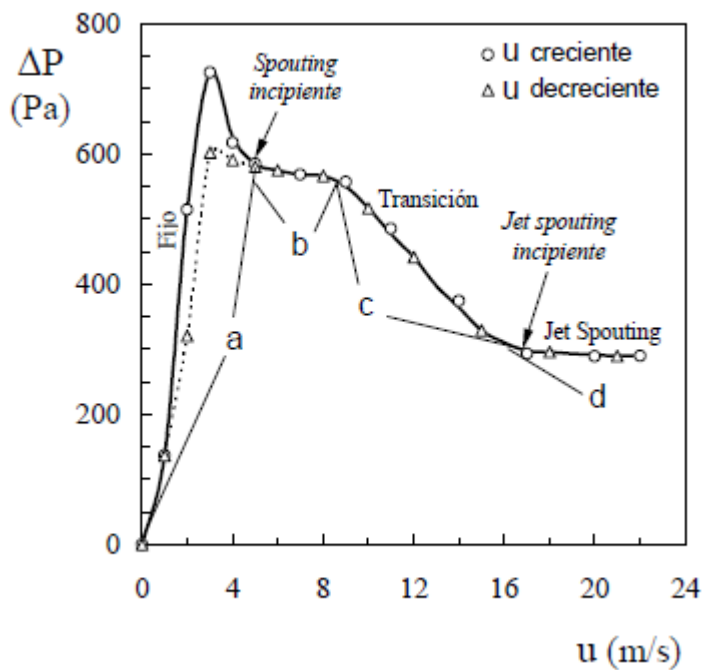
---

[109] M.J. San José, Regímenes de operación en spouted beds cónicos. Condiciones de estabilidad y fluidodinámica, Universidad del País Vasco, 1991.

[110] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1784.

[111] J. Kucharski, A. Kmiec, Hydrodynamics, heat and mass transfer during coating of tablets in a spouted bed, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 435.

[112] K.B. Mathur, N. Epstein, *Spouted Beds*, Academic Press, New York, 1974.



**Figura 1.11.** Evolución de la pérdida de carga y del movimiento de las partículas al aumentar la velocidad del gas en un lecho cónico <sup>[109]</sup>.

[109] M.J. San José, Regímenes de operación en spouted beds cónicos. Condiciones de estabilidad y fluidodinámica, Universidad del País Vasco, 1991.



En trabajos previos del grupo de investigación se ha estudiado la aplicación de los spouted beds cónicos al tratamiento de partículas de diferentes materiales (esferas de vidrio, granos, legumbres, cerámicas, poliestireno, madera), en el intervalo de módulo de Arquímedes comprendido entre  $7.8 \cdot 10^4$  y  $5.8 \cdot 10^7$ , esto es, dentro del intervalo convencional de operación para spouted beds. Como resultado, se han establecido de un modo general los intervalos de los factores geométricos del contactor y del sistema contactor-partícula de spouted beds y de spouted beds diluidos en contactores cónicos.

- ***Relación diámetro de entrada/diámetro de la base del cono,  $D_o/D_i$***

Para spouted bed y spouted bed diluido,  $D_o/D_i$  debe estar comprendido entre  $1/2$  y  $5/6$ . El límite inferior está impuesto por la pérdida de carga y por la formación de zonas muertas en la base (un serio problema para la operación del sólido en continuo). El límite superior corresponde a la indefinición del spout que se produce para valores superiores, con un aumento de la inestabilidad debido a movimientos de rotación.

- ***Angulo del cono,  $\gamma$***

Para spouted bed no existe límite superior del ángulo del cono,  $\gamma$ , que podría aumentarse hasta la geometría cilíndrica. El límite inferior es de  $25^\circ$ , dado que para ángulos menores el lecho es inevitablemente inestable, las partículas pequeñas alcanzan un régimen básicamente de mezcla, sin que exista el movimiento cíclico característico del régimen de spouted bed. Además, la velocidad del gas está limitada por la velocidad terminal de las partículas. Hay que considerar que la operatividad para el tratamiento de sólidos con distribución del tamaño de partícula decrece al disminuir el ángulo. La relación  $D_o/D_i$  debería ser considerablemente inferior a los

valores del intervalo estudiado, entrando en las dimensiones optimas de diseño de los contactores cilíndricos.

Ángulos superiores a 45° dan lugar a lecho estancado en la pared excepto a velocidades del aire correspondientes a un estado de transición avanzado. Así mismo, se produce una considerable distribución del tiempo de residencia del gas, junto con un fenómeno de rotación en la circulación del gas y la consiguiente inestabilidad del lecho (este fenómeno se aprecia con claridad con pequeños diámetros de partícula).

- ***Relación diámetro de la entrada/diámetro de partícula,  $D_o/d_p$***

Mientras en spouted bed con contactores cilíndricos la estabilidad del lecho aconseja una relación  $D_o/d_p$  próxima a 20<sup>[113,114]</sup>, con contactores cónicos se consiguen operaciones estables con un amplio intervalo de valores de  $D_o/d_p$ , que puede estar comprendido entre 2 y 60. En spouted bed diluido,  $D_o/d_p$  puede estar comprendido entre 1 y 80. Estos límites no son para la estabilidad sino simplemente para la operatividad. El límite inferior corresponde a porosidades del orden de 0.78, para las que se alcanza la homogeneidad del lecho. El límite superior corresponde a porosidades de al menos 0.99.

- ***Correlaciones fluidodinámicas***

Tras diferentes estudios fluidodinámicos a escala de planta piloto, con diferentes geometrías del contactor y sólidos (materiales granulares) en el intervalo del módulo de Arquímedes entre  $7.8 \cdot 10^4$  y  $5.8 \cdot 10^7$ , se han

---

[113] R. Aguado, Combustión y pirólisis de residuos de madera en spouted bed cónico, Universidad del País Vasco, 1999.

[114] K.B. Mathur, P.E. Gishler, A technique for contacting gases with coarse solid particles, AIChE J. 1 (1955) 157.

propuesto las siguientes correlaciones<sup>[115]</sup> para el cálculo de velocidad mínima (Tabla 1.3) y la pérdida de carga (Tabla 1.4)

**Tabla 1.3.** Correlaciones fluidodinámicas propuestas en la bibliografía para el cálculo de la velocidad mínima de spouting.

Correlación	Ec.
Gorshtein y Mukhlenov <sup>[116]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.174Ar^{0.5}(D_b/D_o)^{0.85}(\tan(\gamma/2))^{-1.25}$	(1.2)
Nikolaev y Golubev <sup>[117]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.051Ar^{0.59}(D_o/D_c)^{0.1}(H_o/D_c)^{0.25}$	(1.3)
Goltsiker <sup>[118]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.073Ar^{0.14}(H_o/D_o)^{0.9}(\rho_p/\rho)^{0.47}$	(1.4)
Markowski y Kaminski <sup>[119]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.028Ar^{57}(D_c/D_o)^{1.27}(H_o/D_o)^{0.48}$	(1.5)
Choi y Meisen <sup>[120]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.147(2gH_o)^{0.5}H_o^{0.51}d_p^{0.61}D_o^{0.24}D_c^{-1.36}((\rho_s - \rho)/\rho)^{0.48}d_p\rho/\mu$	(1.6)
Tsvik et al. <sup>[121]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.4Ar^{0.52}(H_o/D_o)^{1.24}(\tan(\gamma/2))^{0.42}$	(1.7)
Olazar et al. <sup>[122]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.126Ar^{0.5}(D_b/D_o)^{1.68}(\tan(\gamma/2))^{-0.57}$	(1.8)
Altzibar et al. <sup>[123]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.204Ar^{0.475}(H_o/D_o)^{1.24}(L_H/D_T)^{0.168}(\tan(\gamma/2))^{-0.135}$	(1.9)
Altzibar et al. <sup>[124]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.25Ar^{0.5}(H_o/D_o)^{1.2}(L_H/D_o)^{0.3}$	(1.10)

[115] M. Olazar, M.J. San José, J. Bilbao, Conical spouted beds, in: N. Epstein, J. Grace (Eds.), Spouted Spout-Fluid Beds Fundam. Appl., 1st ed., Cambridge, 2011: pp. 82–104.

[116] A.E. Gorshtein, I.P. Mukhlenov, Hydraulic resistance of a fluidized bed in a cyclone without a grate. ii. Critical gas rate corresponding to the beginning of jet formation, Zh Prikl Khim. 37 (1964) 1887–1893.

[117] A.M. Nikolaev, L.G. Golubev, Basic hydrodynamic characteristics of a spouting bed, Izv Vyssh Ucheb Khim Tekhnol. 7 (1964) 855.

[118] A.D. Goltsiker, Thesis dissertation, Lensovet Technology Inst., 1967.

[119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 377.

[120] M. Choi, A. Meisen, Hydrodynamics of shallow, conical spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 916.

[121] M.Z. Tsvik, M.N. Nabiev, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, V.Z. Vyzgo, External flow rates in composite production of granulated fertilizers, Uzb Khim Zh. (1967) 50.

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1245.

[115] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of Conical Spouted Beds Using Different Types of Internal Devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2995.

**Tabla 1.3.** Continuación.

Correlación	Ec.
San José et al. <sup>[125]</sup>	
$(Re_o)_{ms} = 0.126Ar^{0.5}(D_b/D_o)^{1.68}(\tan(\gamma/2))^{-0.57}(L_H/H_o)^{0.45}(D_i/(D_i-D_T))^{0.17}$	(1.11)
Kmiec et al. <sup>[126]</sup>	
$(Re_o)_{ms} = 0.0137Ar^{0.714}(V_r\phi/V_o)^{0.411}(D_b/D_o)^{0.554}\gamma^{0.8}$	
donde $\phi = \frac{L_T - H_o}{L_T - L_H}$	(1.12)
Altzibar et al. <sup>[124]</sup>	
$(Re_o)_{ms} = 0.126Ar^{0.5}(D_b/D_o)^{1.68}(\tan(\gamma/2))^{-0.57}(A_o/A_T)^{0.30}$	(1.13)

**Tabla 1.4.** Correlaciones fluidodinámicas propuestas en la bibliografía para la para la perdida de carga.

Correlaciones	Eq.
Gorshtein y Mukhlenov <sup>[116]</sup>	
$-\Delta P_S / H_o\rho_p(1 - \varepsilon_0)g = 7.68(\tan(\gamma/2))^{0.2}(Re_{mci})^{-0.2}(H_o/D_i)^{-0.33}$	(1.14)
Markowski y Kaminski <sup>[119]</sup>	
$-\Delta P_S / \rho u_{msi}^2 = 0.19(D_c/H_o)^{0.56}(D_i/H_o)^{2.39}(H_o/d_p)^{2.35}$	(1.15)
Olazar et al. <sup>[127]</sup>	
$-\Delta P_S / H_o\rho_p(1 - \varepsilon_0)g = 1.20(\tan(\gamma/2))^{-0.11}(Re_{msi})^{-0.06}(H_o/D_i)^{0.08}$	(1.16)
Olazar et al. <sup>[128]</sup>	
$-\Delta P_S / H_o\rho_b g = 0.04(\tan(\gamma/2))^{-0.11}(Re_{msi})^{0.2}(H_o/D_i)^{1.1}$	(1.17)

En los spouted bed cónicos, la velocidad del fluido referida al diámetro del contactor varía con la altura, y como consecuencia existe una altura mínima de lecho estancado,  $(H_o)_m$ , por debajo de la cual la velocidad en la parte superior es mayor a la mínima de fluidización. Esta situación es

[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2877.

[126] A. Kmiec, W. Ludwig, R. Szafran, Minimum circulation velocity in a spouted bed apparatus with draft tube, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 450.

[116] A.E. Gorshtein, I.P. Mukhlenov, Hydraulic resistance of a fluidized bed in a cyclone without a grate. ii. Critical gas rate corresponding to the beginning of jet formation, Zh Prikl Khim. 37 (1964) 1887.

[119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 377.

[127] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Pressure drop in conical spouted beds, Chem. Eng. J. 51 (1993) 53.

[128] M. Olazar, M.J. San José, R. Llamas, J. Bilbao, Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 993.

una de las causas de la inestabilidad apreciada experimentalmente. La ecuación deducida para el cálculo de la altura mínima es <sup>[122]</sup>:

$$(H_o)_m = 1.41 \cdot 10^{-11} [(\rho_s - \rho) / \rho]^{2.75} (D_i / D_o)^{-0.47} (D_o / d_p)^{0.63} [\tan(\gamma / 2)]^{-0.30} \quad (1.18)$$

### 1.6.2. Modelos para el flujo del gas

La inexistencia de un modelo para representar el flujo de gas en spouted beds cónicos ha sido resuelta por San José et al. <sup>[129]</sup> con la propuesta de un modelo (Figura 1.12), en el que la geometría de los tubos de corriente queda establecida en relación directa con la geometría del contactor y de la entrada. El trazado de los tubos de corriente considera la existencia de una zona muerta (sin flujo), zona sombreada en la Figura 1.12 y cuya geometría es consecuencia de la geometría entrada-contactor.

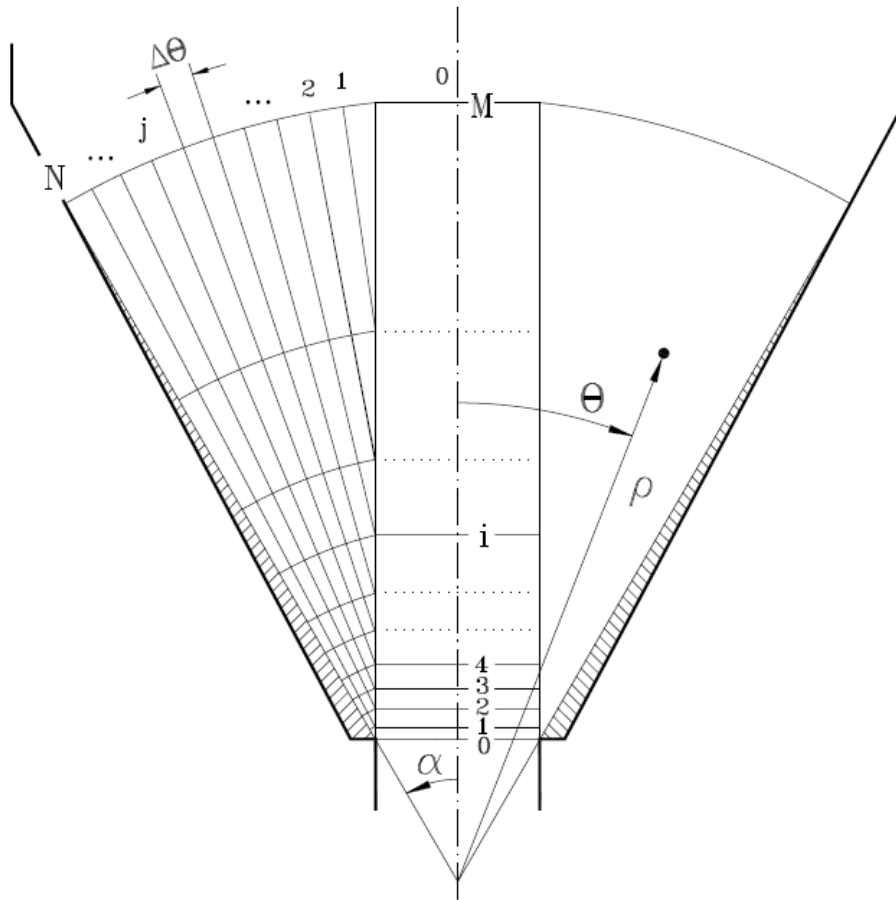
La posición en el flujo de gas y los tubos de corriente en los modelos para spouted bed y para spouted bed diluido, Figura 1.12 y Figura 1.13, quedan definidos por el trazado de M arcos o isolíneas de radio esférico  $\rho$  (que define la posición radial). De esta forma se delimitan elementos de volumen en coordenadas esféricas en relación directa con la geometría del contactor, eliminando el empirismo del modelo de Lim y Mathur <sup>[130]</sup>, el cual puede considerarse como su única referencia histórica. El trazado de los tubos de corriente desde el punto de origen de coordenadas (punto A), establece una zona muerta para el flujo en la pared del contactor (zona sombreada en las Figura 1.12 y Figura 1.13 y delimitada por la línea B-C). La superficie curvada superior del lecho es similar a la observación visual de esta zona en los sistemas experimentales.

---

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1245.

[129] M.J. San José, M. Olazar, F.J. Penas, J. Bilbao, segregation in conical spouted beds with binary and ternary mixtures of equidensity spherical particles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1838.

[130] C.J. Lim, K.B. Mathur, *Fluidization*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.

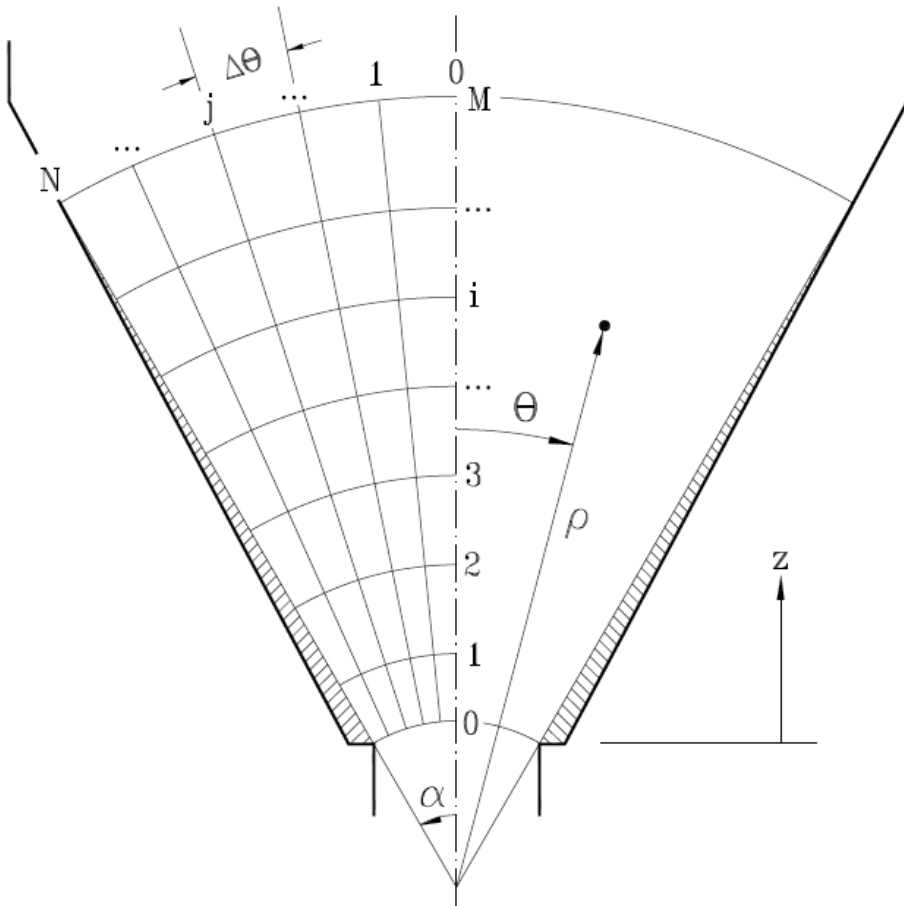


**Figura 1.12.** Geometría del modelo de flujo de gas para spouted bed.  
Elementos de volumen y tubos de corriente.

Para spouted bed diluido Olazar et al.<sup>[131,132]</sup> han propuesto un modelo cuya geometría de los tubos de corriente, Figura 1.13, es igualmente establecida en relación directa con la geometría de la entrada-contactor.

[131] M. Olazar, M.J. San José, J.M. Arandes, J. Bilbao, Mixed-flow hydrodynamics. Advances in Engineering, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1996.

[132] M. Olazar, M.J. San José, F.J. Penas, J.M. Arandes, J. Bilbao, Gas flow dispersion in jet-spouted beds. Effect of geometric factors and operating conditions, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 3267.



**Figura 1.13.** Geometría del modelo de flujo de gas para jet spouted bed. Elementos de volumen y tubos de corriente.

### 1.6.3. Modelos para el flujo del sólido

Se ha propuesto<sup>[133]</sup> y comprobado con una sólida base experimental<sup>[131]</sup> un modelo para describir el flujo de sólido en spouted beds cónicos, cuyas ecuaciones fundamentales y auxiliares se han relacionado en la Tabla 1.5.

[133] S. Álvarez, Flujo del sólido en spouted beds cónicos, Universidad del País Vasco, 1997.

[131] M. Olazar, M.J. San José, J.M. Arandes, J. Bilbao, Mixed-flow hydrodynamics. Advances in Engineering, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1996.

El modelo integra el flujo en las zonas spout y anular por resolución conjunta de las ecuaciones de conservación de materia para el gas y para el sólido en ambas zonas del lecho, de la ecuación de conservación de cantidad de movimiento para la zona de spout y de la ecuación fundamental de la teoría plástica de la mecánica de suelos. Así mismo, el modelo comprende como ecuaciones auxiliares correlaciones experimentales recientemente propuestas para describir propiedades características de los spouted beds cónicos como la presión local, la porosidad local<sup>[134]</sup> y la velocidad de ascenso de las partículas<sup>[135]</sup>. La consideración de estas propiedades permite simplificar la resolución de las ecuaciones teóricas del modelo, y lo que es más importante, persigue el acercamiento a la realidad del flujo del sólido y la consideración del efecto sobre este flujo de los factores geométricos del sistema contactor-partícula y de las condiciones de operación. En este sentido el modelo considera implícitamente la geometría del spout.

**Tabla 1.5.** Modelo para describir el flujo de sólido en spouted beds cónicos<sup>[133,136]</sup>.

### ECUACIONES AUXILIARES

#### ZONA DE SPOUT

##### Balace de materia

$$\text{Para el gas:} \quad \frac{\partial}{\partial z} [\varepsilon \rho u_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \varepsilon \rho u_r] = 0 \quad (1.19)$$

$$\text{Para el sólido:} \quad \frac{\partial}{\partial z} [(1 - \varepsilon) \rho_s v_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r (1 - \varepsilon) \rho_s v_r] = 0 \quad (1.20)$$

[134] M.J. San José, M. Olazar, S. Alvarez, J. Bilbao, Local Bed Voidage in Conical Spouted Beds, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2553.

[135] M. Olazar, M.J. San José, S. Alvarez, A. Morales, J. Bilbao, Measurement of particle velocities in conical spouted beds using an optical fiber probe, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4520.

[133] S. Álvarez, Flujo del sólido en spouted beds cónicos, Universidad del País Vasco, 1997.

[136] M. Olazar, M.J. San José, R. Aguado, J. Bilbao, Solid flow in jet spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2716.



**Tabla 1.5.** Continuación.

**ECUACIONES AUXILIARES**

**Balance de cantidad de movimiento**

Para el conjunto gas-sólido:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} [\varepsilon \rho u_z u_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \varepsilon \rho u_z u_r] + \frac{\partial}{\partial z} [(1-\varepsilon) \rho_s v_z v_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r(1-\varepsilon) \rho_s v_z v_r] \\ & = -\frac{\partial P}{\partial z} - \rho g - (\rho_s - \rho)(1-\varepsilon)g - G(\varepsilon) \frac{\partial(1-\varepsilon)}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.21)$$

**ZONAL ANULAR**

**Balance de fuerzas**

Para el sólido:

$$\tan(2\beta) = \frac{\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}}{\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{\partial v_r}{v r}} \quad (1.22)$$

**Balance de materia**

Para el sólido:

$$\frac{\partial}{\partial z} [(1-\varepsilon) \rho_s v_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r(1-\varepsilon) \rho_s v_r] = 0 \quad (1.23)$$

**PARA EL CÁLCULO DE LA POROSIDAD**

En el eje:

$$\varepsilon = 1 - E \left( \frac{z}{H} \right)^2 \quad (1.24)$$

donde

$$E = 1.20 \left( \frac{D_b}{D_o} \right)^{-0.117} \left( \frac{H_o}{D_i} \right)^{-0.969} \left( \frac{u}{u_{ms}} \right)^{-0.710} \gamma^{-0.192} \quad (1.25)$$

En la pared:

$$\varepsilon_w = \varepsilon_o \left( 1 + \frac{H-z}{H} \right)^{1/2} \quad (1.26)$$

Perfil radial:

$$\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_w}{1 + \exp \frac{r-r_s}{f(r_s)}} + \varepsilon_w \quad (1.27)$$

donde

$$f(r_s) = 27.81 r_s^{2.41} \quad (1.28)$$

**Tabla 1.5.** Continuación.**ECUACIONES AUXILIARES****PARA EL CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DEL SOLIDO**

Zona de spout: 
$$v_z = v_o \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_s} \right) \right]^{m_z} \quad (1.29)$$

donde 
$$\frac{dv_o}{dz} v_o = \frac{3}{4} \frac{CD\rho(u_o - v_o)|u_o - v_o|}{\rho_s d_p} - \frac{(\rho_s - \rho)g}{\rho_s} \quad (1.30)$$

$$m_z = 1 + (m_o - 1) \exp(-100 z^2) \quad (1.31)$$

$$m_o = 1.41 \left( \frac{d_p}{D_i} \right)^{-0.31} \left( \frac{H_o}{D_i} \right)^{0.77} \left( \frac{u}{u_{ms}} \right)^{0.80} \gamma^{0.50} \exp\left( \frac{-1.81 D_o}{D_i} \right) \quad (1.32)$$

**PARA EL CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DEL GAS**

En el eje: 
$$u_o 8.0 \left( 1 + 300 H_o + 3.8 \frac{H_o}{D_o^2} \right) \gamma^{0.60} (d_p \phi)^{0.80} \left( \frac{K}{1+K} \right) Q_g^* \quad (1.33)$$

donde 
$$K = \exp[-C_3(\rho - C_2)/\rho] \quad (1.34)$$

$$C_2 = 6.2 D_o - (d_p \phi)^{0.33} + (0.10 - 1.69 \cdot 10^{-5} \rho_s) \quad (1.35)$$

$$C_3 = (3.68 - 1.42 \cdot 10^{-3} \rho_s) \left( \frac{D_o}{d_p} \right)^{0.70} \left( \frac{D_c}{D_o} \right)^{3.38} \gamma^{1.54} \quad (1.36)$$

En la pared: 
$$u_w = 20 \rho^{*2} \exp(-1.4 \rho^{*2}) \quad (1.37)$$

donde 
$$\rho^* = \frac{\rho - \rho_o}{\rho - \rho_N} \quad (1.38)$$

**Tabla 1.5.** Continuación.

**ECUACIONES AUXILIARES**

Perfil radial: 
$$u_z = (u_o - u_w)f(r, z) + u_w \tag{1.39}$$

donde 
$$f = \frac{1}{2} \left\{ a_1 + \left( a_2 + a_3 \frac{r^2}{r_w^2} \right) \cos \left( \frac{\pi r}{r_w} \right) \right\} \tag{1.40}$$

$$a_1 = 2.9317 \frac{\bar{u}_z - u_w}{u_o u_w} + 0.1282 \tag{1.41}$$

$$a_2 = 2 - a_1 \tag{1.42}$$

$$a_3 = 2(a_1 - 1) \tag{1.43}$$

$$\bar{u}_z = \frac{Q_g}{\frac{\pi}{4} \{ \varepsilon_s D_o^2 + \varepsilon_a [(D_i + 2z \tan(\gamma / 2))^2 - D_o^2] \}} \tag{1.44}$$

Puede considerarse que el modelo descrito supone un considerable avance en la representación real del flujo de sólido, pues los modelos propuestos en la bibliografía para el spout y para la zona anular son solo aplicables a spouted beds cilíndricos y, bien suponen constante el diámetro del spout con la posición longitudinal, o bien adoptan correcciones simplificadas para adecuarse a la realidad, basándose en medidas experimentales<sup>[112,130]</sup>, en criterios de estabilidad<sup>[137]</sup>, o por cálculo, bien a partir de restricciones impuestas por la distribución de porosidad y por la pérdida de carga<sup>[138]</sup>, o simplemente a partir del ajuste empírico al

[112] K.B. Mathur, N. Epstein, Spouted beds, Academic Press, New York, 1974.

[130] C.J. Lim, K.B. Mathur, Fluidization, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.

[137] G.K. Khoe, Mechanics of spouted beds, Dissertation, Delft University, 1980.

[138] D. Kürsád, B. Kilkis, Numerical analysis of spouted-bed hydrodynamics, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 297.

modelo <sup>[139]</sup>. El modelo de Krzywanski et al. <sup>[140]</sup> supuso una considerable mejora respecto a los modelos anteriores, considerando la evolución del diámetro del spout con la altura.

---

[139] J. Day, M. Morgan, H. Littman, Measurements of spout voidage distributions, particle velocities and particle circulation rates in spouted beds of coarse particles .2. Experimental-verification, Chem. Eng. Sci. 42 (1987) 1461.

[140] R.S. Krzywanski, N. Epstein, B.D. Bowen, Multi-dimensional model of a spouted bed, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 858.



## ***2. EXPERIMENTAL***



## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1. Propiedades fisicoquímicas de la biomasa**

En este Trabajo se han empleado hasta 13 tipos de biomasa, todas ellas seleccionadas por ser susceptibles de valorización energética por combustión, por contar con unas propiedades fisicoquímicas compatibles con un sistema de combustión de materiales sólidos particulados, por ser representativas de un conjunto de materiales sobre los que se puede aplicar la tecnología propuesta y por ser complementarias para garantizar un abastecimiento constante y no estacional de una futura planta de combustión de biomasa.

Conviene aclarar sin embargo que no todos los tipos de biomasa se han empleado en cada uno de los aspectos en los que se ha ahondado en este Trabajo y que se desgranán detalladamente en los capítulos siguientes, en primer lugar porque no todos ellos requerían tal variedad de alimentaciones y en segundo lugar por una limitación temporal intrínseca al desarrollo de una investigación en el marco de una Tesis Doctoral.

Los tipos de biomasa empleados incluyen pellets, que es un producto fabricado expresamente para la alimentación de calderas de biomasa y disponible comercialmente, residuos de industria maderera (serrín de *pinus insignis*, *acacia dealbata* y *eucaliptus plantatio*), residuos de la industria alimentaria (cáscara de arroz y de nuez y huesos de aceituna), residuos forestales (*cytisis multiflorus*, *pterospartum tridentatum* y *pteridium aquilinum*), dos tipos de herbáceas (*miscanthus sinensis* y *rumex tianschanicus*) y poseidonia (*posidonia oceanica*), un residuo muy habitual en la limpieza de playas del Mediterráneo.

A la llegada al laboratorio las biomásas son inspeccionadas para desechar aquellas que puedan incorporar residuos de otra naturaleza (plásticos, cartón, tierra, arena...) o que no se encuentren en un estado óptimo para el almacenamiento (putrefacción, exceso de humedad extra particular, tratamiento severo con conservantes...). Las biomásas se

suministran en formas muy diversas. Algunas como los pellets son materiales compactados, y otras como la cáscara de arroz se producen naturalmente como materiales particulados, pero en ambos casos el tamaño de partícula es bastante uniforme. Otras sin embargo son subproductos de procesos de corte y troceado (astillas y serrines) o se suministran parcialmente troceadas para facilitar su empaquetamiento, manipulación y transporte, pero requieren de un proceso de trituración posterior en el laboratorio (molino de cuchillas Restsch SM 2000 con luz de malla de 2 mm) para adaptar su granulometría a las condiciones de aplicación industrial. Posteriormente las biomásas se someten a un proceso de secado a temperatura ambiente para que alcancen la humedad de equilibrio en las condiciones del laboratorio y se procede a su envasado, etiquetado y caracterización como paso previo a la utilización en los diferentes estudios llevados a cabo.

Todas las biomásas han sido sometidas a una caracterización exhaustiva de todas las propiedades fisicoquímicas que afectan a cualquiera de los aspectos estudiados, y que incluye la determinación de la granulometría, el contenido de humedad, la densidad de partícula y de lecho, la esfericidad, el análisis inmediato y elemental y la potencia calorífica.

- **Granulometría**

Para el tamizado y la determinación de la granulometría de cada una de las biomásas se ha empleado una torre de tamices con luces de malla de 4.0, 3.0, 2.0, 1.6 y 1.0 mm, que permite obtener 6 fracciones. Para los estudios fluidodinámicos y la alimentación en la planta de combustión se ha desechado la primera fracción ( $d_p > 4.0$  mm) y se ha trabajado con el resto de fracciones. Para los ensayos realizados en equipos de análisis (termobalanza, bomba calorimétrica) se ha empleado la fracción más fina ( $d_p < 1.0$  mm) para evitar limitaciones en la transferencia de materia y energía.



Para los estudios fluidodinámicos el diámetro de partícula medio se ha determinado mediante la siguiente expresión:

$$\bar{d}_p = 1 / \left[ \sum (x_i / d_{pi}) \right] \quad (2.1)$$

donde  $X_i$  es la fracción en masa de cada una de los cortes obtenidos por tamizado, y  $d_{pi}$  el diámetro de partícula representativo de dicho corte. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.1.

- **Densidad de partícula**

La densidad de partícula,  $\rho_s$ , es un parámetro fundamental para abordar la caracterización hidrodinámica. La medida resulta relativamente sencilla en materiales de forma regular y tamaño de partícula homogéneo, en cuyo caso los métodos habituales incluyen la determinación de la masa y el volumen de una partícula. Sin embargo cuando se trata de partículas morfológicamente heterogéneas, de forma y tamaño irregular o con una acusada rugosidad superficial, la determinación del volumen está sujeta a ciertas incertidumbres<sup>[141]</sup>. Adicionalmente las propiedades higroscópicas de la biomasa vegetal, que dependen del tipo de material<sup>[142]</sup>, suponen un problema para la estimación del volumen mediante el empleo de métodos basados en el desplazamiento de líquidos. Igualmente la compactación mecánica no es válida para biomasa vegetal particulada, ya que ofrece valores muy superiores a los reales. Esto se debe a que esta técnica reduce el espacio entre las fibras naturales en su colocación habitual cuando se producen en la planta. Por estas razones en este Trabajo se ha optado por desarrollar una metodología para la medida de la densidad de partícula basada en la porosimetría de mercurio (AUTOPORE II 9220 de

---

[141] F. Rabier, M. Temmerman, T. Böhm, H. Hartmann, P. Daugbjerg Jensen, J. Rathbauer, et al., Particle density determination of pellets and briquettes, *Biomass Bioenergy*. 30 (2006) 954.

[142] P. Lehtikangas, Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark, *Biomass Bioenergy*. 19 (2000) 287.

Micromeritics), que se ha validado previamente con materiales de densidad conocida y que ha sido objeto de una publicación<sup>[143]</sup>.

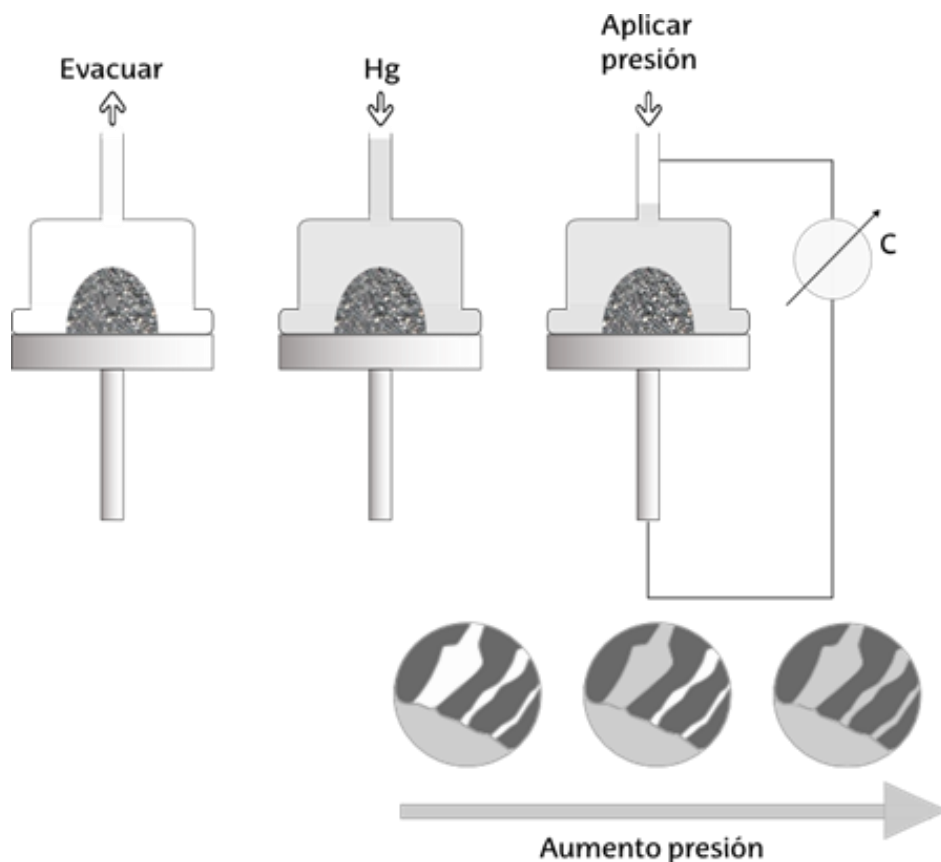
Para la realización del análisis se selecciona una muestra representativa de biomasa, teniendo en cuenta que para las biomásas más porosas se debe emplear una mayor cantidad de muestra, de manera que se respeten los límites de medida del capilar del penetrómetro, establecidos entre el 25 y el 90% del volumen del capilar. La muestra se seca antes del análisis en estufa a 105 °C durante al menos 12 h.

El proceso que sigue la muestra durante el análisis se resume en la Figura 2.1. El penetrómetro se pesa y se coloca en posición horizontal en el equipo, minimizando de esta manera los efectos de la presión de cabeza, la cual podría limitar el rango a baja presión (diámetro de poro grande). Inicialmente se realiza un vacío para liberar el interior del penetrómetro de gases atmosféricos y vapores (generalmente agua), luego se introduce el mercurio hasta rebosar y el exceso es retirado de la base del penetrómetro. A la presión mínima, al comienzo del análisis, el mercurio solo puede penetrar en los poros grandes de la muestra ( $> 360 \mu\text{m}$ ). Tras esta primera etapa el penetrómetro es retirado del puerto de baja presión, se pesa y se coloca verticalmente (con el capilar hacia arriba) en el puerto de alta presión, de manera que la presión ejercida sobre la muestra es la atmosférica más la creada por la cabeza de mercurio en el capilar por encima de la muestra. El análisis a alta presión se realiza entre la presión atmosférica y 2000 atm. Para alcanzar estas altas presiones el penetrómetro se sumerge en una cámara de aceite hidráulico que transmite la presión generada en las bombas. A medida que el mercurio entra en la red porosa del material, el espacio ocupado por la muestra en el capilar disminuye. Como el mercurio penetra en los poros, su nivel en el capilar cae y la cantidad (relacionada con el volumen de los poros) es registrada. La inversión de la bomba hidráulica disminuye la presión, lo que permite la generación de datos de extrusión. Al final del análisis, los datos de volumen

---

[143] J.F. Saldarriaga, A. Pablos, A.T. Aguayo, R. Aguado, M. Olazar, Determinación de la densidad de partícula mediante porosimetría de mercurio para el estudio fluidodinámico de biomasa en lechos móviles, *Av. En Cienc. E Ing.* 5 (2014) 63.

de mercurio, tanto en baja como en alta presión, se representan en una gráfica correlacionando el diámetro del poro con la intrusión acumulada. Los resultados obtenidos para todas las biomazas empleadas en este Trabajo se muestran en la Tabla 2.1.



**Figura 2.1.** Diagrama del proceso de intrusión de mercurio.

- **Densidad de lecho**

La densidad de lecho,  $\rho_b$ , se calcula como el cociente entre la masa del material y el volumen que ocupa en un empaquetamiento no forzado. Para su determinación se ha empleado un recipiente cuyo diámetro es por lo menos 10 veces superior al diámetro de partícula, y cargando un lecho hasta una altura 10 veces superior al diámetro del recipiente.

- **Esfericidad**

Dado que resulta imposible la medida directa, la esfericidad,  $\phi$ , se ha estimado mediante la correlación de Brown y Richards<sup>[144]</sup>. Los valores calculados se muestran en la Tabla 2.1.

- **Humedad**

El contenido de humedad se ha determinado siguiendo la norma ISO-589 y también en un analizador halógeno de humedad HR83 de Mettler Toledo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.1.** Propiedades físicas de las distintas biomásas empleadas en este estudio.

Biomásas	$d_p$ , mm	$\rho_s$ , kg m <sup>-3</sup>	$\rho_b$ , kg m <sup>-3</sup>	$\phi$	Gerldart
Pellet	8.00	734	657	0.80	D
<i>Pinus insignis</i>	0.76	496	189	0.52	D
<i>Acacia dealbata</i>	0.55	425	138	0.40	B
<i>Eucalyptus plantatio</i>	0.59	432	122	0.42	B
Cáscara de arroz	1.48	975	127	0.20	D
Cascara de nuez	2.18	1140	610	0.69	D
Hueso de aceituna	2.33	1220	650	0.73	D
<i>Cytisus multiflorus</i>	0.62	415	139	0.40	B
<i>Pterospartum tridentatum</i>	0.65	421	127	0.45	B
<i>Pteridium aquilinum</i>	1.57	441	148	0.44	B
<i>Miscanthus sinensis</i>	1.55	436	146	0.43	B
<i>Rumex tianschanicus</i>	0.93	406	121	0.40	B
Poseidonia	1.02	702	119	0.24	B

[144] R.L. Brown, J.C. Richards, Principles of powder mechanics, Pergamon Press, 1970.

- **Análisis inmediato**

El análisis inmediato se ha llevado a cabo en una termobalanza TGA Q5000IR de TA Instruments siguiendo la norma ASTM D5142. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.2.

Este equipo también se ha utilizado para el desarrollo de una metodología de análisis rápido de la biomasa (Capítulo 3).

- **Análisis elemental**

Para la realización del análisis elemental se ha utilizado un analizador LECO TruSpec CHN con el módulo TruSpec-S para la determinación del azufre, siguiendo las indicaciones de las normas ASTM D5373 e ISO19579. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.3.

- **Potencia calorífica**

La potencia calorífica superior se ha medido con una bomba calorimétrica isoperibólica Parr 1356. Al tratarse de materiales que no forman una pastilla duradera en las condiciones de trabajo habituales se elaboraron cápsulas con un material estándar, restando al resultado del análisis el valor de la potencia calorífica del soporte. Los resultados obtenidos para todas las biomásas se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Análisis inmediato de las biomásas vegetales estudiadas.

<b>Biomásas</b>	<b>Humedad (% p/p, b.s.)</b>	<b>Materia volátil (% p/p, b.s.)</b>	<b>Carbono fijo (% p/p, b.s.)</b>	<b>Cenizas (% p/p, b.s.)</b>	<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>
Pellet	7.86	87.04	12.25	0.71	18.74
<i>Pinus insignis</i>	8.69	85.85	12.79	1.35	18.84
<i>Acacia dealbata</i>	8.75	87.87	9.64	2.50	17.10
<i>Eucalyptus plantatio</i>	9.09	91.24	6.95	1.81	18.87
Cáscara de arroz	8.40	65.33	10.04	24.63	13.76

**Tabla 2.2.** Continuación.

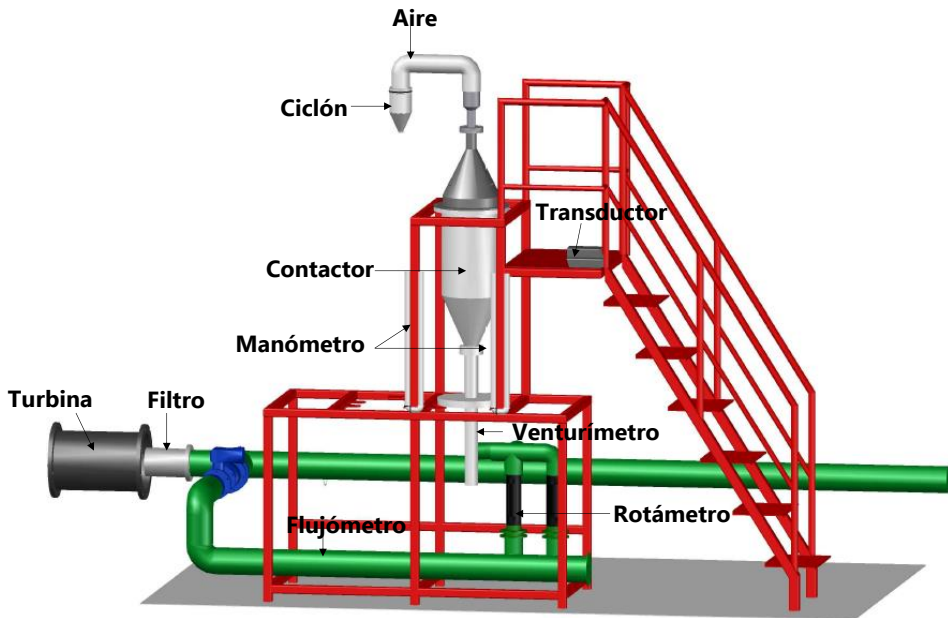
<b>Biomosas</b>	<b>Humedad (% p/p, b.s.)</b>	<b>Materia volátil (% p/p, b.s.)</b>	<b>Carbono fijo (% p/p, b.s.)</b>	<b>Cenizas (% p/p, b.s.)</b>	<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>
Cáscara de nuez	10.95	78.67	21.08	0.25	20.12
Hueso de aceituna	8.83	72.21	27.21	0.58	20.36
<i>Cytisus multiflorus</i>	7.21	94.36	4.17	1.46	17.30
<i>Pterospartum tridentatum</i>	7.71	87.60	10.68	1.71	18.50
<i>Pteridium aquilinum</i>	12.44	68.27	22.09	9.63	17.50
<i>Miscanthus sinensis</i>	11.32	83.32	12.27	4.41	18.26
<i>Rumex tianschanicus</i>	9.34	91.04	3.81	5.14	16.91
Poseidonia	16.40	27.86	6.59	51.46	16.40

**Tabla 2.3.** Análisis elemental de las biomosas vegetales estudiadas.

<b>Biomosas</b>	<b>C (% p/p, b.s.)</b>	<b>H (% p/p, b.s.)</b>	<b>N (% p/p, b.s.)</b>	<b>O (% p/p, b.s.)</b>	<b>S (% p/p, b.s.)</b>
Pellet	43.10	6.25	0.61	49.31	0.02
<i>Pinus insignis</i>	42.80	6.42	0.13	49.28	0.02
<i>Acacia dealbata</i>	46.46	4.86	1.14	44.99	0.06
<i>Eucalyptus plantatio</i>	46.01	4.35	0.45	47.37	0.01
Cáscara de arroz	31.60	5.20	0.70	37.79	0.09
Cáscara de nuez	43.40	6.40	0.15	49.79	0.01
Hueso de aceituna	42.60	6.46	0.08	50.26	0.01
<i>Cytisus multiflorus</i>	46.83	4.87	0.87	45.91	0.06
<i>Pterospartum tridentatum</i>	48.63	5.15	1.09	43.37	0.05
<i>Pteridium aquilinum</i>	39.80	6.06	1.40	42.73	0.38
<i>Miscanthus sinensis</i>	38.00	6.21	0.56	50.55	0.27
<i>Rumex tianschanicus</i>	36.50	5.88	1.01	51.28	0.19
Poseidonia	17.15	3.68	0.62	43.39	0.71

## 2.2. Planta de estudios fluidodinámicos

En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la planta piloto empleada para la realización del estudio fluidodinámico y la determinación de los tiempos de ciclo de las partículas (Capítulo 4).



**Figura 2.2.** Esquema de la planta piloto de estudios fluidodinámicos.

La planta consta de una soplante que suministra un caudal máximo de aire de  $300 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  a una presión de 1500 mm.c.a. La medida del caudal se realiza con dos medidores de flujo másico en serie controlados por ordenador y utilizados en los intervalos de  $2.5\text{-}50 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  y  $50\text{-}250 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  respectivamente. El flujo de aire deseado se fija mediante la apertura o cierre de una válvula de mariposa actuada por medio de un motor eléctrico que envía el exceso de aire al exterior. Cuando el caudal requerido es menor a  $50 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ , el aire pasa por el primer medidor siendo regulado en el segundo por medio de otra electroválvula. La precisión de este sistema de control hace que el error en la medida sea siempre inferior al 0.5%.

La medida de la pérdida de presión del lecho se realiza para todo el rango de medidas mediante un transductor de presión diferencial (Siemens Teleperm). El equipo envía una señal de 4 a 20 mA a un registrador de datos (Alhborn Almemo 2290-8) conectado a un ordenador que procesa y almacena la señal mediante el software de control AMR. Este software además recibe datos de la velocidad del aire, por lo que permite obtener en continuo las curvas de pérdida de carga vs. velocidad.

Se han utilizado cuatro contactores cónicos de polimetilmetacrilato, cuyas características geométricas se resumen en el esquema de la Figura 2.3.

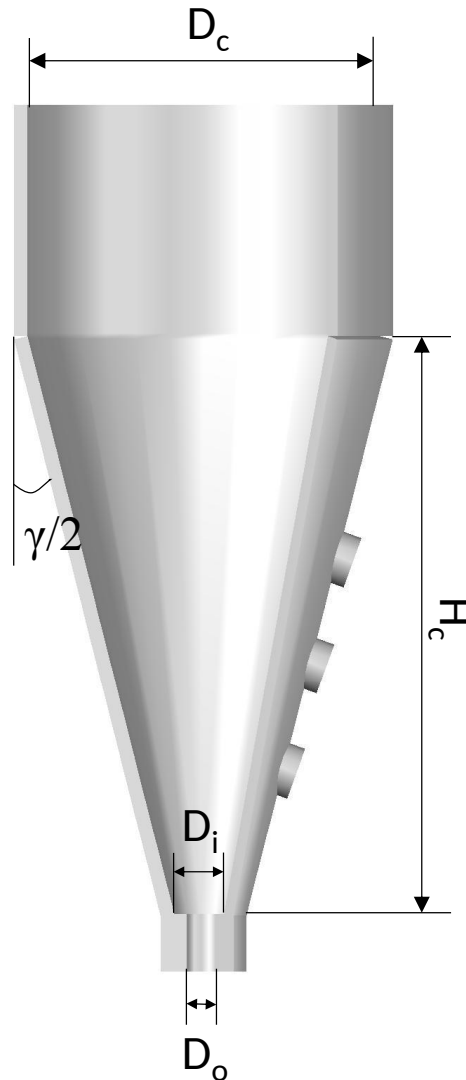
Las dimensiones son: altura total (sección cónica más cilíndrica), 1.16 m; diámetro de la zona cilíndrica,  $D_c$ , 36 cm; diámetro de la base,  $D_i$ , 0.068 m. La unidad permite operar con diferentes ángulos de cono,  $\gamma$ , habiéndose ensayado en el estudio fluidodinámico de esta Tesis los contactores de 28°, 33°, 36° y 45°, correspondientes a una altura de la sección cónica,  $H_c$ , 0.60, 0.51, 0.47 y 0.38 m respectivamente. Los valores del diámetro de entrada del gas,  $D_o$ , ensayados son 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 m. Los valores de la altura del lecho estancado,  $H_o$ , son 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 m.

Los contactores están diseñados para trabajar con tubos centrales, que se fijan a la entrada de la sección cónica. Estos dispositivos internos consisten en tubos de acero de forma cilíndrica que se colocan en el eje central del contactor, y han demostrado ser de gran ayuda para mejorar la estabilidad del lecho y dotar a la tecnología de lecho en surtidor de una gran flexibilidad en términos de circulación del sólido, caudal de gas, pérdida de carga, etc. <sup>[145]</sup>.

---

[145] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463.





**Figura 2.3.** Factores geométricos característicos de los contactores utilizados en el estudio fluidodinámico.

En esta Tesis se han empleado dos tipos de tubos centrales: Tubos no porosos, Figura 2.4a, y tubos con aberturas, Figura 2.4b. Los primeros son los más convencionales y disponen de tres patas unidas a la base del contactor, mientras que en los segundos la cara cilíndrica lateral está parcialmente abierta. En ambos casos el diámetro del tubo,  $D_T$ , es 0.054 m. La altura total de los tubos no porosos,  $L_T$ , es de 0.37 m. Si bien inicialmente

se había previsto trabajar con dos valores de la altura de la zona de entrada (distancia entre la boquilla de entrada de gas y el extremo inferior del tubo),  $L_H$ , 0.15 y 0.075 m, en esta Tesis se ha comprobado que la primera, aunque es válida para trabajar con materiales de densidad elevada como arena y bolas de vidrio<sup>[146–148]</sup>, no garantiza la estabilidad del lecho cuando se trabaja con partículas irregulares de biomasa vegetal, por lo que el estudio hidrodinámico se ha realizado exclusivamente con la segunda. En los tubos con aberturas se han ensayado dos valores de ancho de la cara lateral (la relación de apertura),  $W_H$ , 0.022 m (relación de apertura 60%) y 0.012 (77%). La altura total de los tubos abiertos es de 0.50 m, lo que significa que el tubo sobresale al menos 0.20 m por encima de la superficie del lecho. Esta longitud se ha escogido con base a estudios realizados anteriormente con partículas finas<sup>[123,124,146,149,150]</sup>.

En los experimentos realizados para la caracterización fluidodinámica de los lechos de biomasa (determinación de la velocidad mínima de spouting,  $u_{ms}$ ) así como para el análisis de los tiempos de ciclo, antes de comenzar el experimento se debe preparar la planta seleccionando y colocando el contactor y el diafragma que establece el diámetro de entrada ( $D_o$ ). Adicionalmente en la base del contactor se coloca una malla con el fin de que las partículas no se caigan al interior del tubo de entrada de aire. A continuación se carga el lecho de la biomasa correspondiente al experimento hasta la altura deseada y sobre la parte superior del contactor

---

[146] H. Altzibar, G. Lopez, M. Olazar, J. Bilbao, Effect of temperature on fine particle drying in a draft-tube conical spouted bed, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 1130.

[147] H. Altzibar, G. Lopez, S. Alvarez, M.J. San José, A. Barona, M. Olazar, a draft-tube conical spouted bed for drying fine particles, *Dry. Technol.* 26 (2008) 308.

[148] M. Olazar, G. Lopez, H. Altzibar, M. Amutio, J. Bilbao, drying of biomass in a conical spouted bed with different types of internal devices, *Dry. Technol.* 30 (2011) 207.

[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 463.

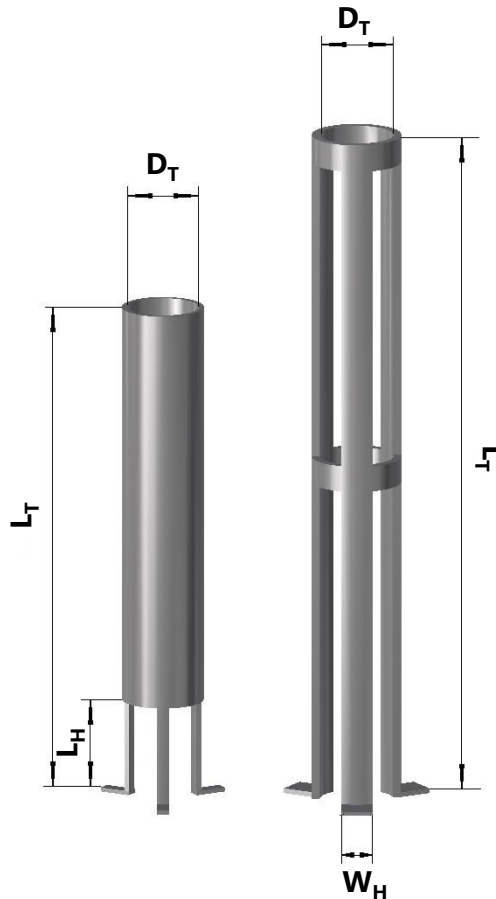
[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995.

[146] H. Altzibar, G. Lopez, M. Olazar, J. Bilbao, Effect of temperature on fine particle drying in a draft-tube conical spouted bed, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 1130.

[149] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Operating and peak pressure drops in conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 415.

[150] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Effect of draft tube geometry on pressure drop in draft tube conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1865.

se coloca una tapa que dirige el aire y los finos arrastrados a un ciclón para su separación. Se verifica el correcto funcionamiento de los instrumentos de media y se abre la válvula de bypass a tope para evitar que un exceso de caudal de aire arrastre el lecho en el siguiente experimento.



**Figura 2.4.** Esquema de los dispositivos internos utilizados en el estudio fluidodinámico. a) Tubo no poroso, b) tubo con aberturas.

En los ensayos encaminados a determinar la velocidad mínima de spouting, se procede a aumentar lentamente el caudal de aire que atraviesa el lecho hasta observar la aparición de la fuente y se aumenta aún más hasta alcanzar un régimen de spouting bien desarrollado. Después se procede a la reducción progresiva del caudal hasta que la fuente característica de este régimen de contacto desaparece. El ordenador registra en continuo la evolución de la pérdida de carga y del caudal de

gas, y se anota además el momento de la aparición y desaparición de la fuente. Se ha repetido cada experimento al menos tres veces, y en más ocasiones si se observaba mucha variación en los resultados medidos.

Para los experimentos encaminados a la determinación de los tiempos de ciclo se realizó todo el procedimiento anterior y antes de encender el panel de control se procedió a adicionar al lecho una partícula isodrómica de poliesteireno expandido coloreada como trazador. Se pone en marcha la soplante, se establece el caudal deseado y se registran los tiempos de ciclo manualmente. Para cada sistema se registran al menos 120 ciclos, y se mide al menos 20 veces el tiempo que tarda la partícula marcada en descender en un ciclo largo junto a la pared desde la superficie del lecho hasta su desaparición para incorporarse nuevamente a la fuente.

## **2.3. Transferencia de calor**

El estudio de la transferencia de calor en lechos de arena, biomasa y lechos mixtos (Capítulo 5) se ha llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Biológica de la Universidad de British Columbia (Vancouver, Canadá), y es el resultado de una estancia de 6 meses bajo la dirección de los Prof. John Grace y C. Jim Lim.

El elemento más característico de la instrumentación usada en esta parte de la Tesis es la sonda de transferencia de calor y el circuito diseñado para controlar y mantener la sonda a temperatura constante. El coeficiente de convección instantáneo,  $h$ , se obtiene mediante la medición de la potencia requerida para mantener constante la temperatura de la sonda.

La sonda de transferencia de calor consiste de una fina película de paladio montada en una pieza de vidrio de aproximadamente 10 mm de diámetro. La elección de esta configuración se debe a la necesidad de realizar medidas de transferencia de calor desde la sonda y de su temperatura de forma rápida, fácil y con una alta precisión, lo que exige que el área de la sonda y su masa sean pequeños. Este tipo de dispositivos han sido empleados previamente en la bibliografía<sup>[151,152]</sup>, aunque en las primeras versiones presentaban la desventaja de que la temperatura de la sonda no se mantenía constante o requería un circuito analógico excesivamente complejo. Posteriormente Wu<sup>[153]</sup> desarrolló un circuito digital simple para mantener la temperatura de la sonda constante que sirvió como base para el desarrollado en este Trabajo (Figura 2.5).

La sonda está conectada en un extremo a una fuente de alimentación continua programable (BK Precision modelo 1696) y en el otro a una resistencia de referencia. La corriente pasa a través de la sonda y la

---

[151] N.M. Catipovic, Heat transfer to horizontal tubes in fluidized beds: experiment and theory, Oregon State University, 1979.

[152] J. Tuot, R. Clift, Heat transfer around single bubbles in a two-dimensional fluidized bed, *AICHE J.* 69 (1973) 78.

[153] R. Wu, Heat transfer in circulating fluidized beds, University of British Columbia, 1989.

resistencia de referencia, provocando un calentamiento de la película de paladio. Se miden y se registran los voltajes antes y después de la sonda,  $V_1$  y  $V_2$  respectivamente, usando una tarjeta AD-DA (Tecmar Labmaster TM-40) conectada a un ordenador. A partir del valor de la resistencia de referencia,  $R_f$ , la corriente que pasa a través del circuito,  $I$ , puede calcularse a partir:

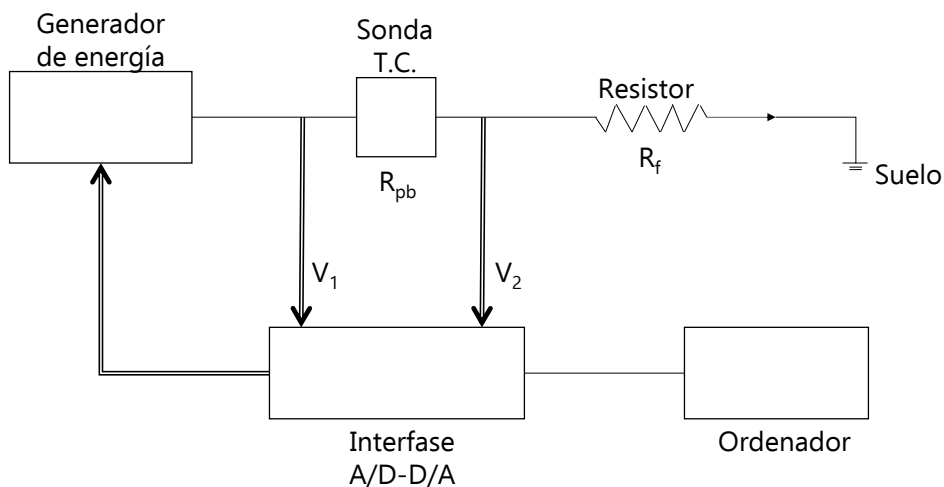
$$I = \frac{V_2}{R_{pb}} \quad (2.2)$$

La resistencia de la sonda,  $R_{pb}$ , viene dada por:

$$R_{pb} = \frac{(V_1 - V_2)}{I} \quad (2.3)$$

Combinando las ec. (2.2) y (2.3) se obtiene:

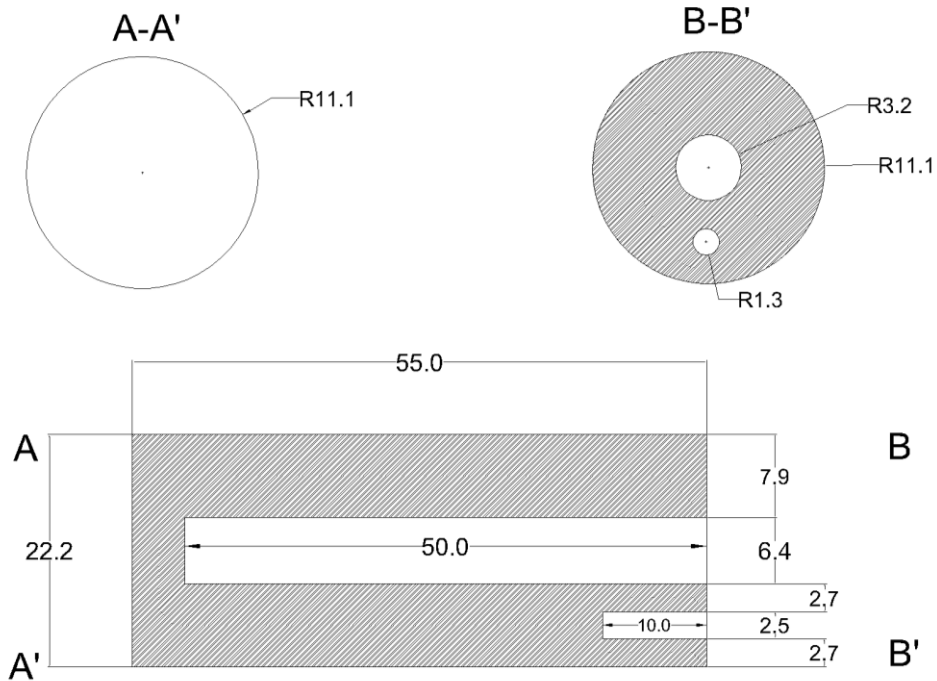
$$R_{pb} = R_f \frac{(V_1 - V_2)}{V_2} \quad (2.4)$$



**Figura 2.5.** Esquema del circuito de control de la temperatura de la sonda de transferencia de calor.

La sonda se monta en el extremo de un calentador eléctrico que consiste en una varilla de aluminio de 55 mm de largo y 22.2 mm de

diámetro (Figura 2.6). El elemento de calefacción es un cartucho de alta densidad (HDC00030) insertado en el medio de la varilla desde su otro extremo. La temperatura del calentador es medida por medio de un termistor, y se mantiene ligeramente más baja que la de la sonda para minimizar y estabilizar la pérdida de calor de la parte posterior de la sonda. Además esta configuración permite estabilizar y limitar las variaciones de temperatura del soporte de vidrio. Durante los experimentos, la temperatura media de la sonda y el calentador se mantienen aproximadamente en 83 °C y 80 °C respectivamente. Esta pequeña diferencia es necesaria para mantener la estabilidad del controlador.

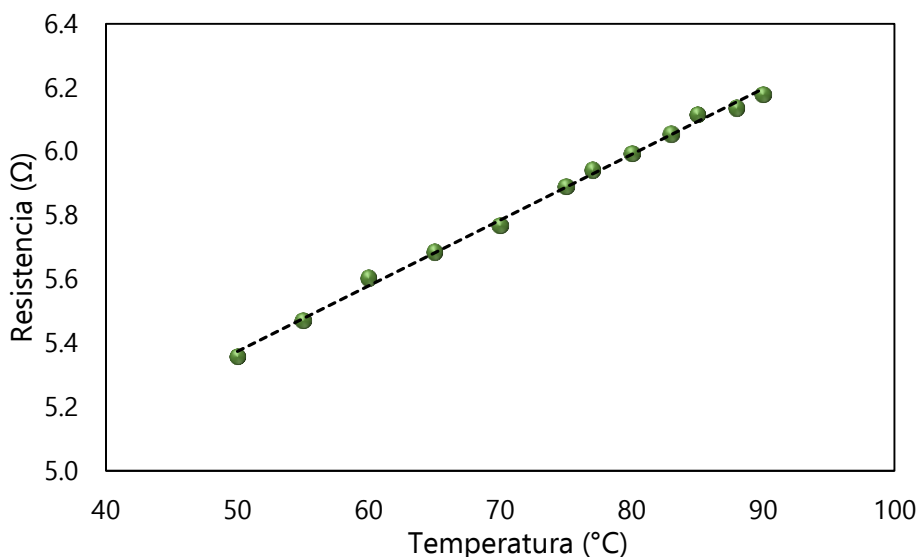


**Figura 2.6.** Especificaciones geométricas del dispositivo empleado para el estudio de la transferencia de calor.

Durante la puesta a punto del dispositivo se procedió a medir la resistencia de la sonda sumergida en un baño de agua a diferentes temperaturas, comprobando que existe una relación lineal entre ambos

parámetros (Figura 2.7). Por lo tanto la temperatura de la sonda,  $T_{pb}$ , puede obtenerse a partir de la medida de la resistencia eléctrica de la misma.

La temperatura de la sonda se controla mediante la modificación del voltaje suministrado por la fuente de alimentación programable. El ordenador supervisa continuamente el voltaje y calcula la temperatura correspondiente, de manera que si disminuye por debajo del punto de ajuste, envía una orden de aumento del voltaje a la fuente de alimentación que provoca un aumento de la potencia suministrada y un ligero calentamiento de la película de paladio, con lo que su temperatura vuelve al punto consigna.



**Figura 2.7.** Relación entre la resistencia eléctrica y la temperatura de la sonda.

La película de paladio actúa como elemento calentador y como sensor de temperatura. En cualquier instante, la potencia disipada por la película viene dada por:



$$q = I(V_1 - V_2) \quad (2.5)$$

Combinando las ec. (2.2) y (2.3) se obtiene:

$$q = \frac{V_2(V_1 - V_2)}{R_f} \quad (2.6)$$

El coeficiente de convección instantáneo puede calcularse entonces con la siguiente expresión:

$$h = \frac{q}{A(T_{pb} - T_b)} \quad (2.7)$$

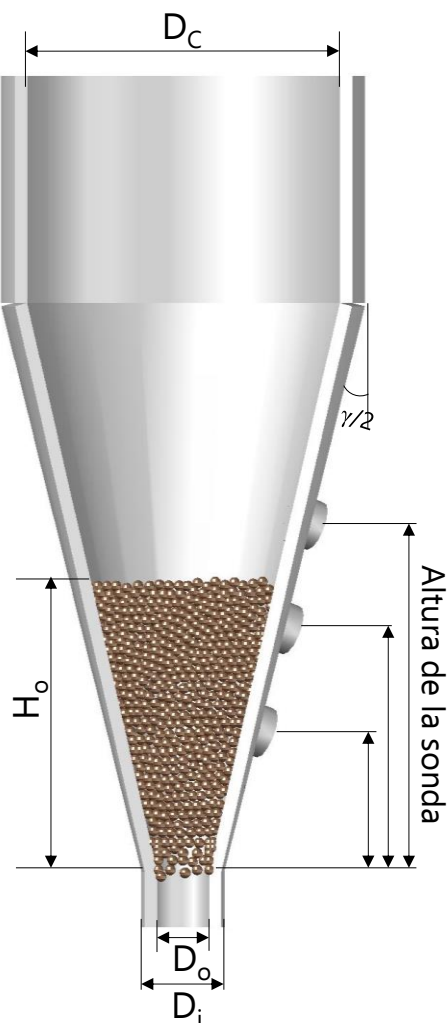
donde A es el área de la película y  $T_b$  es la temperatura del lecho.

En la Figura 2.8 se muestra el esquema del contactor empleado en el estudio de la transferencia de calor, que es similar a los empleados en el estudio fluidodinámico, con la peculiaridad de que se trata de medio contactor cortado axialmente y cuenta con tres entradas perpendiculares a la pared del reactor para posibilitar la medida en la pared del contactor por el dispositivo de medida de transferencia de calor descrito anteriormente. Está fabricado en polimetilmetacrilato, con un diámetro de columna,  $D_c$ , de 0.304 m, un ángulo de cono,  $\gamma$ , de  $28^\circ$  y un diámetro de entrada del gas,  $D_o$ , de 0.05 m. Se ha trabajado con tres alturas de lecho,  $H_o$ , 0.10, 0.20 y 0.30 m, introduciendo la sonda en las tres posiciones disponibles: z, 0.10, 0.20 y 0.35 m. Para la altura menor se tomaron dos medidas, una en la pared y otra introduciendo la sonda 2 cm. Para las otras dos alturas se tomaron tres medidas: Junto a la pared e introduciendo la sonda 1 y 3 cm respectivamente.

El estudio de la transferencia de calor se ha realizado sobre lechos de serrín, arena y mezclas de ambos. El serrín corresponde al grupo D de la clasificación de Geldart y la arena al grupo A, y sus propiedades, medidas con los mismos equipos y técnicas que se han descrito en el Apartado 1.1 de este Capítulo, se muestran en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Propiedades de los lechos usados en el estudio de la transferencia de calor.

Propiedades	Serrín	Arena
Diámetro medio, $d_p$ , mm	0.76	0.17
Densidad de partícula, $\rho_b$ , ( $\text{kg m}^{-3}$ )	496	2650
Densidad de lecho, $\rho_s$ , ( $\text{kg m}^{-3}$ )	189	1690
Contenido de humedad, (%)	9.0	9.3
Número de Arquímedes, (Ar)	$6.7 \cdot 10^3$	$4.0 \cdot 10^2$
Clasificación Geldart	D	A

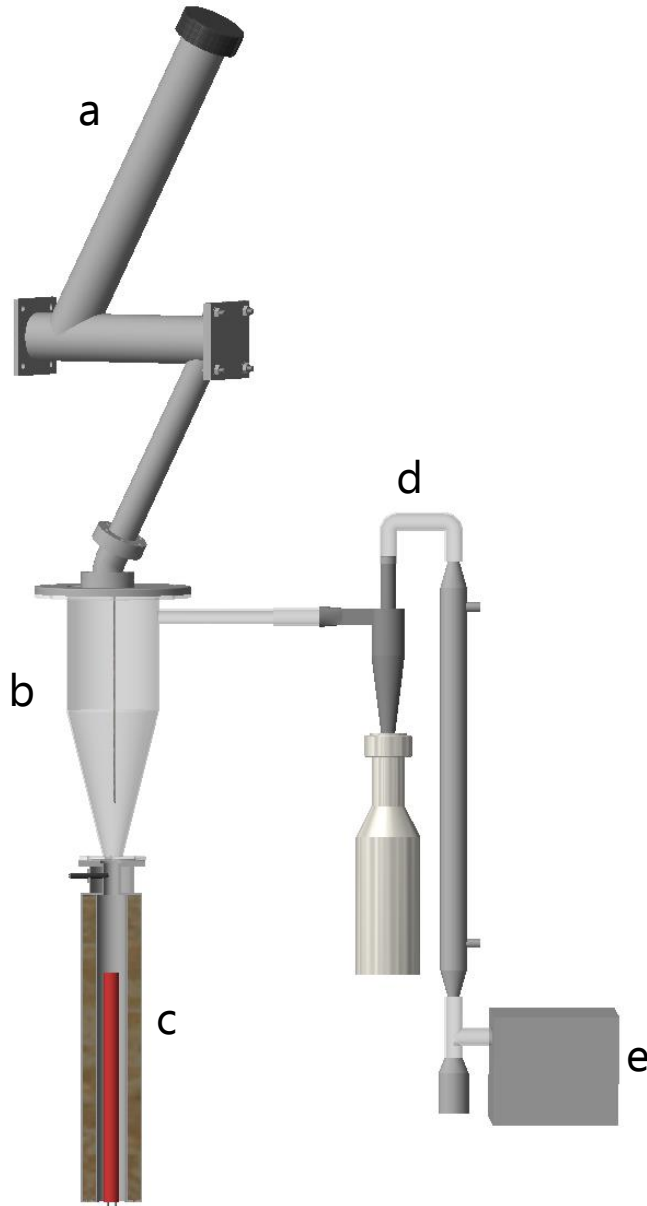


**Figura 2.8.** Factores geométricos característicos del contactor utilizado en el estudio de la transferencia de calor.

Para la medida de la transferencia de calor, el procedimiento experimental consiste en colocar la sonda en la posición deseada, cargar el lecho (biomasa, arena o mezcla) hasta la altura que se desea ensayar y posteriormente tapar el contactor para evitar la salida de finos. Se enciende la soplante, se comprueba el correcto funcionamiento de los equipos de medida y se aumenta el caudal de gas hasta la aparición de la fuente. A continuación se espera a que la señal de la sonda se estabilice, se registra este valor y se aumenta el caudal un 10%. Se espera nuevamente hasta la estabilización, se registra y se vuelve a subir el caudal hasta un valor equivalente a 1.2 veces superior al de la velocidad mínima de spouting. Tras la estabilización de la señal se toma la medida y se procede a disminuir lentamente el caudal hasta que el lecho se para.

## 2.4. Planta piloto de combustión

En la Figura 2.9 se muestra un esquema de la planta piloto de combustión de biomasa que se ha empleado para el establecimiento de los mapas de operación y para el estudio cinético de la combustión, descritos ambos en el Capítulo 6 de esta Memoria.



**Figura 2.9.** Esquema de la planta piloto de combustión de biomasa.

La planta actual es una modificación de una instalación diseñada, construida y puesta a punto por Aguado<sup>[113]</sup>. Consta básicamente de los siguientes elementos: (a) Sistema de alimentación de biomasa, consistente en una tolva conectada a un tornillo sinfín y un tubo refrigerado que permite la alimentación de la biomasa por la parte superior; (b) Cámara de combustión, basada en la tecnología de lecho en surtidor; (c) Sistema de alimentación de aire, consistente en un regulador de presión, dos medidores máscicos de flujo y una resistencia cerámica para el calentamiento; (d) Sistema de limpieza y enfriamiento de los gases, que incluye un ciclón de alta eficacia, un refrigerador y un filtro de coalescencia; (e) Sistema de medida de la composición de los gases, con sondas específicas para la medida de O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>; (f) Bomba de succión para compensar la pérdida de carga de la línea de salida; (g) Sistema de control y adquisición de datos. A continuación se describirán con más detalle los sistemas que conforman la planta piloto.

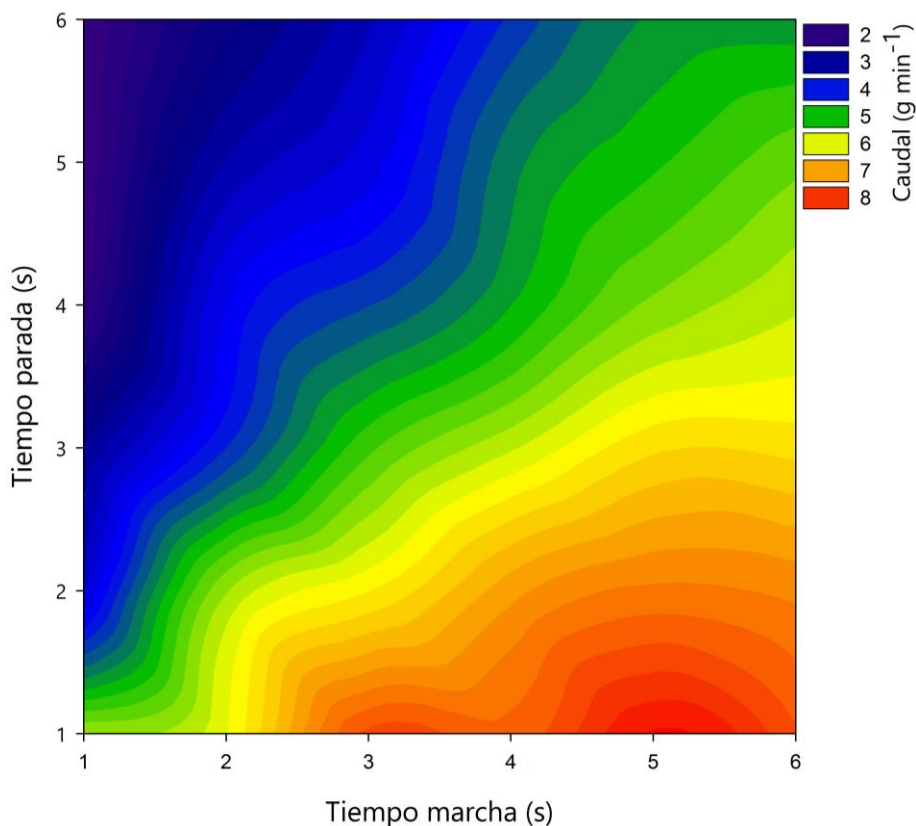
El sistema de alimentación de biomasa consiste en una tolva cilíndrica con tapón superior y capacidad para almacenar 1.2 L de biomasa (lo que equivale a entre 150 y 800 g, en función del tipo de biomasa alimentada). La tolva desemboca en un tornillo sinfín accionado por un pequeño motor conectado a un regulador eléctrico que permite establecer el tiempo de funcionamiento y parada entre 1 y 6 s. Modificando estos tiempos el sistema de alimentación permite variar el caudal de sólido. A modo de ejemplo, en la Figura 2.10 se muestra el calibrado del sistema de alimentación para serrín de pino. Se puede observar que la combinación de los tiempos de marcha y parada permite establecer el caudal de alimentación para este tipo de biomasa entre 1.5 y 9 g min<sup>-1</sup>.

Aguado<sup>[113]</sup> ensayó varios puntos de introducción del sólido, observando que la máxima eficacia de la combustión y la mayor estabilidad del lecho se consiguen alimentando el material sólido en la zona anular. Al

---

[113] R. Aguado, *Combustión y Pirólisis de Residuos de Madera en Spouted Bed Cónico*, Universidad del País Vasco, 1999.

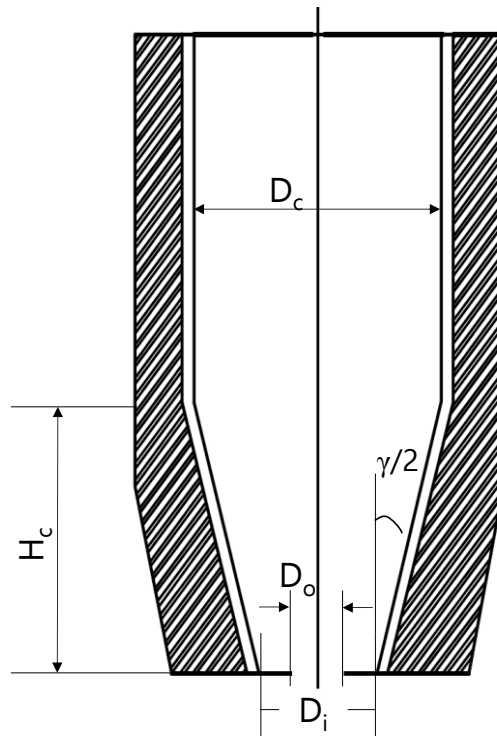
final del tornillo sinfín la biomasa cae por gravedad a través de un tubo de acero refrigerado. La necesidad de intercalar un tubo enfriado por agua tras el tornillo sinfín se debe a que de otra manera la biomasa que desciende hacia la cámara de combustión se calienta excesivamente y se convierte en un producto pegajoso que acaba adhiriéndose a las paredes y obtura totalmente la entrada. La inclusión del tubo evita este inconveniente, y se puede prolongar la alimentación de biomasa indefinidamente.



**Figura 2.10.** Calibrado del sistema de alimentación para serrín de pino.

La cámara de combustión es el elemento más original y característico de la planta piloto. En la Figura 2.11 se muestra un esquema, donde se observa que se trata de una réplica a menor tamaño de los contactores empleados en el estudio fluidodinámico y de transmisión de calor, aunque en este caso está construida en chapa de 2 mm de espesor de acero

refractario AISI 310, un acero austenítico con altos contenidos de Cr y Ni especialmente indicado para usos a alta temperatura (hasta 1050 °C). Está constituida por una zona troncocónica invertida ( $D_o = 0.01$  m,  $D_i = 0.02$  m,  $D_c = 0.14$  m,  $H_c = 0.23$  m,  $\gamma = 28^\circ$ ) dotada de una resistencia cerámica de 1 kW que se emplea para aportar calor en los ensayos en discontinuo, garantizando así el nivel energético necesario para llevar a cabo la combustión de biomasa. En la parte superior se ha soldado una sección cilíndrica, sellada en su parte superior por una tapa de acero en la que se inserta el tubo de alimentación así como dos termopares, uno para la medida de la temperatura en la pared cónica (conectado a un controlador PID) y otro termopar para la medida de la temperatura de la cámara, que dispone de cinco puntos de medida a 3, 7, 11, 15 y 22 cm desde la entrada del gas. Además la tapa dispone de un visor para comprobar el flujo del sólido y verificar la correcta fluidización del lecho. La altura total del combustor (sección cónica más cilíndrica) es de 0.48 m.



**Figura 2.11.** Parámetros de diseño del combustor.

En la parte superior de la zona cilíndrica se ha soldado un tubo de acero para la salida de los gases de combustión. La cámara de combustión, tanto en la sección cónica como en la sección cilíndrica, está recubierta de una capa de aproximadamente 5 cm de espesor de un aislante de fibra de cuarzo para minimizar las pérdidas de calor.

El sistema de alimentación de aire, para el que se emplea el aire de servicio proveniente de un compresor industrial, consiste en un regulador para adecuar la presión de servicio (7 bar) hasta la presión nominal (3 bar) de los dos controladores de flujo másico Bronkhorst conectados en paralelo (0-10 y 0-40 LN min<sup>-1</sup>) y que trabajando simultáneamente permiten alimentar hasta 50 LN min<sup>-1</sup> al combuster. El aire atraviesa un cartucho cerámico de 2 kW de potencia para su precalentamiento antes de la entrada a la cámara de combustión. La temperatura se mide mediante un termopar ubicado a la entrada del aire a la cámara de combustión, y se controla mediante un controlador PID.

El sistema de limpieza y enfriamiento de los gases consta de un ciclón de alta eficacia diseñado y construido expresamente para esta planta piloto y cuyas dimensiones se muestran en la Figura 2.12. Se ha diseñado para recoger partículas de tamaños superiores a 10 µm con una eficacia del 98% en las condiciones estándar de funcionamiento de la planta, y dispone de un depósito inferior donde se acumulan las partículas separadas de la corriente de gases. Los gases limpios de partículas acceden a un condensador Liebig donde se enfrían y se elimina por condensación parte del agua y de los hidrocarburos oxigenados que constituyen las nieblas habituales cuando se trabaja en condiciones de combustión subestequiométrica. Por último los gases atraviesan un filtro de coalescencia Headline fabricado con microfibras de vidrio de borosilicato para la eliminación total de los aerosoles formados en condiciones de combustión deficiente.

El sistema de medida de la composición de los gases consiste en cuatro sondas Ahlborn ubicadas en una caja sellada para evitar fugas. Para el dióxido de carbono se escogió una sonda FYA600CO<sub>2</sub>, que mide con



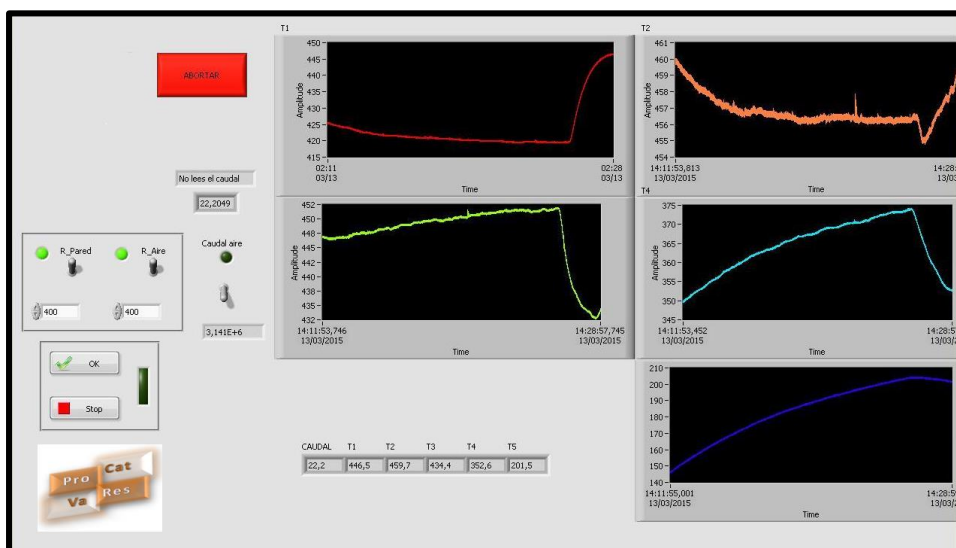
base al IR óptico en un rango entre 0 y 25% v/v. Para el monóxido de carbono se optó por una sonda FYA600COB3, que se basa en una reacción electroquímica y mide en el rango entre 0 y 5000 ppm. El oxígeno se mide mediante una sonda FYA600O2 dotada de celda electroquímica y que mide en el rango 0-100%. Por último para el dióxido de azufre se seleccionó una sonda FYA600ASO2B3 que con base a una reacción electroquímica mide la concentración del SO<sub>2</sub> en el intervalo entre 0 y 250 ppm. Este sistema es esencial para evaluar la eficacia de la combustión y conocer el grado de adaptación del equipo a las restricciones medioambientales, y cuenta con un sistema de válvulas a la entrada y a la salida que permite ponerlo en línea para la medida y aislarlo para evitar su deterioro durante la puesta en marcha, en la que es habitual la emisión de nieblas e inquemados.

El sistema de control y adquisición de datos consiste en un convertidor AD-DA NI6009 de National Instruments con 8 entradas y 2 salidas analógicas. Las entradas son de un solo hilo y tienen una resolución de medida de 14 bits en un rango de 0-10 V. La tarjeta recibe la señal de los cinco termopares del medidor multipunto ubicado en el interior de la cámara de combustión, los dos termopares de los sistemas de calefacción (lateral e inferior) y el caudal de gas. Las salidas (en el rango 0-5 V) se emplean para el envío de los puntos de consigna a los controladores de los calentadores. En cada salida se ha colocado una resistencia de 250 Ω para adaptar la intensidad a la de los controladores. Para el registro de los datos medidos y el establecimiento de los puntos de consigna se ha empleado el software LabVIEW. En la Figura 2.12 se muestra el interfaz gráfico diseñado para el control y registro de la planta piloto de combustión.

Como se ha comentado anteriormente, esta planta se ha empleado para la realización de los mapas de operación y para el estudio cinético, cuyos resultados se detallan en el Capítulo 6.

En ambos casos se ha optado por introducir en la cámara de combustión 30 g de arena silíceo ( $0.63 < d_p < 1$  mm), ya que se ha demostrado que el empleo de un coadyuvante de la fluidización mejora el flujo de las partículas de biomasa y evita la aparición de zonas muertas. El

primer paso para la realización de los experimentos consiste en precalentar la cámara de combustión. Para ello se establece un flujo de aire inicial para disipar el calor aportado por las resistencias y evitar su deterioro, y se calienta el aire y la cámara hasta 400 °C para asegurar el arranque de la combustión cuando se alimenta biomasa. Una vez estabilizada la temperatura, se procede a alimentar pequeñas cantidades de biomasa, y a medida que esta se quema, se incrementa la frecuencia de alimentación, ya que el propio calor de combustión de la biomasa permite calentar las paredes del combustor y los gases de salida calientes facilitan el secado y calentamiento de la biomasa mientras éste desciende desde el tubo de alimentación. Finalmente el sistema se estabiliza y se procede a la realización del tipo de experimento programado.



**Figura 2.12.** Pantalla de control y registro de datos de la planta piloto de combustión.

Dado que la combustión ocurre en la cámara pero los gases se analizan en la caja de sondas, situada aguas abajo en la línea de salida de gases, se han realizado ensayos adicionales para establecer el modelo de dispersión de los gases en el sistema. Para ello se empleó como trazador una mezcla sintética de CO/CO<sub>2</sub> 3:1. El trazador se alimenta

aproximadamente durante 6 s sobre una corriente de aire antes de su calentamiento. Se han realizado ensayos a cuatro temperaturas (400, 450, 500 y 550 °C). No se ha podido trabajar a temperaturas superiores porque se observó que a 600 °C se producía la reacción del CO con el oxígeno del aire. La velocidad mínima de spouting a la temperatura más baja ensayada (400 °C) corresponde a un caudal de 9.6 LN min<sup>-1</sup>, por lo que se optó por ensayar tres valores del caudal de aire (11, 15 y 19 LN min<sup>-1</sup>), con la intención de validar el modelo de dispersión con distintos estados hidrodinámicos del lecho (desde  $u_{ms}$  hasta valores muy superiores).

Para el establecimiento de los mapas de operación, el procedimiento consiste en fijar la temperatura de las resistencias en 400 °C e introducir en los controladores de flujo de gas y de sólido las condiciones de operación correspondientes a cada ensayo, es decir, caudal de aire y caudal de biomasa. Se ha trabajado con cuatro caudales de biomasa para el caso del serrín de pino, mientras que para el hueso de aceituna se trabajaron dos caudales y la cáscara de arroz tres caudales de biomasa, el caudal de aire fue probado de acuerdo a ensayos previos y mediante el empleo de sondas de análisis de gases se ha confirmado para cada biomasa ensayada el límite subestequiométrico. La combinación de parámetros propuesta abarca condiciones sobre y subestequiométricas. El caudal de aire está condicionado por la necesidad de garantizar el movimiento uniforme del lecho, alcanzando la región estable de régimen de lecho en surtidor y evitando el arrastre excesivo de finos. Una vez establecidas las condiciones de operación de un nuevo ensayo, es necesario mantener en funcionamiento el combustor durante un periodo de tiempo suficientemente largo para alcanzar el estado estacionario, momento en el que se procede a la medida de la temperatura en distintos puntos del interior del reactor y al análisis de los gases de salida. Una vez finalizado el ensayo, se modifican las condiciones de operación para iniciar el siguiente ensayo, tomando la precaución de no realizar el cambio bruscamente para evitar así desestabilizar el sistema.

El modo de operación en estudio cinético se inicia igualmente con la fase de precalentamiento, y después se fija en los controladores la temperatura de trabajo. Se han realizado ensayos a 400, 500 y 600 °C. El caudal de aire de entrada al reactor se ha fijado en un valor equivalente a 1.2 veces el correspondiente a la velocidad mínima de spouting,  $u_{ms}$ , para cada temperatura. Los experimentos se han realizado alimentando la biomasa en pulsos de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g, empleando para ello el material tamizado en las condiciones descritas en el Apartado 2.1 de este Capítulo. Los valores del diámetro de partícula medio para cada una de las biomosas se muestran en la Tabla 2.1.

A decorative horizontal banner featuring a close-up of autumn leaves in shades of red, orange, and yellow. The text is overlaid on this banner.

### **3. CARACTERIZACIÓN RÁPIDA DE LA BIOMASA**



### **3. CARACTERIZACIÓN RÁPIDA DE LA BIOMASA**

La biomasa vegetal es un producto natural que incluye árboles, arbustos, herbáceas y otro tipo de plantas de muchísimas especies y variedades, y que por tanto presentan notables diferencias en sus propiedades en función de su naturaleza, de la región e incluso del hábitat en el que crecen y se desarrollan. Pero además, de cara al aprovechamiento con fines energéticos, se pueden incluir en esta categoría multitud de productos, subproductos y residuos de la actividad industrial de varios sectores productivos: Agrícola, forestal, industria papelera, del mueble, construcción, industrias de alimentación, jardinería, limpieza, etc...

Esta variedad y diversidad, lejos de ser un problema, es una característica que dota a las instalaciones de combustión de biomasa de una flexibilidad muy conveniente para evitar la dependencia de ciertos mercados y de factores climatológicos que afectan a las cosechas, y para suplir el carácter marcadamente estacional de algunas de sus posibles alimentaciones. Adicionalmente esta diversidad en las propiedades de las alimentaciones que puede procesar una planta desaconseja la realización de diseños cerrados o centrados en un único tipo de biomasa, y obliga a considerar más bien intervalos aceptables para ser procesados por una determinada instalación.

En cualquier caso es evidente que algunas propiedades de la biomasa condicionan el funcionamiento de la cámara de combustión en tres aspectos básicos: Fluidodinámica, cinética y generación de calor. Para combustores basados en lecho móvil, la fluidodinámica está condicionada por propiedades físicas como la distribución de tamaños de partícula, la densidad de partícula y de lecho o la esfericidad, propiedades que en general se obtienen de forma rápida y con equipamiento o instrumentación sencilla. Sin embargo la cinética y la generación de calor están condicionadas por propiedades químicas como el análisis inmediato (humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas), el análisis elemental, el análisis

constitucional (hemicelulosa, celulosa y lignina) y la potencia calorífica. La medida de estas propiedades requiere en general de técnicas instrumentales costosas y sofisticadas, raramente disponibles en una planta industrial, y además precisa largos tiempos de análisis y personal especializado.

La implementación de un modelo que simule y prediga el funcionamiento de un tipo de biomasa en una cámara de combustión basada en la tecnología de lecho en surtidor, que constituye en última instancia el objetivo al que se encaminan las contribuciones realizadas en esta Tesis Doctoral y que permitiría disponer de una herramienta que evalúe el funcionamiento de una nueva biomasa antes de alimentarla a la planta, no requiere sin embargo de medidas tan precisas como las que ofrecen las técnicas analíticas estándar, y resultan suficientes valores aproximados.

Con este planteamiento, en este Capítulo se propone como alternativa a la vía instrumental analítica habitual una metodología de caracterización basada en un análisis termogravimétrico, TGA, que permite determinar simultáneamente el análisis inmediato y el constitucional, por deconvolución de la señal DTG, derivada de la señal TGA, y el análisis elemental y la potencia calorífica mediante correlaciones empíricas basadas en los resultados obtenidos en el análisis TGA. En los Apartados 3.1 y 3.2 se muestran los resultados de este estudio, que ha sido objeto de una publicación reciente<sup>[73]</sup>. Se han empleado doce de las biomásas seleccionadas en esta Tesis, excluyendo las algas por no tratarse de biomasa lignocelulósica.

---

[73] J.F. Saldarriaga, R. Aguado, A. Pablos, M. Amutio, M. Olazar, J. Bilbao, Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA), *Fuel*. 140 (2015) 744.



### **3.1. Análisis inmediato y polímeros constituyentes**

Para el desarrollo de la metodología de análisis rápido de la biomasa por termogravimetría se ha utilizado el mismo equipo empleado para el análisis inmediato, consistente en una termobalanza TGA Q5000IR de TA Instruments. Se ha realizado un gran esfuerzo experimental para establecer las condiciones óptimas que permitan obtener de forma fiable y reproducible los valores correspondientes al contenido de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas, así como una adecuada separación de los picos correspondientes a la degradación de los tres polímeros naturales constituyentes (hemicelulosa, celulosa y lignina), de manera que se pueda proceder a la determinación del contenido de cada uno de ellos por deconvolución de la curva DTG.

Durante el desarrollo de esta metodología se realizaron ensayos modificando varios parámetros de operación (naturaleza y caudal de gas, velocidad de calentamiento, duración de los periodos isoterms). Mamleev et al. <sup>[154-156]</sup> demostraron que la descomposición térmica de la celulosa es esencialmente igual en aire y en nitrógeno. Sin embargo, cuando se trabaja en termobalanza con atmósfera oxidante, se observan claramente dos procesos distintos <sup>[157]</sup>, uno asociado a la rápida liberación de los volátiles, generados principalmente durante la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa, y otro asociado a la combustión del char, lo que impide la deconvolución de la señal DTG con los fines que se persiguen en esta Tesis. Por esta razón finalmente se optó por trabajar inicialmente con un caudal de gas inerte (condiciones de pirólisis) de  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , ya que se

---

[154] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, J. Yvon, The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 84 (2009) 1.

[155] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The change of the rate limitation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 80 (2007) 141.

[156] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 80 (2007) 151.

[157] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel*. 95 (2012) 305.

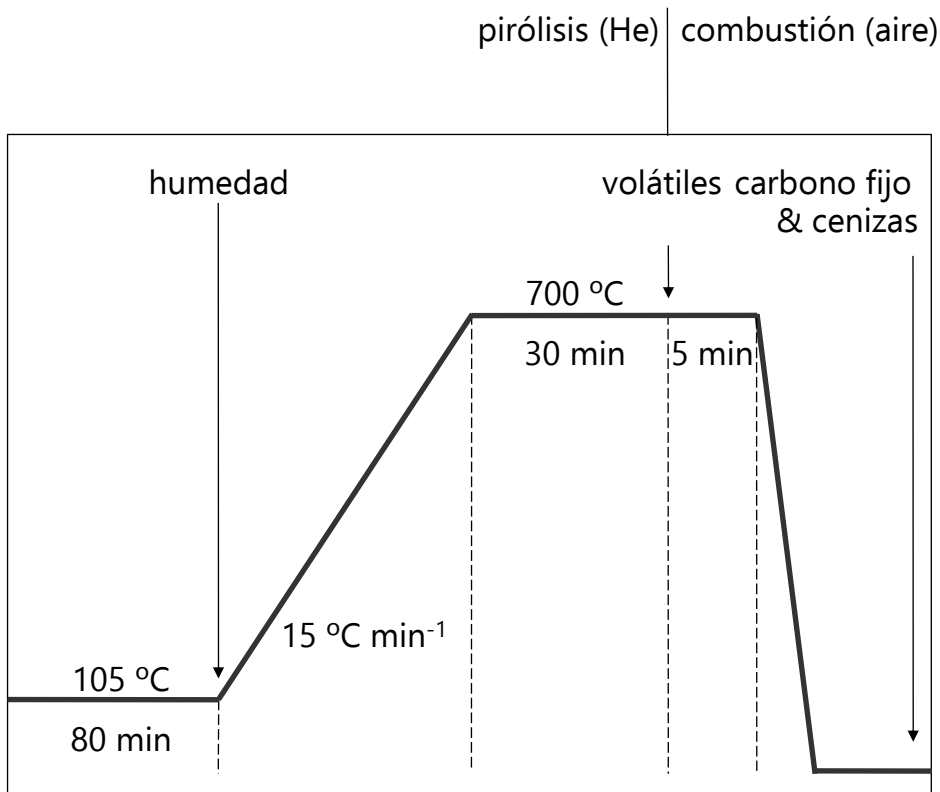
demostró que en estas condiciones se puede medir con confianza la velocidad de degradación de los polímeros constituyentes.

El método finalmente configurado (Figura 3.1) consiste en un periodo isoterma de 80 min a 105 °C para determinar la humedad como pérdida de masa. A continuación la muestra se somete a una etapa de calentamiento a 15 °C min<sup>-1</sup> hasta 700 °C, manteniendo esta temperatura constante durante 30 min. La pérdida de masa registrada en este periodo corresponde a la fracción volátil. Posteriormente se sustituye el gas inerte por aire, manteniendo el caudal y la temperatura durante 5 min, provocando la combustión del carbono fijo, mientras que lo que queda en el crisol corresponde a las cenizas. Finalmente el horno se enfría a 100 °C min<sup>-1</sup> hasta temperatura ambiente (25 °C).

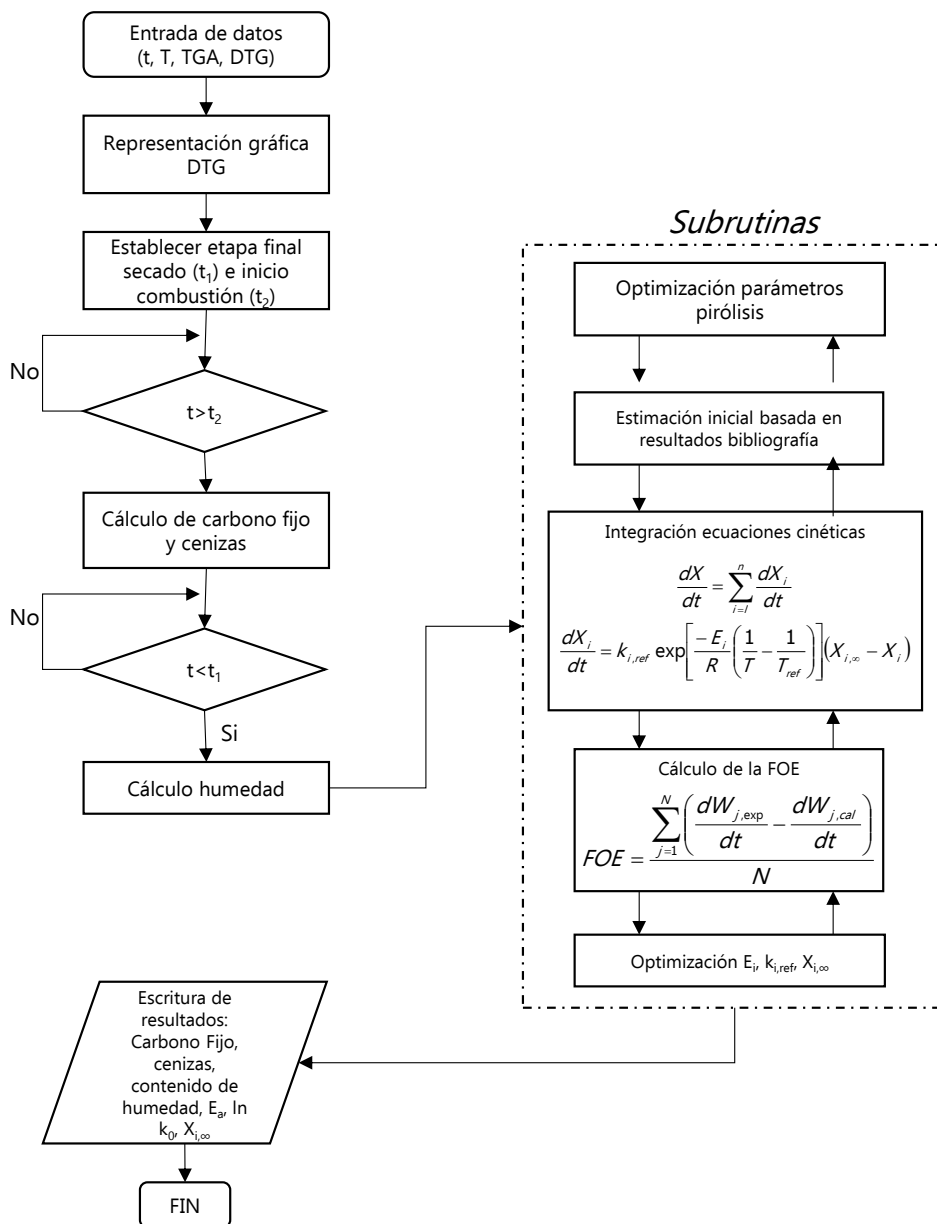
El método de análisis termogravimétrico diseñado permite determinar la humedad y el análisis inmediato de la biomasa sin necesidad de realizar ensayos adicionales, lográndose resultados equivalentes a los obtenidos con la normativa específica (Capítulo 2). En relación a la humedad, son especialmente atractivos los resultados conseguidos con la metodología propuesta, que en todos los casos difieren en menos de un 5% de los valores obtenidos siguiendo métodos normalizados de secado en horno durante periodos largos (ISO-589), o de los medidos en un equipo específico de tipo halógeno para la medida de humedad (HR, Mettler Toledo). Igualmente, los resultados para materia volátil, carbono fijo y cenizas con la metodología desarrollada son equivalente a los obtenidos en los ensayos realizados según la norma ASTM D5142. Hay que tener en cuenta que si bien las temperaturas de la metodología propuesta son inferiores a la de la norma, esta es aplicable a la caracterización de carbones y coques, cuyas temperaturas de degradación son siempre superiores a las de la biomasa.

Para el análisis matemático de los datos de TGA y la deconvolución de la curva DTG se desarrolló un algoritmo específico en Scilab que emplea la subrutina *ode* con el método de Adams (para ecuaciones diferenciales ordinarias no rígidas) para la integración de las ecuaciones diferenciales

ordinarias que describen, según el modelo cinético que se comentará más adelante, la pérdida de masa asociada a la degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina, y la subrutina *fminsearch* (basada en el algoritmo Nelder-Mead) para la optimización de los parámetros cinéticos que mejor predicen los resultados experimentales obtenidos. En la Figura 3.2 se muestra el diagrama de flujo correspondiente.



**Figura 3.1.** Metodología desarrollada para el análisis termogravimétrico.



**Figura 3.2.** Diagrama de flujo diseñado para el tratamiento de las señales TGA y DTG.

Tras la determinación del contenido de humedad y el análisis inmediato, el algoritmo de cálculo establece los valores de la DTG correspondientes a la pirólisis de los tres polímeros naturales (eliminando

las etapas de secado y combustión), que son sometidos a deconvolución de la señal con base a un modelo cinético que contempla tres reacciones independientes en paralelo, sin ninguna interacción entre ellas, de manera que la conversión de la biomasa se obtiene como la suma de las conversiones de hemicelulosa (HC), celulosa (C) y lignina (L) <sup>[158-160]</sup>:

$$X = \sum_{i=1}^n X_i = X_{HC} + X_C + X_L \quad (3.1)$$

La conversión de la biomasa, X, se define como:

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_\infty} \quad (3.2)$$

donde  $W_o$  es la masa inicial de la muestra libre de agua (al final del periodo de secado),  $W_\infty$  la masa final de la etapa de pirólisis y W la masa a un tiempo dado. De forma análoga, la conversión de cada uno de los constituyentes de la biomasa se define mediante:

$$X_i = \frac{W_{o,i} - W_i}{W_o - W_\infty} \quad (3.3)$$

Varios trabajos en la literatura <sup>[154,161]</sup> proponen para la pirólisis de celulosa esquemas cinéticos en los que se incluye una etapa de formación de char. Sin embargo, esta reacción está poco favorecida, y los resultados experimentales de Chen and Kuo <sup>[162]</sup> ponen de manifiesto que mientras en la pirólisis de hemicelulosa y celulosa aisladas, el residuo sólido es

---

[158] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 42 (1997) 159.

[159] C.A. Koufopoulos, A. Lucchesi, G. Maschio, Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, *Can. J. Chem. Eng.* 67 (1989) 75.

[160] G. Várhegyi, M.J. Antal Jr., E. Jakab, P. Szabó, Kinetic modeling of biomass pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 42 (1997) 73.

[154] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, J. Yvon, The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 84 (2009) 1.

[161] Y.C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber, Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20097.

[162] W.H. Chen, P.C. Kuo, Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis, *Energy*. 36 (2011) 6451.

despreciable, la formación de char en la pirólisis de lignina es notable. De hecho, está generalmente aceptado que el rendimiento a char en la pirólisis de biomasa lignocelulósica está directamente relacionado con el contenido de lignina<sup>[163]</sup>, e incluso se ha comprobado que en la pirólisis de biomasa, los productos fenólicos derivados de la lignina pueden sufrir reacciones de repolimerización a temperaturas por encima de 100 °C dando lugar a un residuo sólido o char secundario, también llamado lignina pirolítica<sup>[79,164]</sup>. Por esta razón, se propone determinar el contenido de lignina sumando la contribución del pico deconvolucionado asignado a la lignina y la masa de char que resta tras el final de la etapa de pirólisis, después del periodo isoterma a 700 °C. En otras palabras, mientras la masa final de hemicelulosa y celulosa al final de la etapa de pirólisis ( $W_{\infty,HC}$  y  $W_{\infty,C}$  respectivamente) serán cero, porque todo el polímero se ha volatilizado, la masa de lignina remanente en la partícula ( $W_{\infty,L}$ ) será igual al peso de la muestra menos el contenido de cenizas.

Muchos autores proponen un orden igual a 1 en la cinética de degradación de materiales poliméricos<sup>[165-168]</sup>, por lo que la ecuación cinética global será:

$$\frac{dX}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dX_i}{dt} = \sum_{i=1}^n k_i (X_{i,\infty} - X_i) \quad (3.4)$$

---

[163] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy Fuels*. 20 (2006) 848.

[79] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 132.

[164] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78 (2007) 328.

[165] A. Castro, D. Soares, C. Vilarinho, F. Castro, Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions, *Waste Manag.* 32 (2012) 847.

[166] F. Ding, L. Xiong, C. Luo, H. Zhang, X. Chen, Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 94 (2012) 83.

[167] A.N. Hayhurst, The kinetics of the pyrolysis or devolatilisation of sewage sludge and other solid fuels, *Combust. Flame*. 160 (2013) 138.

[168] G. Lopez, R. Aguado, M. Olazar, M. Arabiourrutia, J. Bilbao, Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions, *Waste Manag.* 29 (2009) 2649.

donde  $k_i$  es la constante cinética correspondiente a la degradación de cada uno de los tres polímeros constituyentes. Las constantes cinéticas se expresan mediante la ecuación de Arrhenius reparametrizada:

$$k_i = k_{i,ref} \exp \left[ \frac{-E_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.5)$$

siendo  $k_{i,ref}$  la constante cinética a la temperatura de referencia,  $T_{ref}$  (500 °C).

Los parámetros cinéticos para la optimización son por tanto la constante cinética de referencia y la energía de activación de cada una de las tres reacciones paralelas, y el contenido de dos de los tres polímeros (el tercero se obtiene por diferencia). La función objetivo error a minimizar se define como la diferencia entre la DTG experimental y la calculada por el modelo:

$$FOE = \frac{\sum_{j=1}^N \frac{dW_{j,exp}}{dt} - \frac{dW_{j,cal}}{dt}}{N} \quad (3.6)$$

donde  $N$  es el número de datos experimentales.

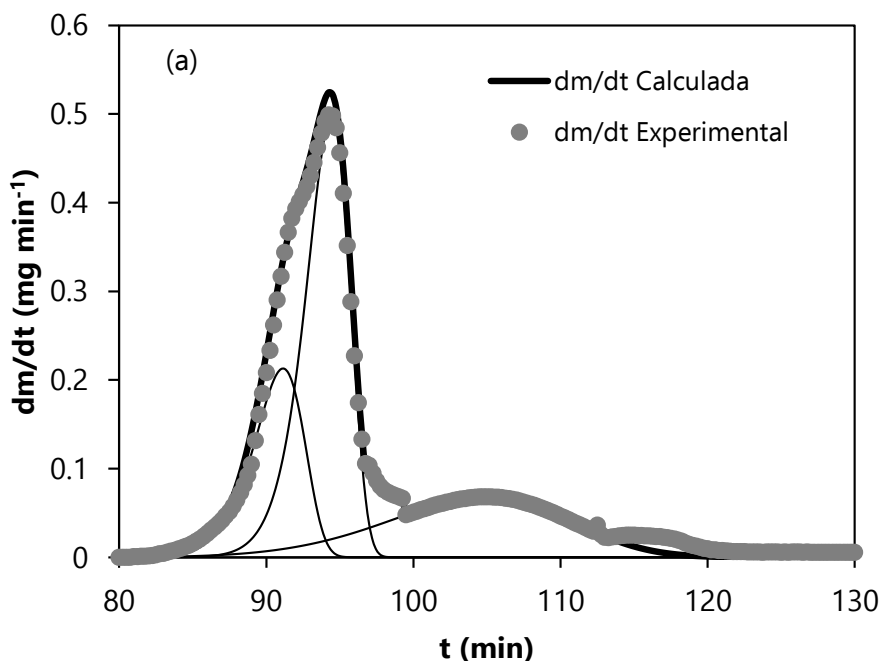
A modo de ejemplo, en la Figura 3.3 se muestra la curva DTG deconvolucionada correspondientes a dos de las biomásas seleccionadas en esta Tesis: (a) Cáscara de arroz y (b) *cytistus multiflorus*. En el Apéndice A se recogen las gráficas correspondientes a las otras 10 biomásas estudiadas en este Capítulo.

En ambas se observa que térmicamente, la hemicelulosa es la menos estable de los componentes de la madera, debido a la presencia de grupos acetil<sup>[169]</sup>. También se observa que la degradación de lignina empieza relativamente a bajas temperaturas, y que transcurre en un amplio

---

[169] J. Bourgois, M.C. Bartholin, R. Guyonnet, Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product, Wood Sci. Technol. 23 (1989) 303.

intervalo<sup>[170]</sup>. Por otro lado, Sebio-Puñal et al.<sup>[171]</sup> sostienen que la celulosa presenta mayor estabilidad térmica que la hemicelulosa y lignina, debido a su estructura cristalina, aunque en esta Tesis se ha comprobado que si bien en algunas formas de biomasa (por ejemplo *pinus insignis*, *miscanthus* o pellet) la celulosa es el polímero que más tarda en comenzar su degradación, en el resto la lignina comienza su degradación a la vez o incluso más tarde que la celulosa. En cualquier caso se ha comprobado que una vez iniciada, la degradación de la celulosa es muy rápida, dando lugar a un pico alto y estrecho característico en la curva DTG deconvolucionada. Se observa además que la herramienta de deconvolución diseñada y puesta a punto en esta Tesis consigue unos resultados muy satisfactorios, con un buen ajuste entre los resultados experimentales y los calculados.

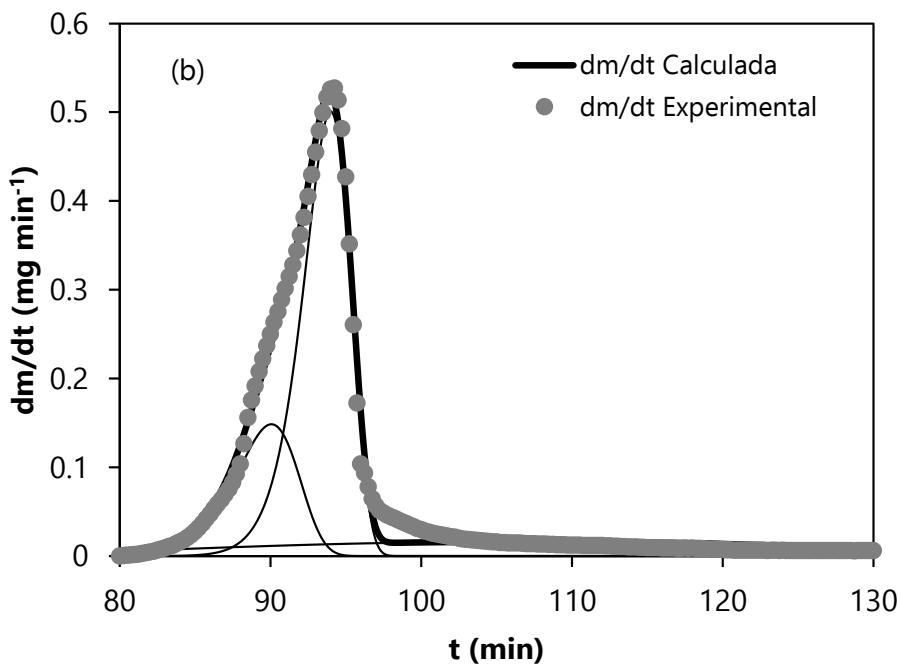


**Figura 3.3.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de (a) cáscara de arroz y (b) *Cytisus multiflorus*.

[170] M.M. Nassar, G.D. MacKay, Mechanism of thermal decomposition of lignin, Wood Fiber Sci. 16 (1984) 441.

[171] T. Sebio-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarrío-Saavedra, R. Artiaga, Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species, J. Therm. Anal. Calorim. 109 (2012) 1163.





**Figura 3.3.** Continuación.

Como se ha señalado anteriormente, esta herramienta determina la humedad, el análisis inmediato de la biomasa, los parámetros cinéticos de la pirólisis (constante a la temperatura de referencia, a partir de la cual se obtiene la constante preexponencial, y energía de activación), así como el contenido de cada uno de los polímeros naturales en la muestra. Los resultados para las 12 biomásas seleccionadas se muestran en la Tabla 3.1 y Tabla 3.2. Los resultados del análisis (materia volátil, carbón fijo y cenizas) se expresan en base húmeda y los resultados del análisis elemental se han normalizado en relación al contenido de materia volátil y carbono fijo.

**Tabla 3.1.** Contenido (% p/p) y parámetros cinéticos de la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina en los 12 tipos de biomasa estudiados.

Biomasa	Hemicelulosa			Celulosa			Lignina		
	In $k_0$ ( $s^{-1}$ )	E (kJ mol $^{-1}$ )	Conten. (% p/p)	In $k_0$ ( $s^{-1}$ )	E (kJ mol $^{-1}$ )	Conten. (% p/p)	In $k_0$ ( $s^{-1}$ )	E (kJ mol $^{-1}$ )	Conten. (% p/p)
Pellet	21.5	121	21.7	32.3	186.9	39.6	-5	11.3	34.5
<i>Pinus insignis</i>	20.2	117.4	21.9	39	221.5	35.7	-1.1	28.2	33.1
<i>Acacia dealbata</i>	23.7	119.9	8.5	12.8	86.8	62.6	-1.2	36.1	21.4
<i>Eucalyptus plantatio</i>	18.6	103.9	20.7	21.3	130	52.8	-4	21.8	21.5
Cáscara de arroz	16	94.2	15	21.5	129.3	30.8	1.3	45.8	26.4
Cáscara de nuez	19.1	107.8	21.1	25.7	153.5	39.1	1	39.8	32.2
Hueso de aceituna	23.5	125	22.6	30.9	175.4	32.8	4.3	53.3	37.6
<i>Cytisus multiflorus</i>	11.6	73.8	19.6	20.2	123.1	50.6	-6.1	10	25.8
<i>Pterospartum tridentatum</i>	9.5	63.5	23.7	19.5	120.7	37.4	1.5	43.1	33.6
<i>Pteridium aquilinum</i>	13.2	76.2	9.7	15	94.8	31.2	-0.1	34.4	42.1
<i>Miscanthus sinensis</i>	14.4	85	24.7	17.7	111.1	38.5	-5.1	17.8	24.6
<i>Rumex tianschanicus</i>	14.3	77.8	11.3	13	84.6	42.6	-1.7	33.5	36

\*Porcentaje en peso libre de agua, contenido de cenizas y volátiles

**Tabla 3.2.** Valores de humedad, fracción volátil, carbono fijo y cenizas obtenidos con el algoritmo para las 12 biomasas.

Biomasa	Humedad (% p/p)	Materia Volátil (% p/p)	Carbono Fijo (% p/p)	Cenizas (% p/p)
Pellet	3.5	84.0	11.8	0.7
<i>Pinus insignis</i>	8.1	78.9	11.8	1.2
<i>Acacia dealbata</i>	5.2	83.3	9.1	2.4
<i>Eucalyptus plantatio</i>	3.3	88.2	6.7	1.7
Cáscara de arroz	4.2	62.6	9.6	23.6
Cáscara de nuez	7.4	72.8	19.5	0.2
Hueso de aceituna	6.5	67.6	25.5	0.5
<i>Cytisus multiflorus</i>	2.6	91.9	4.1	1.4
<i>Pterospartum tridentatum</i>	3.7	84.4	10.3	1.7
<i>Pteridium aquilinum</i>	8.2	62.7	20.3	8.8
<i>Miscanthus sinensis</i>	8.1	76.6	11.3	4.0
<i>Rumex tianschanicus</i>	5.2	86.3	3.6	4.9

Aunque en la literatura no hay datos sobre algunas formas de biomasa estudiadas en esta Tesis, a modo de ejemplo se comentan a continuación algunos resultados publicados para serrín de pino, cáscara de arroz, *acacia dealbata* y *pterospartum tridentatum*. Amutio et al.<sup>[157]</sup> obtuvieron valores de  $\ln k_0$  ( $s^{-1}$ ) y  $E$  ( $kJ\ mol^{-1}$ ) de 11.2/133 (hemicelulosa), 16.6/206 (celulosa) y 4.3/62 (lignina) para las fracciones pirolizables de los tres polímeros trabajando con serrín de *pinus insignis*, todos ellos muy similares a los obtenidos en esta Tesis (20.2/117, 39.0/221 y -1.1/28.2 respectivamente). Por otro lado, Teng et al.<sup>[172]</sup>, trabajando con cáscara de arroz, obtuvieron valores de 27.5/154 (hemicelulosa), 40.0/200 (celulosa) y 0.06/33 (lignina). En otro trabajo posterior, Teng and Wei<sup>[173]</sup> publicaron los

[157] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel*. 95 (2012) 305.

[172] H. Teng, H.C. Lin, J.A. Ho, Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3974.

[173] H. Teng, Y.C. Wei, Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3806.

siguientes valores: 9.8/154 (hemicelulosa), 12.5/199 (celulosa) y -2.4/34 (lignina), que también coinciden con los valores obtenidos en esta Tesis. En un trabajo reciente Amutio et al.<sup>[77]</sup> obtuvieron valores de 9.4/99 (hemicelulosa), 13.1/153 (celulosa) y 1.2/24 (lignina) para *acacia dealbata*, mientras que para *pterospartum tridentatum* obtuvieron valores de 9.1/95 (hemicelulosa), 13.4/157 (celulosa) y 1.5/28 (lignina). Por tanto, la consistencia entre los resultados y los publicados en la bibliografía validan la metodología del análisis experimental y de cálculo.

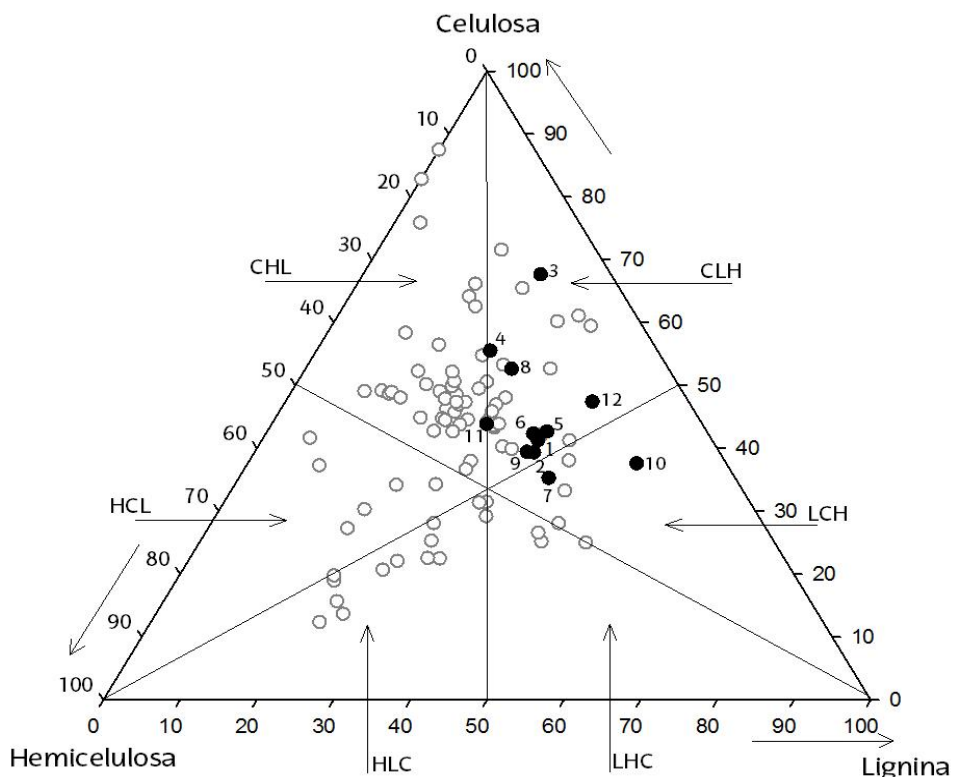
En la Tabla 3.1 se observa que la celulosa es en general el componente que presenta una mayor energía de activación, con valores que varían entre 84.6 y 221.5 kJ mol<sup>-1</sup> para el serrín de eucalipto y de pino respectivamente, y que la energía de activación de la lignina presenta valores más pequeños siendo en todos los casos inferior a las de los otros dos componentes de la biomasa. Lo mismo ocurre con los valores de ln k<sub>o</sub>, que resultan muy pequeños y en muchos casos incluso negativos.

En relación al contenido de cada uno de los polímeros naturales que constituyen la biomasa, Vassilev et al.<sup>[174]</sup> demostraron que las proporciones de los componentes de la estructura en la biomasa son altamente variables. Siguiendo la metodología de clasificación propuesta por estos autores, en la Figura 3.4 se observa que la mayoría de las biomásas estudiadas en este Trabajo pertenecen al grupo CLH (contenido de celulosa > contenido de lignina > contenido de hemicelulosa), a excepción de *miscanthus sinensis*, de tipo CHL, *pteridium aquilinum* y huesos de aceituna, ambas pertenecientes al grupo LCH. En la Figura 3.4 además se han incluido, a modo de referencia, los valores recopilados por Vassilev et al.<sup>[174]</sup>.

---

[77] M. Amutio, G. Lopez, J. Alvarez, R. Moreira, G. Duarte, J. Nunes, et al., Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project, Bioresour. Technol. 129 (2013) 512.

[174] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, Fuel. 94 (2012) 1.



**Figura 3.4.** Diagrama ternario de la composición estructural de distintas variedades de biomasa. (•) Valores correspondientes a las biombras seleccionadas en este Capítulo: 1. Pellet, 2. *Pinus insignis*, 3. *Acacia dealbata*, 4. *Eucalyptus plantatio*, 5. Cáscara de arroz, 6. Cáscara de nuez, 7. Hueso de aceituna, 8. *Cytisus multiflorus*, 9. *Pterospartum tridentatum*, 10. *Pteridium auilium*, 11. *Miscanthus sinesis*, 12. *Rumex tianschanicus*. (o) Datos recopilados por Vassilev et al. [174].

[174] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel*. 94 (2012) 1.

## 3.2. Análisis elemental y potencia calorífica

En este Apartado se describen las tareas realizadas para la determinación de correlaciones empíricas que permitan predecir el valor de la potencia calorífica superior, PCS, y la composición elemental, CE, a partir de los valores obtenidos en el análisis inmediato, mucho más sencillo, rápido y económico de llevar a cabo que los primeros. Para ello se han empleado técnicas de regresión encaminadas a probar las expresiones algebraicas propuestas por Parikh et al.<sup>[96]</sup> para PCS y por Parikh et al.<sup>[175]</sup> para CE, Tabla 3.3. Además, en todos los casos se ha probado también la correlación y los coeficientes obtenidos por los autores en sus correspondientes trabajos.

Se ha desarrollado un algoritmo en Scilab que utiliza la subrutina *leastsq* para la regresión lineal y no lineal por mínimos cuadrados. En la Figura 3.5 se muestra el diagrama de flujo correspondiente.

La regresión se realiza por minimización del error relativo promedio (ASRE por sus siglas en inglés), un parámetro que está estrechamente relacionado con el coeficiente de regresión o de determinación:

$$ASRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\text{valor calculado} - \text{valor medido}}{\text{valor medido}} \right)^2 \quad (3.7)$$

En la Tabla 3.3 se observa que las ecuaciones probadas incluyen dependencias lineales de PSC y CE con el contenido de carbono fijo (CF) y materia volátil (MV) (ec. (3.11), (3.19), (3.23)), relaciones lineales que además incluyen el contenido de cenizas (A) y/o la relación CF/MV (ec. (3.8), (3.9), (3.17)), otras prevén una dependencia polinomial (ec. (3.10) y (3.18)) y diversas formas de dependencia no lineal (ec. (3.12)-(3.15), (3.20)-(3.22)).

[96] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel*. 84 (2005) 487.

[175] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials, *Fuel*. 86 (2007) 1710.

Además de las doce variedades de biomasa seleccionadas en este Capítulo, para dar una mayor consistencia y validez a las correlaciones se han incluido en los ajustes por regresión valores recopilados en la bibliografía por otros autores<sup>[176,177]</sup>. Las ecuaciones de mejor ajuste, los parámetros y el ASRE correspondiente a cada una de ellas se muestran en la Tabla 3.4. Además, en la Figura 3.6 se muestra de forma gráfica la bondad de los ajustes.

Para el cálculo de PCS se ha optado por la ec. (3.9). Aunque la ec. (3.10) reduce el ASRE en un 0.4%, esta mejora no justifica el empleo de un parámetro de ajuste más. La ecuación seleccionada prevé una relación lineal entre el PCS y cuatro parámetros relacionados con el análisis inmediato: CF, MV, C y la relación CF/MV. Aunque esta ecuación tiene más parámetros que otras ecuaciones propuestas en la bibliografía<sup>[96,178]</sup>, en la Figura 3.6a se observa que el ajuste entre los datos experimentales y los calculados para los 40 tipos de biomasa empleados en el ajuste es muy estrecho, y de hecho reduce sensiblemente el error con respecto a las ecuaciones de la bibliografía. Así el ASRE es 140% superior con la ecuación propuesta por Cordero et al.<sup>[178]</sup>, que prevé una dependencia lineal de PCS con CF y MV, y un 108% para la propuesta de Parikh et al.<sup>[96]</sup>, que incluye la dependen lineal de PCS con C.

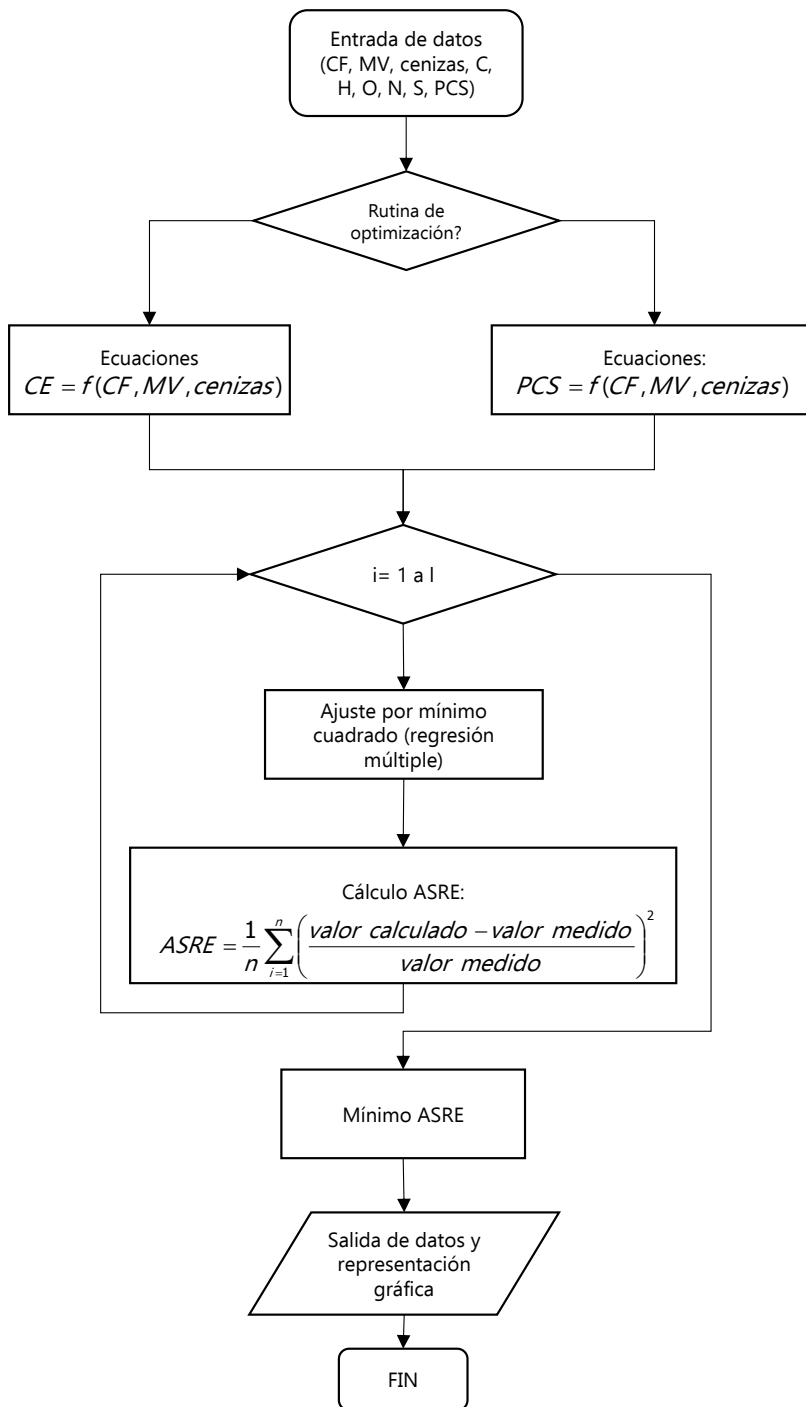
---

[176] S.A. Channiwala, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*. 81 (2002) 1051.

[177] S. Link, S. Arvelakis, A. Paist, A. Martin, T. Liliedahl, K. Sjöström, Atmospheric fluidized bed gasification of untreated and leached olive residue, and co-gasification of olive residue, reed, pine pellets and Douglas fir wood chips, *Appl. Energy*. 94 (2012) 89.

[96] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel*. 84 (2005) 487.

[178] T. Cordero, F. Marquez, J. Rodriguez-Mirasol, J.J. Rodriguez, Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis, *Fuel*. 80 (2001) 1567.



**Figura 3.5.** Diagrama de flujo del algoritmo diseñado para la determinación de las correlaciones empíricas para el cálculo de PCS y CE a partir del análisis inmediato.



**Tabla 3.3.** Correlaciones propuestas en la bibliografía para el cálculo de PCS y CE a partir del análisis inmediato.

CORRELACIONES	Ec.
$PCS = aCF + bMV + cC$	(3.8)
$PCS = aCF + b \frac{CF}{MV} + cMV + dC$	(3.9)
$PCS = aCF + bCF^2 + cCF MV + dMV + eMV^2 + fC$	(3.10)
$PCS = aCF + bMV$	(3.11)
$PCS = aCF + bMV^c$	(3.12)
$PCS = aCF^b + cMV^d$	(3.13)
$PCS = aCF^b + cMV$	(3.14)
$PCS = aCF + bMV^c + dC$	(3.15)
$PCS = a + b(CF + MV) + cC$	(3.16)
$CE = aCF + b \frac{CF}{MV} + cMV$	(3.17)
$CE = aCF + bCF^2 + cCF MV + dMV + eMV^2$	(3.18)
$CE = aCF + bMV$	(3.19)
$CE = aCF + bMV^c$	(3.20)
$CE = aCF^b + cMV^d$	(3.21)
$CE = aCF^b + cMV$	(3.22)
$CE = CF + aMV$	(3.23)

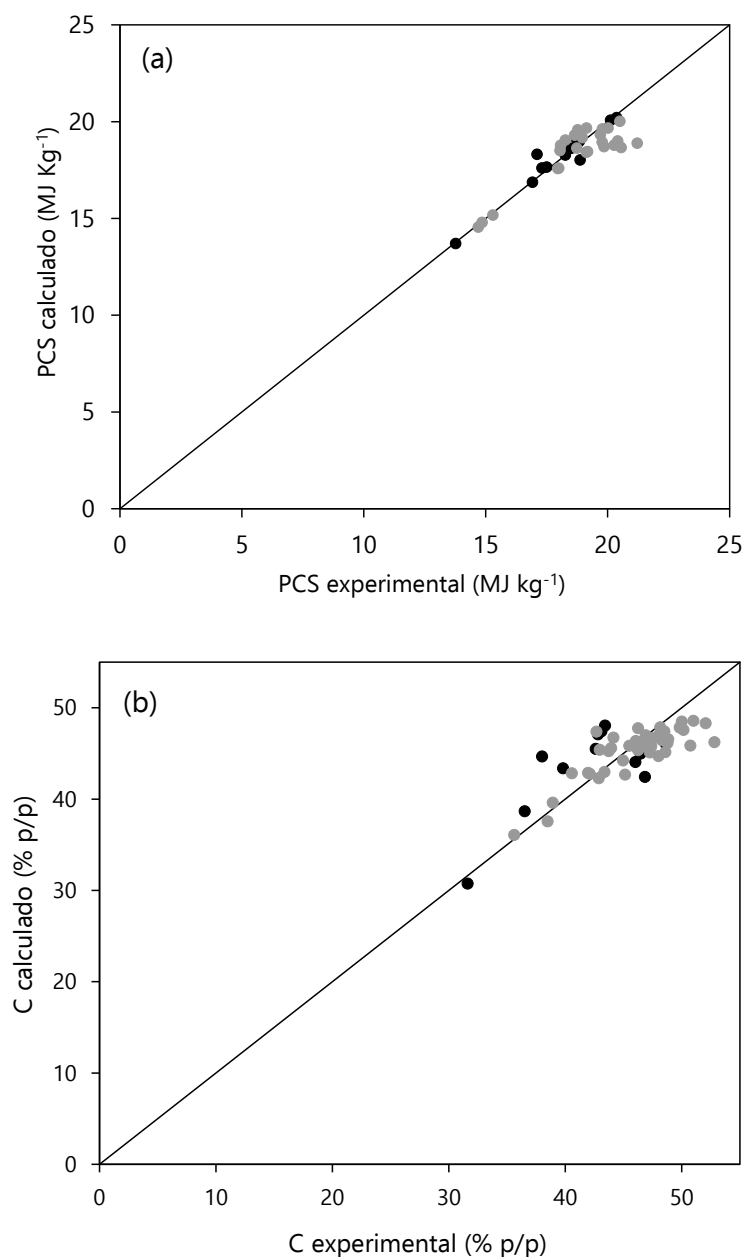
**Tabla 3.4.** Ecuaciones de mejor ajuste, parámetros y valores de ASRE correspondientes.

	PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	CE (% p/p b.s.)		
		C	H	O
Ec.	(3.9)		(3.18)	
a	0.6030	3.164	-0.6601	-1.7740
b	-22.56	-4.645·10 <sup>-2</sup>	1.256·10 <sup>-3</sup>	4.144·10 <sup>-2</sup>
c	0.1705	-1.099·10 <sup>-2</sup>	8.143·10 <sup>-3</sup>	6.669·10 <sup>-3</sup>
d	-7.877·10 <sup>-4</sup>	0.2786	0.2343	1.105
e	-	6.811·10 <sup>-3</sup>	-2.031·10 <sup>-3</sup>	-5.673·10 <sup>-3</sup>
ASRE	2.35·10 <sup>-3</sup>	3.44·10 <sup>-3</sup>	8.72·10 <sup>-3</sup>	3.63·10 <sup>-3</sup>

Para el cálculo de la composición elemental, la ecuación que mejores resultados ha ofrecido es la (3.18), que emplea cinco parámetros de ajuste y prevé una relación polinomial de segundo grado entre el contenido de cada uno de los elementos mayoritarios (C, H, O) y dos parámetros del análisis inmediato: CF y MV. Si bien estos resultados suponen el empleo de tres parámetros más que la ecuación propuesta por Parikh et al.<sup>[175]</sup>, la mejora en la reducción del error es notable. Tal como se observa en las Figura 3.6b, Figura 3.6c y Figura 3.6d, el ajuste entre los valores experimentales y los calculados es muy aceptable. De hecho, los parámetros de mejor ajuste propuestos por Parikh et al.<sup>[175]</sup> en la estimación del análisis elemental de las 54 formas de biomasa empleadas en el ajuste ofrecen un valor de ASRE sensiblemente mayor: 30.8% para el oxígeno, 68.1% para el carbono y hasta un 200% superior en el cálculo del contenido de hidrógeno. Además se ha comprobado que ninguna de las correlaciones propuestas sirven para predecir el contenido de N y S, ya que si bien C, H y O están directamente relaciones con la materia volátil y el carbono fijo, el contenido de N y S depende más del tipo de tejido y de la variedad de biomasa.

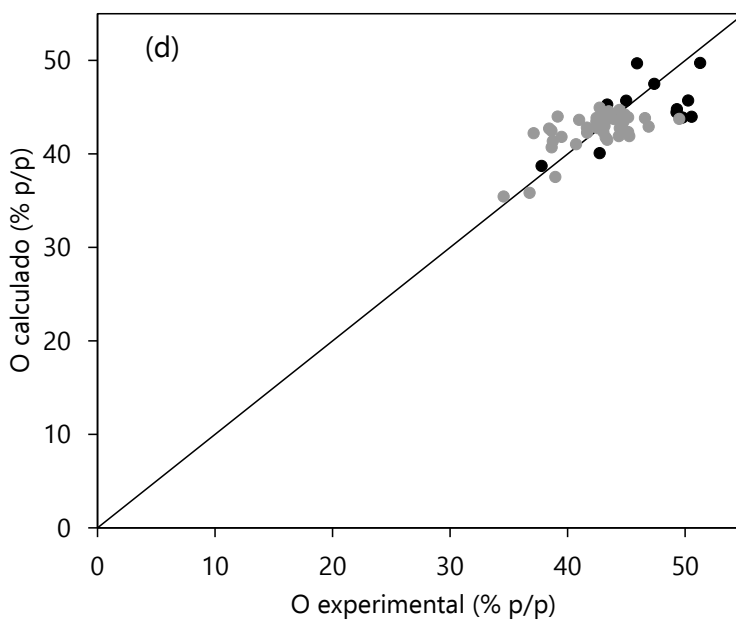
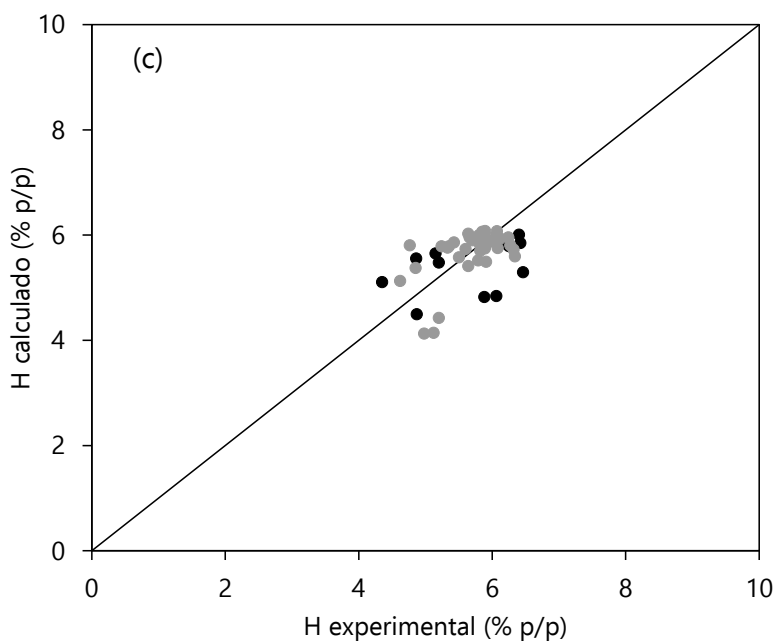
[175] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials, *Fuel*. 86 (2007) 1710.

[175] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials, *Fuel*. 86 (2007) 1710.



**Figura 3.6.** Comparación de los resultados experimentales y calculados con la ecuación y parámetros de la Tabla 3.1. (●) Valores obtenidos en esta Tesis, (●) Valores de la bibliografía<sup>[176,177,179]</sup>. (a) PCS, (b) contenido de C, (c) contenido de H, (d) contenido de O.

[176] S.A. Channiwal, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*. 81 (2002) 1051.



**Figura 3.6.** Continuación.

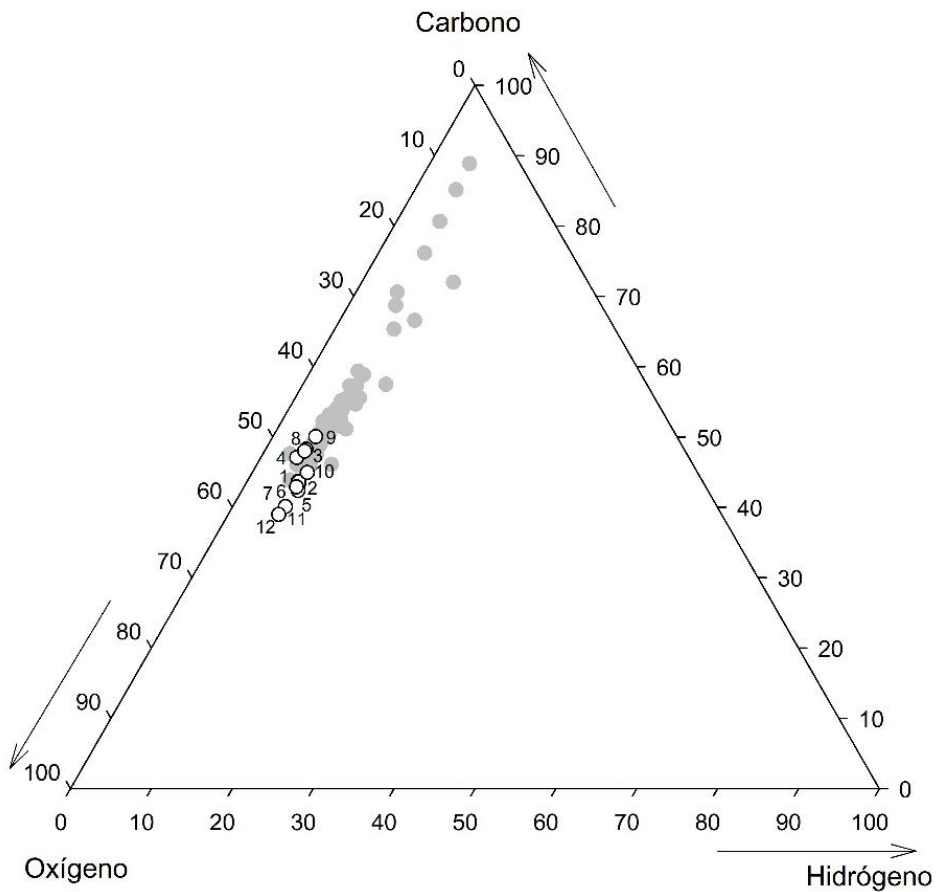
[177] S. Link, S. Arvelakis, A. Paist, A. Martin, T. Liliedahl, K. Sjöström, Atmospheric fluidized bed gasification of untreated and leached olive residue, and co-gasification of olive residue, reed, pine pellets and Douglas fir wood chips, *Appl. Energy*. 94 (2012) 89.

[179] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*. 89 (2010) 913.

En relación al contenido de los elementos mayoritarios (C, H, O) que constituyen la biomasa, Vassilev et al.<sup>[179]</sup>, demostraron que el alto contenido de H es característico de la cáscara de algodón, mostaza y cacahuete, mientras que el contenido de oxígeno elevado es característico de residuos de pimienta, café y cáscaras de soja. Las biomásas con mayores contenidos de carbono sin embargo son algunas cortezas de determinadas maderas tropicales. Siguiendo la metodología de clasificación propuesta por estos autores, en la Figura 3.7 se observa que todas las biomásas estudiadas en esta Tesis presentan altos contenidos de carbono y oxígeno. Mientras que para el carbono el rango está entre 31.6 y 48.63% p/p, para el oxígeno se encuentra entre el 37.79 y el 51.28% p/p. En el estudio realizado por Vassilev et al.<sup>[179]</sup>, los autores encontraron que el orden de abundancia decreciente en los elementos mayoritarios en las biomásas es comúnmente C, O, H, aunque en esta Tesis dicho comportamiento solo se evidenció en *acacia dealbata*, *cytissus multiflorus* y *pterospartum tridentatum*, mientras para el resto de las biomásas el orden decreciente de abundancia es O, C, H. En la Figura 3.7 además se han incluido, a modo de referencia, los valores recopilados por Vassilev et al.<sup>[179]</sup>.

---

[179] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, Fuel. 89 (2010) 913.



**Figura 3.7.** Diagrama ternario de la composición C, O, H de distintas variedades de biomasa. (o) Datos correspondientes a las biomasa estudiadas en este Capítulo: 1. Pellet, 2. *Pinus insignis*, 3. *Acacia dealbata*, 4. *Eucalyptus plantation*, 5. cáscara de arroz, 6. cáscara de nuez, 7. hueso de aceituna, 8. *Cytisus multiflorus*, 9. *Pterospartum tridentatum*, 10. *Pterididium aquilinum*, 11. *Miscanthus sinensis*, 12. *Rumex tianschanicus*. (●) Datos recopilados por Vassilev et al. <sup>[179]</sup>.

[179] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*. 89 (2010) 913.



**4. COMPORTAMIENTO  
FLUIDODINÁMICO DE LA  
BIOMASA EN SPOUTED BED  
CÓNICO**





## 4. COMPORTAMIENTO FLUIDODINÁMICO DE LA BIOMASA EN SPOUTED BED CÓNICO

En la Introducción ha quedado demostrado que el spouted bed cónico es una alternativa interesante para generalizar el uso de la biomasa con fines energéticos. La utilización a escala industrial de esta tecnología estuvo inicialmente condicionada por ciertas limitaciones geométricas, pero el uso de dispositivos internos permite manejar a gran escala sólidos de tamaños y propiedades diversas. De entre los dispositivos propuestos, los tubos internos (conocidos como draft tubes) son los más habituales para mejorar el escalado y la estabilidad del lecho, aunque también se emplean otros dispositivos para confinar la fuente y evitar el arrastre de finos. Algunas de las ventajas asociadas al uso de dispositivos internos son un mayor control de la operación, menor pérdida de carga y caudal, la posibilidad de tratar sólidos de cualquier tamaño de partícula o naturaleza, la reducción en la distribución de tiempos de residencia del gas, un mejor control de la circulación del sólido y la desaparición de la altura máxima de lecho [35,180–188].

---

[35] T. Swasdisevi, W. Tanthapanichakoon, T. Charinpanitkul, T. Kawaguchi, T. Tanaka, Y. Tsuji, investigation of fluid and coarse-particle dynamics in a two-dimensional spouted bed, *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004) 971.

[180] J.R. Muir, F. Berruti, L.A. Behie, Solids circulation in spouted and spout-fluid beds with draft-tubes, *Chem. Eng. Commun.* 88 (1990) 153.

[181] R.K. Konduri, E.R. Altwickler, M.H. Morgan III, Design and scale-up of a spouted-bed combustor, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 185.

[182] B. Luo, C.J. Lim, L. a. P. Freitas, J.R. Grace, Flow characteristics in slot-rectangular spouted beds with draft plates, *Can. J. Chem. Eng.* 82 (2004) 83.

[183] S.H. Hosseini, M. Zivdar, R. Rahimi, CFD simulation of gas–solid flow in a spouted bed with a non-porous draft tube, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 1539.

[184] S. Azizi, S.H. Hosseini, M. Moraveji, G. Ahmadi, CFD modeling of a spouted bed with a porous draft tube, *Particuology*. 8 (2010) 415.

[185] W. Shuyan, L. Yongjian, L. Yikun, W. Lixin, D. Qun, W. Chunsheng, Simulations of flow behavior of gas and particles in spouted bed with a porous draft tube, *Powder Technol.* 199 (2010) 238.

[186] W. Shuyan, H. Zhenghua, S. Dan, L. Yikun, W. Lixin, W. Shuai, Hydrodynamic simulations of gas–solid spouted bed with a draft tube, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1322.

[187] R.K. Stocker, J.H. Eng, W.Y. Svrcek, L.A. Behie, Ultraprolysis of propane in a spouted-bed reactor with a draft tube, *AIChE J.* 35 (1989) 1617.

[188] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, L. Díaz, G. Lopez, M. Olazar, Pilot scale conical spouted bed pyrolysis reactor: Draft tube selection and hydrodynamic performance, *Powder Technol.* 219 (2012) 49.

La inclusión en el interior del contactor de dispositivos internos altera de forma notable el comportamiento hidrodinámico del lecho y produce modificaciones en la circulación del sólido, en los tiempos de ciclo de las partículas, en la distribución del gas, en la velocidad mínima de spouting y en la pérdida de carga<sup>[189–193]</sup>. De entre todos los parámetros hidrodinámicos la velocidad del gas es probablemente el más importante, ya que determina otros parámetros como el tiempo de residencia del gas y el movimiento del sólido, habitualmente caracterizado mediante la medida de los tiempos de ciclo de las partículas. Además conviene señalar que mientras en los lechos fluidizados la velocidad mínima de fluidización y el movimiento del sólido dependen exclusivamente de las propiedades del fluido y de la partícula, en los spouted beds ambos están condicionados además por la geometría del reactor y de los dispositivos internos seleccionados.

La modelización de la combustión de biomasa en spouted bed, perseguida en la investigación en la que se enmarca esta Tesis, requiere inevitablemente de un buen conocimiento del comportamiento fluidodinámico de este tipo de materiales, con propiedades que difieren notablemente de las de otros materiales empleados en procesos multifásicos, y que generan problemas específicos<sup>[194]</sup>. Entre estas diferencias se pueden destacar tamaños de partícula relativamente grandes y con distribuciones amplias, formas irregulares (que incluyen escamas, virutas, fibras, cintas, astillas y tallos), posibilidad de plegarse, flexionarse y comprimirse y una general y marcada heterogeneidad<sup>[195,196]</sup>.

---

[189] T. Ishikura, H. Nagashima, M. Ide, Hydrodynamics of a spouted bed with a porous draft tube containing a small amount of finer particles, *Powder Technol.* 131 (2003) 56.

[190] L. Zhao, Q. Yao, S.Q. Li, Effects of draft tubes on particle velocity profiles in spouted beds, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 875.

[191] J.L.V. Neto, C.R. Duarte, V.V. Murata, M.A.S. Barrozo, Effect of a draft tube on the fluid dynamics of a spouted bed: experimental and CFD studies, *Dry. Technol.* 26 (2008) 299.

[192] H. Nagashima, T. Ishikura, M. Ide, Effect of the tube shape on gas and particle flow in spouted beds with a porous draft tube, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 228.

[193] H. Nagashima, K. Suzukawa, T. Ishikura, Hydrodynamic performance of spouted beds with different types of draft tubes, *Particology.* 11 (2013) 475.

[194] H. Cui, J.R. Grace, Spouting of biomass particles: A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 4008.

[195] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37.

En este Capítulo se recogen dos trabajos abordados en esta Tesis encaminados a la validación y propuesta de correlaciones empíricas para la determinación de la velocidad mínima de spouting y al estudio del efecto de las condiciones de operación en el tiempo de ciclo de las partículas, como herramientas básicas para predecir los requerimientos fluidodinámicos de gas y conocer el flujo del sólido en el interior del reactor.

---

[196] H. Cui, J.R. Grace, Fluidization of biomass particles: A review of experimental multiphase flow aspects, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 45.

## 4.1. Velocidad mínima de spouting

El objetivo de este estudio es ahondar en el conocimiento de la tecnología de spouted bed cónico para el procesado de biomasa vegetal a escala industrial y proceder al desarrollo de herramientas que permitan construir el modelo fluidodinámico como pieza indispensable en el avance de un modelo de combustión exhaustivo. Para ello se han abordado tres items diferenciados: (i) estudio hidrodinámico experimental de spouted beds cónicos con biomasa vegetal y trabajando sin y con tubos internos no porosos y con aberturas laterales, (ii) ajuste específico de algunos de los coeficientes de proporcionalidad de los módulos adimensionales habituales en las correlaciones empíricas, y (iii) estudio estadístico riguroso que permita valorar de forma cuantitativa la necesidad de ajustar cada uno de esos coeficientes y la conveniencia de incorporar un nuevo módulo que contemple el efecto de la forma de la partícula en su comportamiento hidrodinámico.

Para este apartado se han utilizado cinco tipos de biomásas susceptibles de valorización energética por combustión y cuyas propiedades se muestran en la Tabla 2.1 del Capítulo 2. Las biomásas seleccionadas han sido serrín de *pinus insignis*, *rumex tianschanicus* y algas marinas como representativos de la biomasa residual de origen agroforestal; cáscara de arroz y huesos de aceituna como muestra de residuos de procesos agroindustriales.

Las correlaciones propuestas en la bibliografía y recogidas en la Tabla 4.1 para spouted beds cónicos sin tubo interno<sup>[116–122]</sup>, con tubo interno no

---

[116] A.E. Gorshtein, I.P. Mukhlenov, Hydraulic resistance of a fluidized bed in a cyclone without a grate. ii. Critical gas rate corresponding to the beginning of jet formation, Zh Prikl Khim. 37 (1964) 1887.

[117] A.M. Nikolaev, L.G. Golubev, Basic hydrodynamic characteristics of a spouting bed, Izv Vyssh Ucheb Khim Tekhnol. 7 (1964) 855.

[118] A.D. Goltsiker, Thesis dissertation, Lensovet Technology Inst., 1967.

[119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 377.

[120] M. Choi, A. Meisen, Hydrodynamics of shallow, conical spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 916.

[121] M.Z. Tsvik, M.N. Nabiev, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, V.Z. Vyzgo, External flow rates in composite production of granulated fertilizers, Uzb Khim Zh. (1967) 50.

poroso<sup>[123–126]</sup> y sistemas con tubo interno con abertura lateral<sup>[124]</sup> suponen un buen punto de partida, pero requieren de un reajuste para adecuarlas a las propiedades particulares de la biomasa vegetal, ya que no se han testado con partículas de baja densidad y esfericidad.

El ajuste de los resultados experimentales a las ecuaciones de la Tabla 4.1 se ha llevado a cabo mediante algoritmos de cálculo escritos en Scilab que incluyen la subrutina de optimización *fminsearch* (basado en el algoritmo Nelder-Mead) y que han sido desarrollados específicamente para cada sistema (sin tubo interno, con tubo no poroso y con tubo abierto). En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo típico. El procedimiento se basa en el ajuste progresivo de los coeficientes minimizando el error relativo promedio (ASRE), que como se ha indicado en el Capítulo 3 está estrechamente relacionado con el coeficiente de regresión o de determinación, y que se define mediante la siguiente expresión:

$$ASRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{(Re_o)_{ms}^{cal} - (Re_o)_{ms}^{exp}}{(Re_o)_{ms}^{exp}} \right)^2 \quad (4.1)$$

donde  $n$  es el número de datos experimentales,  $(Re_o)_{ms}^{exp}$  es el valor medido experimentalmente y  $(Re_o)_{ms}^{cal}$  el valor obtenido mediante la ecuación probada en cada momento.

---

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1245.

[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of Conical Spouted Beds Using Different Types of Internal Devices, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 463.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995.

[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2877.

[126] A. Kmieć, W. Ludwig, R. Szafran, minimum circulation velocity in a spouted bed apparatus with draft tube, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 450.

**Tabla 4.1.** Correlaciones fluidodinámica para el cálculo de la velocidad mínima de spouting en contactores cónicos, con tubo interno no poroso y con tubo con aberturas.

Correlación	Ec.	Tubo interno
Gorshtein y Mukhlenov <sup>[116]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.174Ar^{0.50}(D_b/D_o)^{0.85}(\tan(\gamma/2))^{-1.25}$	(4.2)	-
Nikolaev y Golubev <sup>[117]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.051Ar^{0.59}(D_o/D_c)^{0.1}(H_o/D_c)^{0.25}$	(4.3)	-
Goltsiker <sup>[118]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.73Ar^{0.14}(H_o/D_o)^{0.9}(\rho_p/\rho)$	(4.4)	-
Markowski y Kaminski <sup>[119]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.028Ar^{0.57}(D_c/D_o)^{1.27}(H_o/D_o)^{0.48}$	(4.5)	-
Choi y Meisen <sup>[120]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.147(2gH_o)^{0.50}H_o^{0.51}d_p^{0.61}D_o^{0.24}D_c^{-1.36}((\rho_s - \rho)/\rho)^{0.48}d_p\rho/\mu$	(4.6)	-
Tsvik et al. <sup>[121]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.4Ar^{0.52}(H_o/D_o)^{1.24}(\tan(\gamma/2))^{0.42}$	(4.7)	-
Olazar et al. <sup>[122]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.126Ar^{0.50}(D_b/D_o)^{1.68}(\tan(\gamma/2))^{-0.57}$	(4.8)	-
Altzibar et al. <sup>[123]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.204Ar^{0.475}(H_o/D_o)^{1.24}(L_H/D_T)^{0.168}(\tan(\gamma/2))^{-0.135}$	(4.9)	No poroso

[116] A.E. Gorshtein, I.P. Mukhlenov, Hydraulic resistance of a fluidized bed in a cyclone without a grate. ii. Critical gas rate corresponding to the beginning of jet formation, Zh Prikl Khim. 37 (1964) 1887.

[117] A.M. Nikolaev, L.G. Golubev, Basic hydrodynamic characteristics of a spouting bed, Izv Vyssh Ucheb Khim Tekhnol. 7 (1964) 855.

[118] A.D. Goltsiker, Thesis dissertation, Lensovet Technology Inst., 1967.

[119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 377.

[120] M. Choi, A. Meisen, Hydrodynamics of shallow, conical spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 916.

[121] M.Z. Tsvik, M.N. Nabiev, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, V.Z. Vyzgo, External flow rates in composite production of granulated fertilizers, Uzb Khim Zh. (1967) 50.

[122] M. Olazar, M.J. San Jose, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1245.

[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463.

**Tabla 4.1** Continuación.

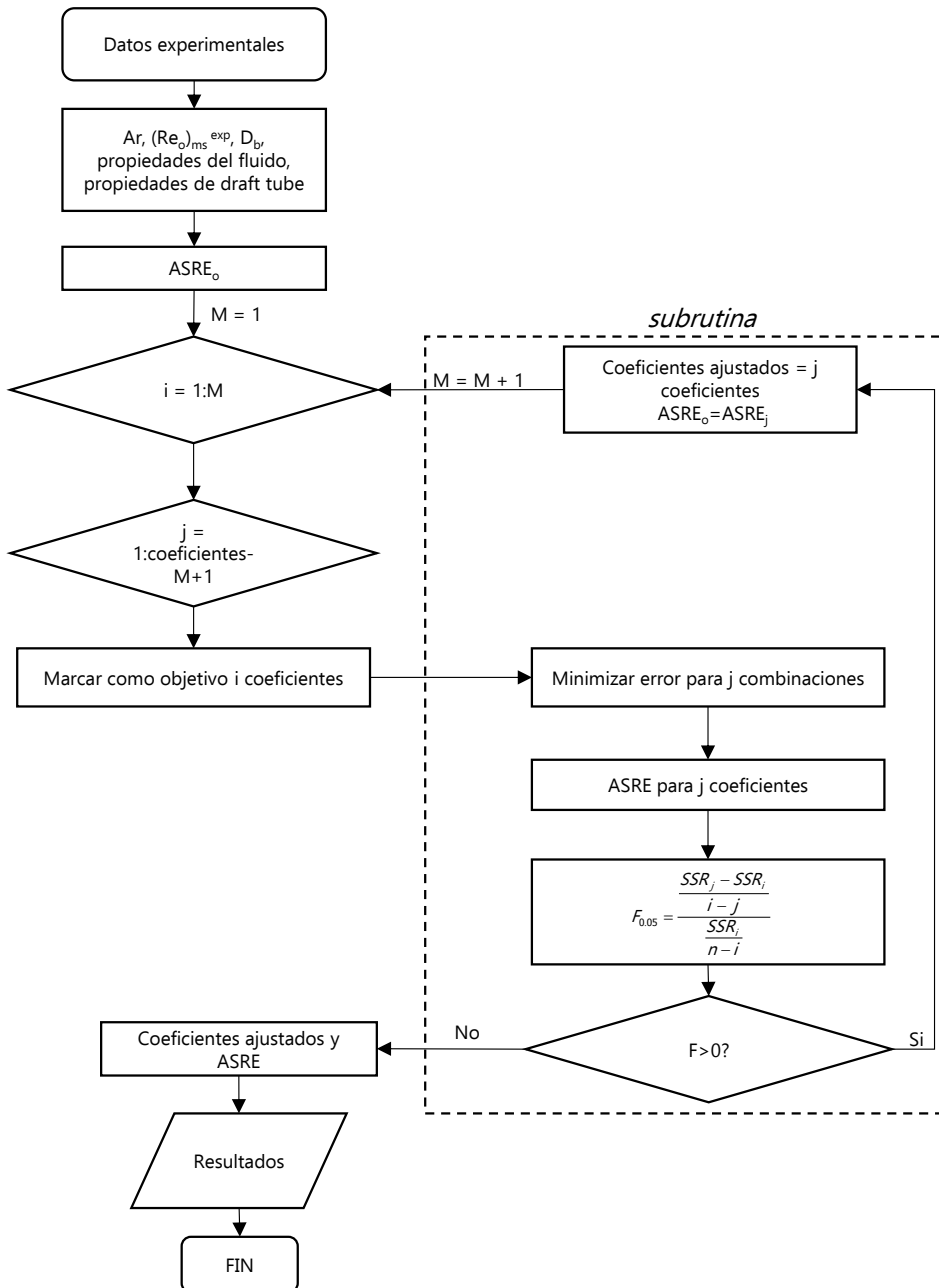
Correlación	Ec.	Tubo interno
Altzibar et al. <sup>[150]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.25 Ar^{0.50} (H_o / D_o)^{1.2} (L_H / D_o)^{0.3}$	(4.10)	No poroso
San José et al. <sup>[125]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.126 Ar^{0.50} (D_b / D_o)^{1.68} (\tan(\gamma / 2))^{-0.57} (L_H / H_o)^{0.45} (D_i / (D_i - D_T))^{0.17}$	(4.11)	No poroso
Kmiec et al. <sup>[197]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.0137 Ar^{0.714} (V_r \phi / V_o)^{0.411} (D_b / D_o)^{0.554} \gamma$ donde $\phi = \frac{L_T - H_o}{L_T - L_H}$	(4.12)	No poroso
Altzibar et al. <sup>[150]</sup> $(Re_o)_{ms} = 0.126 Ar^{0.5} (D_b / D_o)^{1.68} (\tan(\gamma / 2))^{-0.57} (A_b / A_T)^{0.30}$	(4.13)	Abierto

[150] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Effect of draft tube geometry on pressure drop in draft tube conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1865.

[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2877.

[197] A. Kmiec, S. Englart, A. Ludwinska, Mass transfer during air humidification in spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 163.

[150] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Effect of draft tube geometry on pressure drop in draft tube conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1865.



**Figura 4.1.** Diagrama de flujo típico de los algoritmos desarrollados para el reajuste de las correlaciones de la bibliografía.

Tal y como se ha comentado, el ajuste de los coeficientes de las correlaciones de la Tabla 4.1 no se ha realizado de forma simultánea, sino que se ha seguido un proceso progresivo para identificar cuáles son los coeficientes con mayor efecto sobre el ASRE, así como para verificar la



significación en términos estadísticos de la mejora atribuible a la optimización de uno de ellos. Esta metodología de ajuste representa una mejora notable respecto a la empleada en trabajos anteriores del grupo de investigación<sup>[150]</sup>. La propuesta se debe a que en los trabajos originales en los que publicaron las correlaciones de la Tabla 4.1 se hizo un esfuerzo experimental por abarcar un intervalo amplio de factores geométricos del contactor, y por tanto las mayores diferencias con los experimentos realizados en esta Tesis se centran en las propiedades de los materiales utilizados, agrupadas en el módulo de Arquímedes,  $Ar$ , y en la forma de las partículas, representada por la esfericidad.

Se plantea por tanto validar si el ajuste de alguno de los parámetros, y especialmente de la constante de proporcionalidad o del coeficiente correspondiente al módulo de Arquímedes, es suficiente para prever el comportamiento fluidodinámico de las biomásas ensayadas con las correlaciones publicadas en la bibliografía. Además se desea comprobar si la adición de la esfericidad en las correlaciones publicadas aporta una mejora significativa en el ajuste de los resultados experimentales, por lo que en todas las correlaciones ensayadas se ha incluido la esfericidad,  $\phi$ , como un nuevo módulo adimensional con un coeficiente inicial de 0.

El reajuste de las correlaciones se ha realizado siguiendo dos estrategias diferenciadas:

- (i) En primer lugar se ajusta individualmente cada uno de los coeficientes de la ecuación (incluido el de la esfericidad) y se calcula la suma de cuadrados residuales (SSR), definido como el sumatorio de cuadrados de la diferencia entre  $(Re_o)_{ms}^{cal}$  y  $(Re_o)_{ms}^{exp}$ . A continuación se compara el SSR con el obtenido usando la correlación de referencia (inicialmente la original) mediante el valor de la F de Fisher, definida como la diferencia normalizada.

---

[150] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Effect of draft tube geometry on pressure drop in draft tube conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1865.

$$F = \frac{\frac{SSR_j - SSR_i}{i - j}}{\frac{SSR_i}{n - i}} \quad (4.14)$$

donde el subíndice  $j$  se emplea para identificar el valor ASRE obtenido ajustando  $j$  parámetros (inicialmente 0), el subíndice  $i$  para el ASRE correspondiente al ajuste de  $i$  parámetros (siendo  $i > j$ ) y  $n$  representa el número de experimentos realizados, de manera que el coeficiente  $n-i$  es el número de grados de libertad del denominador. Se compara el valor de  $F$  con el valor de la distribución  $F$  para un 95% de confianza y los grados de libertad correspondientes, y así se identifica el parámetro que, siendo su modificación significativa, más reduce el ASRE. Posteriormente, para identificar el segundo más significativo, se repite el proceso modificando cualquier combinación de dos coeficientes manteniendo el primero fijo (el identificado como más significativo). Para cada combinación se buscan los coeficientes que minimizan el ASRE, y se continúa incorporando coeficientes mientras el reajuste sea significativo. Cada ajuste de  $i$  coeficientes se compara con el mejor de  $i-1$  coeficientes para determinar la  $F$  y así verificar la significación estadística de la mejora. En esta primera etapa se obtiene para cada correlación un listado priorizado de los parámetros más influyentes, así como una priorización de las correlaciones en función del valor del mínimo ASRE alcanzado.

(ii) Para verificar si las diferencias experimentales, que como se ha mencionado anteriormente se restringen a las propiedades físicas y morfológicas de las partículas sólidas, pueden ajustarse a las ecuaciones originales, se procede como en la estrategia anterior pero modificando exclusivamente la constante de proporcionalidad, el módulo de Arquímedes o una combinación de ambos. Posteriormente se procede a incorporar combinaciones del resto de los coeficientes. Para cada ajuste se determina la  $F$  de Fisher para esclarecer la significación de la mejora. El reajuste de la correlación termina cuando ningún valor de  $F$

supera el valor crítico, y la correlación seleccionada para cada sistema es la que obtiene el menor ASRE tras finalizar el reajuste.

#### **4.1.1. Efecto de los parámetros geométricos y las propiedades del sólido**

Tal y como se observa en la Tabla 4.1, todas las correlaciones propuestas en la bibliografía incluyen factores relativos a la naturaleza del sólido, generalmente mediante la inclusión del módulo de Arquímedes,  $Ar$ , y otros relacionados con la geometría del contactor. Efectivamente en todas las expresiones aparece el diámetro de entrada,  $D_o$ , así como algún parámetro relacionado con el tamaño del lecho estancado, como la altura,  $H_o$ , o el diámetro superior,  $D_b$ . Además, prácticamente en todas las correlaciones propuestas para sistemas sin tubo interno menos en la ec. (4.4) de Goltsiker<sup>[118]</sup> aparece el ángulo del cono,  $\gamma$ , o algún parámetro que depende del mismo, como el diámetro de la columna,  $D_c$ .

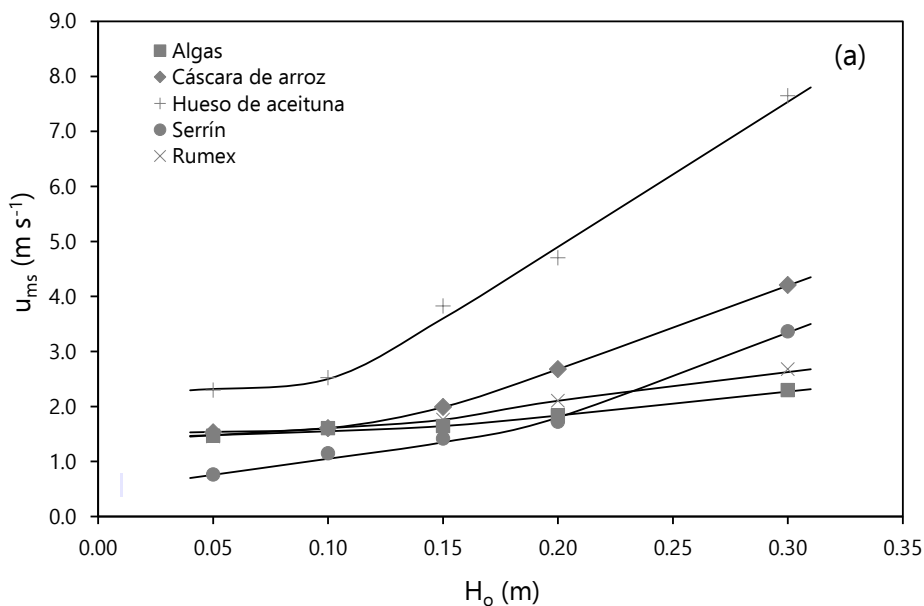
El efecto de la altura del lecho en el caudal mínimo para alcanzar el régimen de spouted bed es evidente ya que está directamente relacionado con el peso de la columna de partículas que debe arrastrar el fluido, y por tanto cuanto mayor sea el tamaño de lecho mayor caudal será necesario para su movimiento. A modo de ejemplo en la Figura 4.2a, correspondiente a los ensayo realizados sin tubo interno con el contactor de  $33^\circ$  y un diámetro de entrada de 0.06 m, se observa que en todos los materiales ensayados un aumento de la altura de lecho desde 0.05 hasta 0.30 m supone un requerimiento de la velocidad del gas entre dos y tres veces superior. Además se aprecia que debido a la mayor densidad y diámetro de partícula del hueso de aceituna, este es con diferencia el material que mayor caudal precisa para cualquier tamaño de lecho.

El efecto de  $D_o$  no es tan evidente, ya que algunas correlaciones prevén una relación de proporcionalidad directa (ec. (4.3) y (4.5)) mientras

---

[118] A.D. Goltsiker, Thesis dissertation, Lensovet Technology Inst., 1967.

el resto proponen una relación inversamente proporcional. En los ensayos realizados en esta Tesis no se han encontrado evidencias que permitan esclarecer esta dependencia. Así en la Figura 4.2b, correspondiente a los ensayos con los cinco materiales sin tubo interior, con un contactor de  $36^\circ$  y a una altura intermedia de 0.15 m, el efecto de este parámetro es pequeño y no se observa una tendencia claramente definida. En otras condiciones de operación se ha observado el mismo comportamiento. Si bien un aumento en el diámetro de entrada supone mayor peso de la columna de partículas arrastradas, y por tanto mayor caudal, el aumento de la sección compensa el efecto sobre la velocidad, que como se observa parece prácticamente inalterable en el intervalo estudiado.



**Figura 4.2.** Efecto sobre la velocidad mínima de spouting ( $u_{ms}$ ) en sistemas sin tubo interno de diversos parámetros del contactor y del sólido: (a)  $H_o$ , (b)  $D_o$ , (c)  $\gamma$ , (d) Ar.

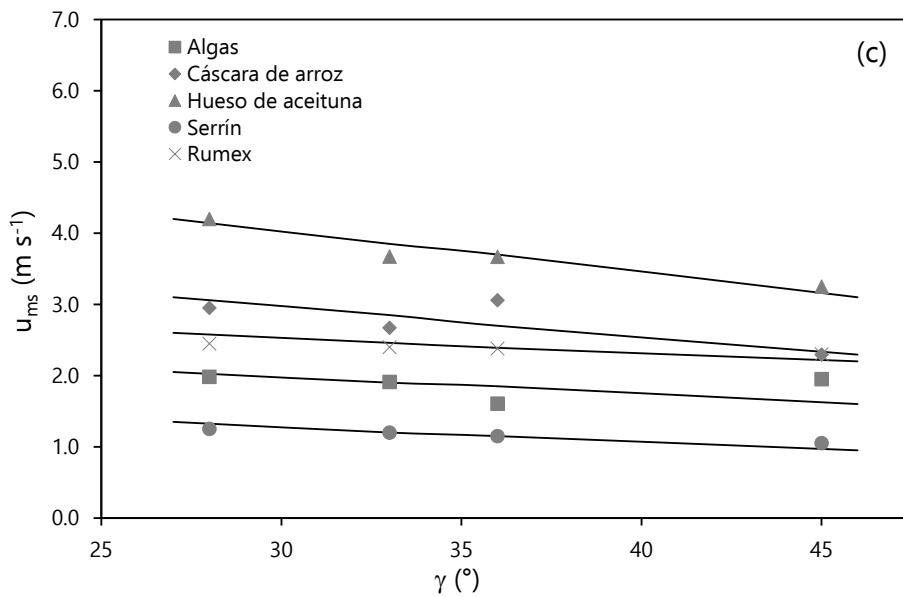
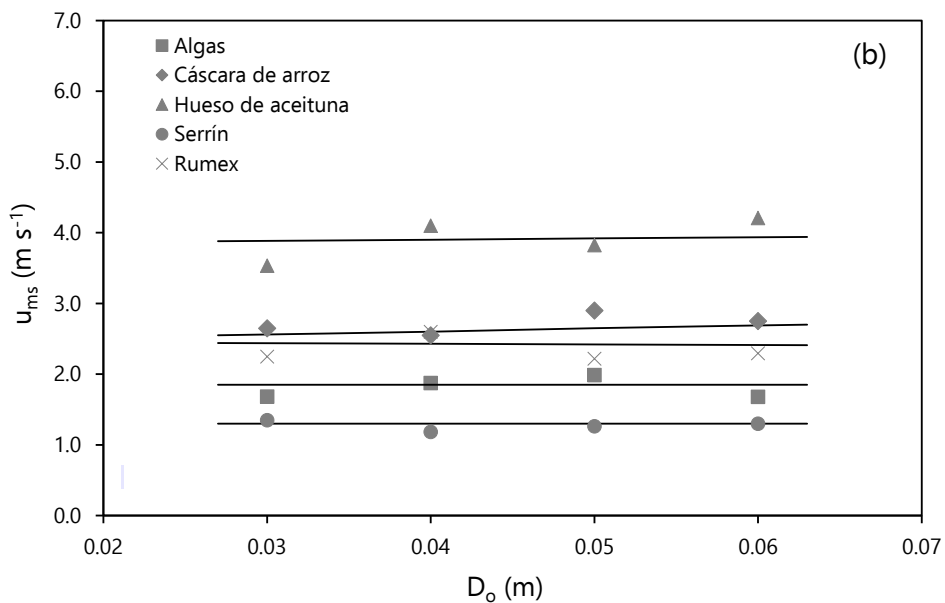
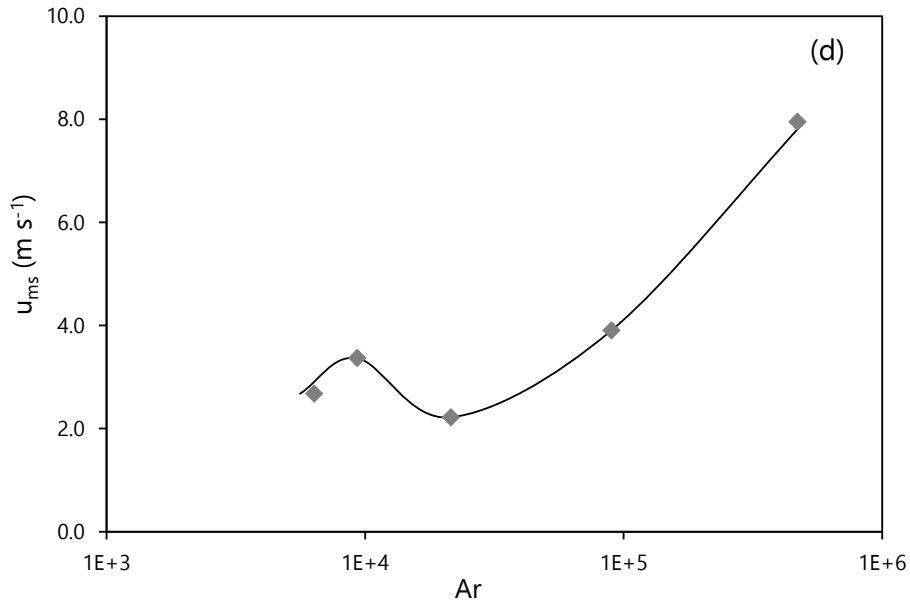


Figura 4.2. Continuación.



**Figura 4.2.** Continuación.

En cuanto al efecto del ángulo del cono, los coeficientes de proporcionalidad del módulo correspondiente ( $\tan(\gamma/2)$ ) en las correlaciones publicadas en la bibliografía oscilan entre -1.25 y 0.42 (Tabla 4.1). En la Figura 4.2c se muestran los resultados con las cinco biomazas ensayadas en este Trabajo operando con un diámetro de entrada de 0.03 m y una altura de lecho de 0.2 m. Tal y como se observa el aumento del ángulo del cono supone una ligera disminución de la velocidad requerida para alcanzar el régimen de spouted bed, y esta tendencia se ha verificado en todos los sistemas estudiados. Además también fue observada por Olazar et al. <sup>[110]</sup> y por Altzibar et al. <sup>[124]</sup>, quienes concluyeron que cuando el ángulo es más estrecho la pared soporta menos el peso del lecho, y por tanto se requiere una velocidad del gas superior para alcanzar el régimen de spouting.

[110] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1784.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995.

En la Figura 4.2d se muestra el efecto del módulo de Arquímedes, que incluye las propiedades del sólido que conforma el lecho ( $d_p$  y  $\rho_s$ ). Se observa que la curva, si bien tiene una tendencia global creciente, presenta un máximo parcial para el segundo punto ( $Ar = 9 \cdot 10^3$ , correspondiente al rumex) y un mínimo parcial en el tercer punto ( $Ar = 2.1 \cdot 10^4$ , correspondiente a las algas). Así la curva queda dividida en dos tramos crecientes con un escalón en medio. Para comprender esta discontinuidad en la evolución creciente de  $u_{ms}$  con el módulo de Arquímedes hay que tener en cuenta que tal y como se observa en la Tabla 2.1 del Capítulo 2, los dos materiales correspondientes a los puntos tercero y cuarto ( $Ar = 2.1 \cdot 10^4$ , algas y  $Ar = 9.0 \cdot 10^4$ , cáscara de arroz) son precisamente los que presentan una menor esfericidad, en ambos casos con valores cercanos a 0.20. Este fenómeno, que se ha observado para todas las combinaciones de los parámetros geométricos del contactor, obliga a estudiar la conveniencia de incluir en las correlaciones hidrodinámicas algún módulo que tenga en cuenta la morfología de la partícula.

Por otro lado, en las escasas correlaciones publicadas en la literatura para spouted bed cónicos con tubos internos no porosos (ec. (4.9) a (4.12)) no hay unanimidad con respecto al efecto del ángulo en la velocidad mínima de fluidización. Mientras en los primeros trabajos del grupo de investigación<sup>[123,125]</sup> se proponía una relación de proporcionalidad inversa, Kmiec et al.<sup>[126]</sup> proponen una dependencia directa, y en un trabajo posterior de nuestro grupo de investigación<sup>[124]</sup> realizado con arena, bolas de vidrio y alubias se observó que trabajando con tubo interno no poroso el ángulo es el parámetro menos influyente, y se ajustaron los datos experimentales a la ec. (4.10), que como se observa en la Tabla 4.1 no

---

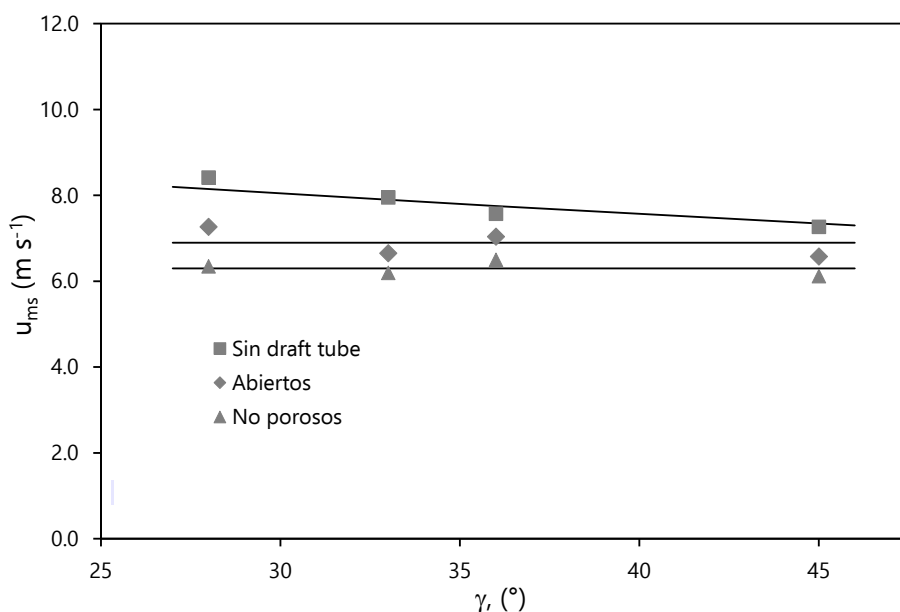
[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463.

[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2877.

[126] A. Kmiec, W. Ludwig, R. Szafran, Minimum circulation velocity in a spouted bed apparatus with draft tube, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 450.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2995.

incluye el ángulo del cono. En aquel trabajo también se comprobó que para spouted beds equipados con tubo interior con aberturas el ángulo era uno de los parámetros menos influyentes, y por tanto la ecuación propuesta para estos sistemas (ec. (4.13)) tampoco incluye el ángulo. Efectivamente, y tal y como se observa en la Figura 4.3, en esta Tesis se ha comprobado que mientras en los sistemas carentes de tubo interior se observa una clara dependencia entre la velocidad mínima de spouting y el ángulo del cono debido, como se ha explicado, al peso que soporta la fuente por el estrechamiento del cono, en los sistemas con tubo interior el ángulo no es un parámetro influyente, ya que es el propio tubo el que soporta el peso adicional del lecho al estrechar el cono.



**Figura 4.3.** Efecto del ángulo de la base sobre la velocidad mínima de spouting ( $u_{ms}$ ) en sistemas sin y con tubo interior.

#### 4.1.2. Estudio estadístico

En la Figura 4.4 se comparan los resultados experimentales con los calculados mediante las ecuaciones propuestas en la bibliografía para sistemas sin tubo interior, Tabla 4.1. Se ha prescindido de la ecuación



propuesta por Choi y Meisen<sup>[120]</sup> (ec. (4.6)) porque no agrupa los parámetros en módulos adimensionales, habiéndose probado además que los resultados previstos por esta correlación difieren mucho de los experimentales. Además conviene señalar que las ec. (4.3) y (4.5) incluyen el diámetro de columna,  $D_c$ , ya que el estudio se realizó con contactor cilíndrico o cónico-cilíndrico. Sin embargo, para su aplicación en los contactores cónicos empleados en este estudio (en los que en todos los casos  $D_c = 36$  m) es necesario reemplazar este parámetro por el diámetro de la superficie del lecho,  $D_b$ , ya que el primero, al no incorporar el efecto del ángulo del cono, provoca una estratificación de los resultados (mismo valor calculado de  $(Re_o)_{ms}$  para sistemas diferentes) que no se observa en la realidad.

La Figura 4.4 muestra que la ec. (4.3) de Nikolaev y Golubev<sup>[117]</sup> ofrece unos resultados muy pobres, al igual que la ec. (4.4) de Goltsiker<sup>[118]</sup>, por tanto no se emplearon en el estudio estadístico. Sin embargo las correlaciones propuestas por Markowski y Kaminski<sup>[119]</sup> (ec. (4.5)), por Tsvik et al.<sup>[121]</sup> (ec. (4.7)) y las ecuaciones de Olazar et al.<sup>[122]</sup> (ec. (4.8)) y de Gorshtein y Mukhlenov<sup>[116]</sup> (ec. (4.2)), que contienen los mismos módulos adimensionales con distintos coeficientes de proporcionalidad, ofrecen unos resultados que se aproximan más a los medidos experimentalmente. Puesto que la ec. (4.2) y la ec. (4.8) tienen los mismo módulos adimensionales, para el estudio estadístico se tomó la de Olazar et al.<sup>[122]</sup> por ser la que ofrece un menor ASRE inicialmente.

---

[120] M. Choi, A. Meisen, Hydrodynamics of shallow, conical spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 916.

[117] A.M. Nikolaev, L.G. Golubev, Basic hydrodynamic characteristics of a spouting bed, Izv Vyssh Ucheb Khim Tekhnol. 7 (1964) 855.

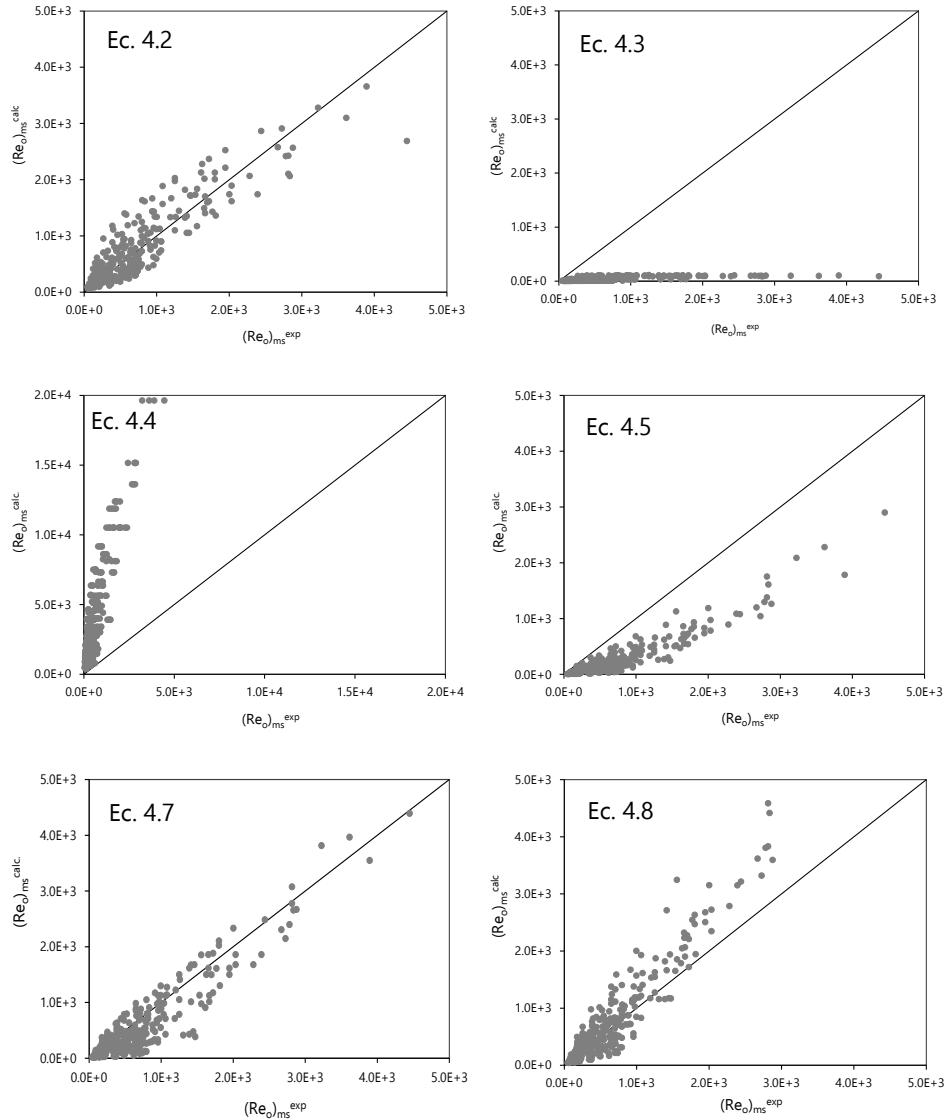
[118] A.D. Goltsiker, Thesis dissertation, Lensovet Technology Inst., 1967.

[119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 377.

[121] M.Z. Tsvik, M.N. Nabiev, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, V.Z. Vyzgo, External flow rates in composite production of granulated fertilizers, Uzb Khim Zh. (1967) 50.

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1245.

[116] A.E. Gorshtein, I.P. Mukhlenov, Hydraulic resistance of a fluidized bed in a cyclone without a grate. ii. Critical gas rate corresponding to the beginning of jet formation, Zh Prikl Khim. 37 (1964) 1887.



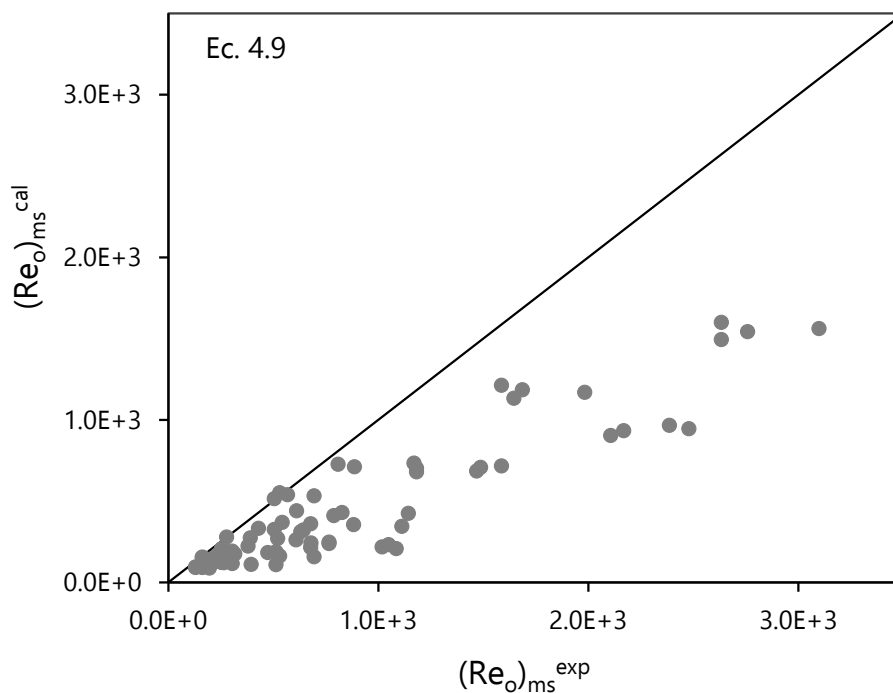
**Figura 4.4.** Comparación entre los valores experimentales y los calculados usando las ec. (4.2)-(4.5), (4.7) y (4.8) para sistemas sin tubo interior.

De forma análoga la Figura 4.5 muestra que las correlaciones propuestas por el grupo de investigación<sup>[124,125]</sup> (ec. (4.9), (4.10) y (4.11))

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995.

[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2877.

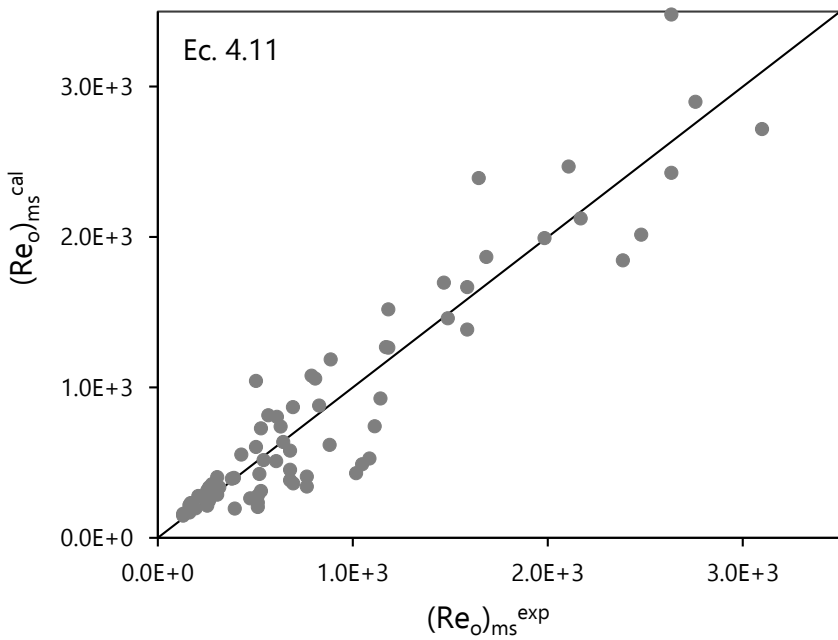
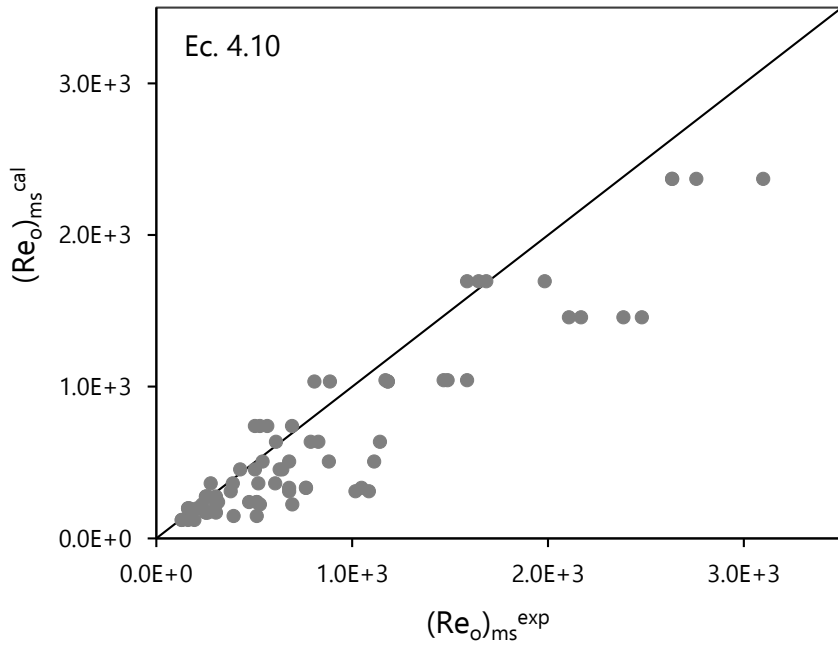
para sistemas con tubo interior no poroso suponen una aproximación razonablemente buena, aunque requieren de un reajuste. Por el contrario la ecuación propuesta por Kmiec et al.<sup>[126]</sup>, (ec. (4.12)), se aleja mucho de los resultados experimentales, aunque se incluyó en el estudio estadístico por la inserción del módulo adimensional  $\phi$ , que contiene más información sobre la geometría del tubo que los módulos empleados por nuestro grupo ( $L_H/D_T$ ,  $L_H/D_o$  y  $L_H/H_o$ ). Por último la Figura 4.6 muestra la bondad del ajuste de la ec. (4.13), propuesta recientemente por Altzibar et al.<sup>[124]</sup> específicamente para tubos internos con aberturas, y que también se sometió al estudio estadístico para delimitar qué coeficientes se deben ajustar de nuevo.



**Figura 4.5.** Comparación entre los valores experimentales y los valores calculados usando las ec. (4.9)-(4.12)) para sistemas con tubos internos no porosos.

[126] A. Kmiec, W. Ludwig, R. Szafran, Minimum circulation velocity in a spouted bed apparatus with draft tube, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 450.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2995.



**Figura 4.5.** Continuación.

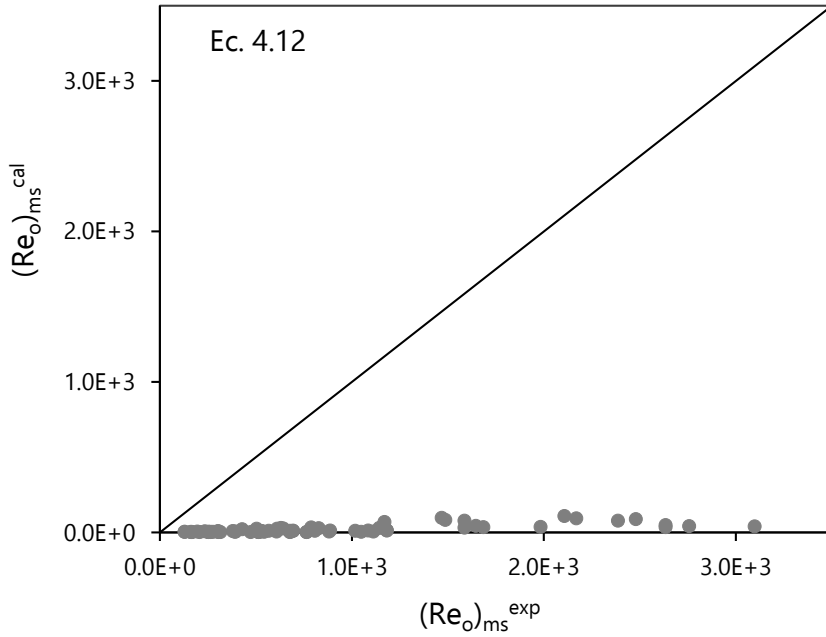


Figura 4.5. Continuación.

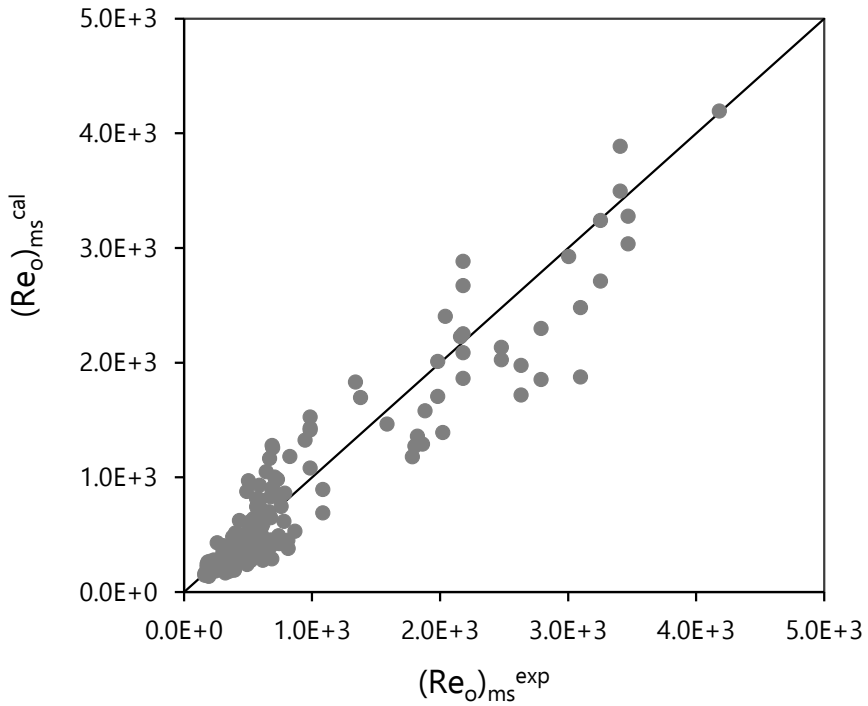


Figura 4.6. Comparación entre los valores experimentales y los valores calculados usando la ec. (4.13) para sistemas con tubos internos abiertos.

Como se ha explicado anteriormente, el ajuste se hizo con base a dos estrategias, y en ambos casos de forma progresiva, de cara a delimitar si estadísticamente es significativa la mejora atribuida al ajuste de cada nuevo coeficiente. En la Tabla 4.2 y Tabla 4.3 se muestran los resultados del ajuste correspondiente a los tres sistemas (sin tubo interior, con tubos no porosos y con tubo abiertos) con las dos estrategias.

**Tabla 4.2.** Resultados del reajuste de las correlaciones con la primera estrategia.

<b>Ec.</b>	<b>Secuencia de ajuste</b>						<b>ASRE, %</b>	
Sin tubo interno								
(4.4)	Parám.	<b>K</b>	<b>D<sub>b</sub>/D<sub>o</sub></b>	Stop			<b>14.71</b>	
	F	335.24	786.57	-				
(4.6)	Parám.	<b>tan(<math>\gamma/2</math>)</b>	Stop				<b>19.19</b>	
	F	10.62	-					
(4.7)	Parám.	<b>H<sub>o</sub>/D<sub>o</sub></b>	<b>Ar</b>	Stop			<b>11.23</b>	
	F	1233.41	40.17	-				
Tubo interno no poroso								
(4.8)	Parám.	<b>Ar</b>	Stop				<b>12.54</b>	
		36.63	-					
(4.9)	Parám.	<b>L<sub>H</sub>/D<sub>o</sub></b>	<b>H<sub>o</sub>/D<sub>o</sub></b>	<b>K</b>	$\phi$	Stop	<b>8.67</b>	
	F	170.42	23.12	7.77	5.14	-		
(4.10)	Parám.	Stop					<b>9.94</b>	
	F	-						
(4.11)	Parám.	<b>K</b>	<b>V<sub>r</sub><math>\phi</math>/V<sub>o</sub></b>	$\gamma$	<b>Ar</b>	<b>D<sub>b</sub>/D<sub>o</sub></b>	$\phi$	<b>7.93</b>
	F	160.27	61.53	23.64	18.53	59.36	10.22	
Tubo interno abierto								
(4.12)	Parám.	$\phi$	<b>tan(<math>\gamma/2</math>)</b>	<b>D<sub>b</sub>/D<sub>o</sub></b>	<b>K</b>	<b>A<sub>o</sub>/A<sub>T</sub></b>	Stop	<b>6.59</b>
	F	5.05	44.00	13.42	15.40	6.50	-	

**Tabla 4.3.** Resultados del reajuste de las correlaciones con la segunda estrategia.

<b>Ec.</b>	<b>Secuencia de ajuste</b>						<b>ASRE, %</b>	
Sin tubo interno								
(4.4)	Parám.	<b>Ar</b>	<b>K</b>	<b>H<sub>0</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>φ</b>	Stop	<b>10.71</b>	
	F	Forzado	786.57	178.54	94.02	-		
(4.6)	Parám.	<b>Ar</b>	<b>H<sub>0</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>φ</b>	Stop		<b>16.67</b>	
	F	Forzado	45.00	6.36	-			
(4.7)	Parám.	<b>K</b>	<b>D<sub>b</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>φ</b>	Stop		<b>10.37</b>	
	F	Forzado	194.32	21.24	-			
Tubo interno no poroso								
(4.8)	Parám.	<b>K</b>	<b>φ</b>	Stop			<b>12.04</b>	
	F	Forzado	10.92	-				
(4.9)	Parám.	<b>K</b>	<b>H<sub>0</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>L<sub>H</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>φ</b>	Stop	<b>8.67</b>	
	F	Forzado	10.60	28.30	5.14	-		
(4.10)	Parám.	<b>K</b>	<b>tan(γ/2)</b>	<b>φ</b>	Stop		<b>8.77</b>	
	F	Forzado	7.60	4.67	-			
(4.11)	Parám.	<b>K</b>	<b>Vrφ/V<sub>0</sub></b>	<b>γ</b>	<b>Ar</b>	<b>D<sub>b</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>φ</b>	<b>7.93</b>
	F	Forzado	61.53	23.64	18.53	59.36	10.22	
Tubo interno abierto								
(4.12)	Parám.	<b>K</b>	<b>φ</b>	<b>D<sub>b</sub>/D<sub>0</sub></b>	<b>A<sub>0</sub>/A<sub>T</sub></b>	Stop	<b>6.81</b>	
	F	Forzado	52.86	70.34	4.66	-		

Tal y como se observa en la Tabla 4.2, correspondiente a la primera estrategia ensayada, en el reajuste de la ec. (4.5) de Markowski y Kaminski<sup>[119]</sup> se han encontrado dos parámetros cuyo ajuste resulta significativo, K y D<sub>b</sub>/D<sub>0</sub>, que consiguen reducir notablemente el ASRE desde el valor original de 51.35% hasta 14.71%. En la ec. (4.7) de Tsivk et al.<sup>[121]</sup> se ha demostrado que el ajuste del coeficiente correspondiente al ángulo del cono es el único que resulta estadísticamente significativo, aunque el valor F es el más pequeño de los obtenidos para este sistema y además este reajuste no consigue reducir sustancialmente el valor ASRE obtenido con la

[119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 377.

[121] M.Z. Tsvik, M.N. Nabiev, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, V.Z. Vyzgo, External flow rates in composite production of granulated fertilizers, Uzb Khim Zh. (1967) 50.

ecuación original (19.46%). La ec. (4.8) de Olazar et al.<sup>[122]</sup> es la que obtiene para sistemas sin tubo interior y con la primera estrategia el mejor resultado del ASRE, 11.23%, con el ajuste de tan solo dos coeficientes con respecto a la ecuación original,  $H_0/D_0$  y  $Ar$ , aunque el valor de  $F$  obtenido para el segundo es notablemente inferior al primero. En ninguna de las dos ecuaciones de este sistema se observa que la inclusión de la esfericidad en la ecuación aporte mejoras significativas al ajuste.

En el caso de las correlaciones para tubos internos no porosos, se observa en la Tabla 4.2 que la ec. (4.9) de Altzibar et al.<sup>[123]</sup> es la que peor resultados ofrece con la primera estrategia en cuanto al valor del ASRE, 12.54%, y la reducción del ASRE con respecto al valor obtenido con la ecuación original, 13.75%, es también poco atractiva, aunque requiere el ajuste de un único coeficiente significativo. Las otras ecuaciones de la bibliografía obtienen resultados interesantes. Así por ejemplo la ec. (4.10) de Altzibar et al.<sup>[124]</sup> obtiene una reducción notable del ASRE desde 23.51% original hasta 8.67% reajustando cuatro coeficientes. En el caso de la ec. (4.11) de San José et al.<sup>[125]</sup> no se ha encontrado ningún parámetro cuyo ajuste sea significativo, aunque la ecuación original consigue un valor del ASRE ligeramente inferior al 10%. Por último, la ec. (4.12) de Kmiec et al.<sup>[126]</sup>, que daba un mal resultado en su forma original (Figura 4.5) es la que mejor resultado obtiene para sistemas con tubo interno no porosos, con un valor ASRE ligeramente inferior al 8%, si bien requiere de un reajuste de todos los parámetros. Además es especialmente destacable que la incorporación de la esfericidad a la ecuación resulta significativa en términos estadísticos.

---

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1245.

[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 463.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995.

[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2877.

[126] A. Kmiec, W. Ludwig, R. Szafran, Minimum circulation velocity in a spouted bed apparatus with draft tube, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 450.



En el reajuste de la ec. (4.13), propuesta por Altzibar et al.<sup>[124]</sup> para tubos internos abiertos, se observa que se alcanzan unos muy buenos resultados en relación al ASRE, que se reduce del 10.01% con la correlación original hasta el 6.59% con la primera estrategia de reajuste. Es también llamativo que el reajuste de todos los coeficientes menos el módulo de Arquímedes es estadísticamente significativo, y que el primer parámetro seleccionado por el algoritmo y por tanto con mayor significación estadística resulta ser la esfericidad,  $\phi$ .

En la Tabla 4.3 se muestra que la segunda estrategia, consistente en forzar el ajuste inicial de la constante de proporcionalidad o del módulo de Arquímedes, consigue en general mejores resultados en relación al ASRE, aunque a consta de aumentar el número de coeficientes ajustados con significación estadística. Así por ejemplo para las ec. (4.5) y (4.7) se observa que el ASRE se reduce desde 14.71% hasta 10.71% y desde 19.19% hasta 16.67% respectivamente, aunque aumenta en dos el número de coeficientes cuyo reajuste resulta significativo. Además en ambos casos el ajuste inicial del módulo de Arquímedes resulta ventajoso con respecto al de la constante de proporcionalidad. Para la ec. (4.8) de Olazar et al.<sup>[122]</sup>, que es la que mejor resultado obtiene en término de ASRE, la reducción es menor (de 11.23% a 10.37%) aunque solo se requiere el ajuste de un coeficiente más, y que los coeficientes finalmente ajustados,  $K$ ,  $D_b/D_o$  y  $\phi$ , no coinciden con los ajustados en la primera estrategia. También resulta muy llamativo que en el empleo de la segunda estrategia, el ajuste del coeficiente de la esfericidad, que inicialmente es 0, resulta claramente significativo en todos los casos.

Los resultados de la segunda estrategia en los sistemas con tubo interior no poroso son en general equivalente a los obtenidos con las ecuaciones para sistemas convencionales, en cuanto a que se detecta un mayor número de parámetros cuyo reajuste resulta significativo, aunque

---

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995.

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1245.

en general la reducción del ASRE es bastante moderada o nula. La ec. (4.9) de Altzibar et al.<sup>[123]</sup> requiere el ajuste de dos parámetros,  $K$  y  $\phi$ , y consigue una ligera reducción del ASRE, mientras las ec. (4.10) y (4.12) consiguen el mismo valor del ASRE que con la primera estrategia aunque requieren el ajuste de los mismos o un coeficiente más respectivamente. Resulta especialmente llamativo que en las cuatro ecuaciones probadas, el ajuste de la constante de proporcionalidad ofrece un mejor resultado que el del módulo de Arquímedes, y que el ajuste del coeficiente de la esfericidad resulta significativo. Por último en el caso de la ec. (4.13), propuesta para sistemas con tubos internos abiertos, la segunda estrategia no consigue mejorar el resultado del ASRE, aunque el resultado que obtiene, 6.81%, es muy cercano al obtenido con la primera estrategia y requiere el ajuste de un parámetro menos. Se observa nuevamente que la constante de proporcionalidad resulta más influyente que el módulo de Arquímedes, y que el primer coeficiente ajustado libremente, y por tanto el que mayor influencia tiene en la bondad del ajuste, es nuevamente la esfericidad.

A modo de resumen del estudio realizado, en la Tabla 4.4 se muestran los resultados correspondientes al ajuste con las dos estrategias propuestas, y se comparan con los obtenidos en la estrategia habitual en las que se ajustan simultáneamente todos los coeficientes de la correlación y con la ecuación original. Además se incluye el número de parámetros ajustados en cada caso.

Se observa que aunque la estrategia habitual de ajustar simultáneamente todos los parámetros da un mejor resultado, las dos estrategias propuestas dan unos resultados aceptablemente buenos ajustando un número sensiblemente inferior de coeficientes, habiéndose demostrado además en esta Tesis que el ajuste de todos no es estadísticamente significativo. En la Tabla 4.4 se han marcado las ecuaciones y las estrategias más adecuadas para cada uno de los sistemas estudiados. La selección se ha realizado aplicando un criterio análogo al

---

[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463.

empleado para determinar la significación estadística del ajuste de los coeficientes (ec. (4.14)), y pone de manifiesto que las ecuaciones propuestas por Olazar et al. [122] para sistemas convencionales, por San José et al. [125] para tubos internos no porosos y por Altzibar et al. [124] para tubos internos abiertos, ajustadas la primera mediante la primera estrategia y la segunda y tercera mediante la segunda estrategia, son las ecuaciones que mejores resultados ofrecen.

**Tabla 4.4.** Valores de ASRE y número de parámetros ajustados correspondientes a la ecuación original, a las dos estrategias de ajuste y la estrategia de ajuste simultaneo de todos los coeficientes.

		ec. (4.4)	ec. (4.6)	ec. (4.7)	ec. (4.8)	ec. (4.9)	ec. (4.10)	ec. (4.11)	ec. (4.12)
Original	ASRE	51.35	19.47	20.72	13.75	23.51	9.94	96.07	10.02
	ASRE	14.71	19.19	11.23	12.54	8.67	9.94	7.93	6.59
Primera estrategia	Coef ajus.	2	1	2	1	4	0	5	5
	ASRE	10.71	16.67	10.37	12.04	8.67	8.77	7.93	6.81
Segunda estrategia	Coef ajus.	4	3	3	2	4	3	6	4
	ASRE	8.26	13.75	9.85	10.40	8.55	7.96	7.93	6.17
Ajuste libre	Coef ajus.	5	5	5	6	5	7	6	6

En la Tabla 4.5 se muestran las mejores correlaciones para cada sistema con los coeficientes reajustados y calculados en dichos ajustes. En la ec. (4.8) se han modificado los coeficientes del módulo de Arquímedes y de la relación  $H_o/D_o$ , en la ec. (4.11) la constante de proporcionalidad y los coeficientes del ángulo del cono y la esfericidad, y en la ec. (4.13) se modifican cuatro coeficientes, entrando también en la nueva definición de la ecuación la esfericidad como un parámetro claramente significativo. Estos resultados validan el planteamiento propuesto en esta Tesis en

[122] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1245.

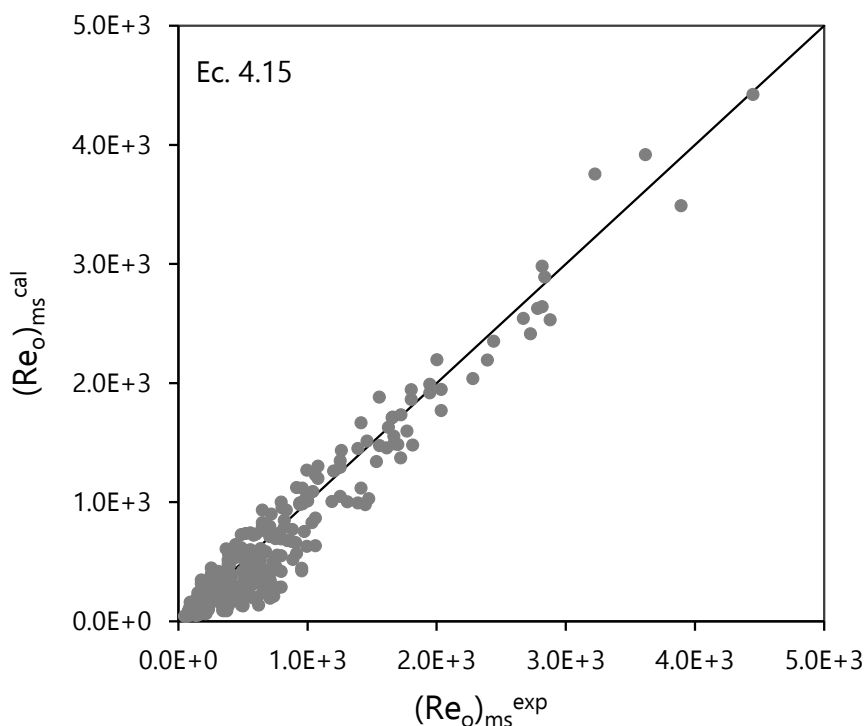
[125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2877.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2995.

relación al efecto que la utilización de lechos con propiedades notablemente diferentes a los empleados en los estudios originales podría tener en la validez de las ecuaciones, y a la conveniencia de ajustar el coeficientes del módulo de Arquímedes y considerar la inclusión de la esfericidad por ser estos parámetros los que aglutinan las propiedades del sólido particulado. Como complemento en la Figura 4.7 se representan los valores de  $(Re_o)_{ms}^{exp}$  frente a los valores calculado con las correlaciones de la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Mejores correlaciones hidrodinámicas para el cálculo de la velocidad mínima de spouting en spouted bed cónicos convencionales, con tubo interno no poroso y con tubo interno abierto.

Correlación	Ec.	Tubo inter.
$(Re_o)_{ms} = 0.126 Ar^{0.515} (D_b / D_o)^{1.37} (\tan(\gamma / 2))^{-0.57}$	(4.15)	-
$(Re_o)_{ms} = 0.0956 Ar^{0.5} (D_b / D_o)^{1.68} (\tan(\gamma / 2))^{-0.802} (L_H / H_o)^{0.45} (D / (D_i - D_r))^{0.17} \phi^{0.081}$	(4.16)	No poroso
$(Re_o)_{ms} = 0.272 Ar^{0.5} (D_b / D_o)^{1.25} (\tan(\gamma / 2))^{-0.57} (A_o / A_r)^{-0.109} \phi^{0.274}$	(4.17)	Abierto



**Figura 4.7.** Comparación entre los valores experimentales y los valores calculados usando las mejores correlaciones ec. (4.15)), (4.16)) y (4.17)).

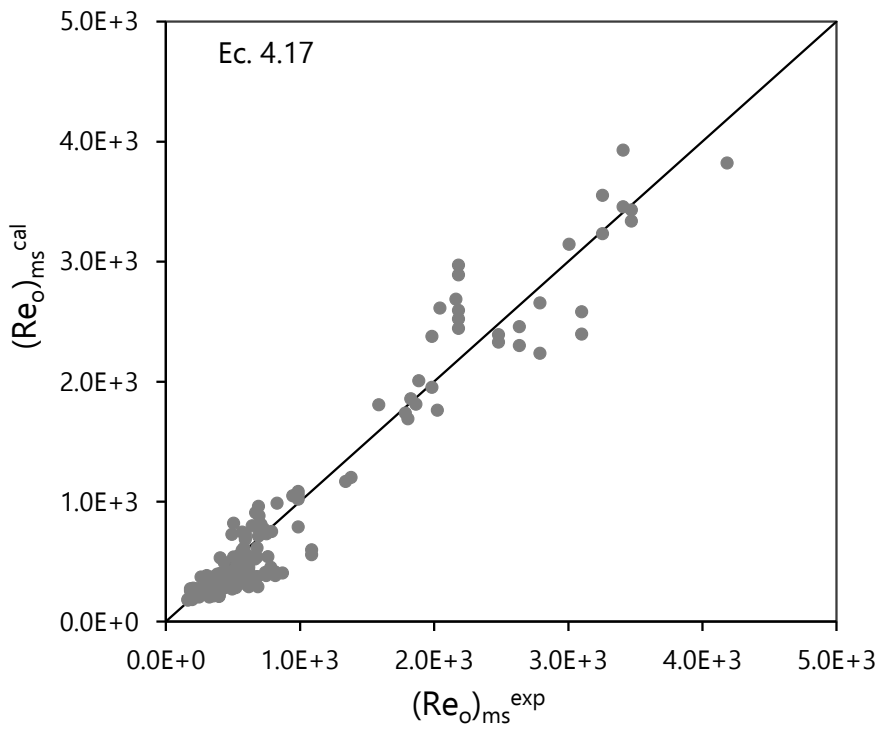
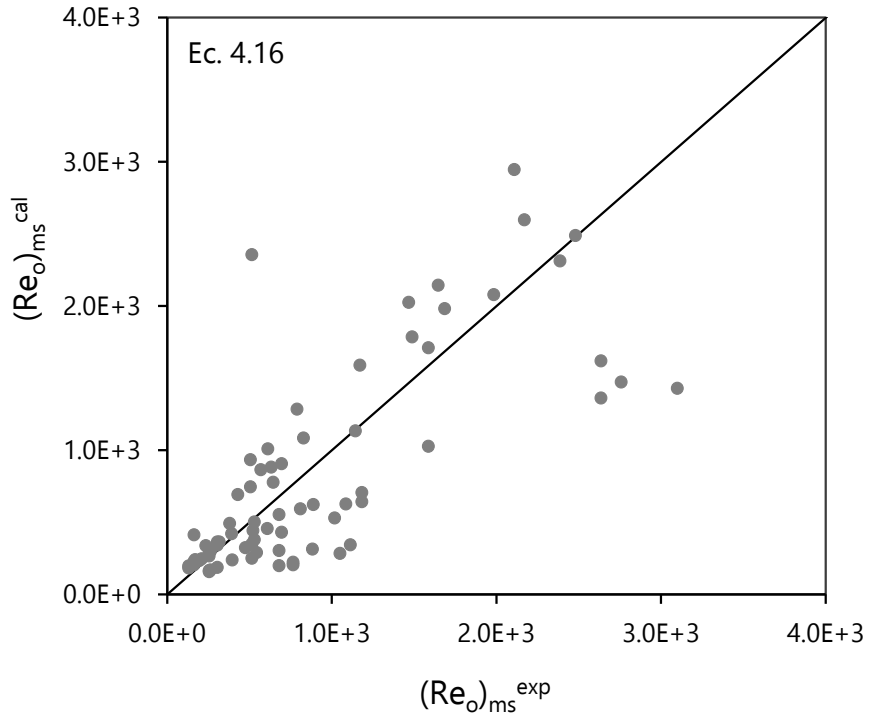


Figura 4.7. Continuación.

## 4.2. Tiempos de ciclo

Para el estudio de los tiempos de ciclo con partículas irregulares se han utilizado lechos de serrín, esta biomasa pertenece al grupo D de la clasificación de Geldart y sus principales propiedades se muestra en la Tabla 4.6. El contenido de humedad ha sido medido a partir de la norma técnica ISO-589 usando un analizador de halógeno (HR83, Mettler Toledo). La densidad de partícula ha sido medida por porosimetría de mercurio<sup>[143]</sup> y el tamaño medio de partícula (diámetro medio recíproco o de Sauter) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{X_i}{d_{pi}}} \quad (4.18)$$

donde  $X_i$  es la fracción de partículas de diámetro  $d_{pi}$ .

**Tabla 4.6.** Propiedades del sólido utilizado.

Propiedades	Serrín
Diámetro medio, $d_p$ , mm	0.76
Densidad de partícula, $\rho_b$ , ( $\text{kg m}^{-3}$ )	496.4
Densidad de lecho, $\rho_s$ , ( $\text{kg m}^{-3}$ )	188.67
Contenido de humedad, (%)	8.96
Número de Arquímedes, (Ar)	$6.69 \cdot 10^3$
Clasificación Geldart	D

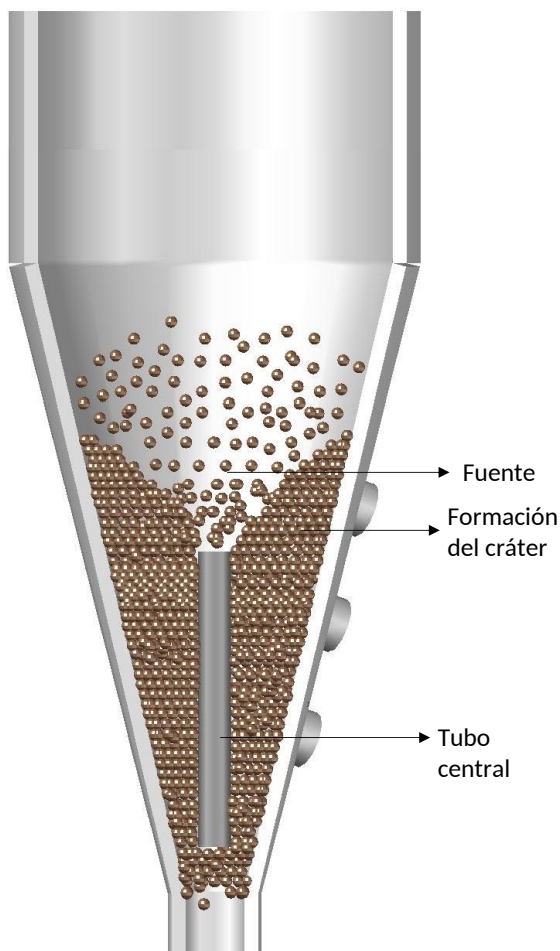
El tiempo de ciclo de las partículas se midió mediante el seguimiento de una partícula isodrómica de poliestireno expandido cuyo comportamiento hidrodinámico en la fuente es similar a las partículas de serrín. Por lo tanto, una esfera de 5 mm de poliestireno expandido blanco (densidad  $90 \text{ kg m}^{-3}$ ) fue seguida visualmente. Esta partícula se observa

[143] J.F. Saldarriaga, A. Pablos, A.T. Aguayo, R. Aguado, M. Olazar, Determinación de la densidad de partícula mediante porosimetría de mercurio para el estudio fluidodinámico de biomasa en lechos móviles, Av. En Cienc. E Ing. 5 (2014) 63.

claramente en la fuente por lo que el tiempo entre dos apariciones sucesivas en la fuente es el tiempo empleado para describir un ciclo. Además, se han llevado a cabo una serie de ensayos preliminares con los diferentes tubos internos para asegurar que la partícula se comporta igual en todos los sistemas. Posteriormente, en los ensayos realizados, se han medido 120 tiempos de ciclo en cada uno de ellos. Este número de ciclos es el mínimo requerido para una muestra representativa que se utilizará para obtener una función adecuada de distribución del tiempo de ciclo. Se ha utilizado un paquete estadístico (STATISTICA) para graficar la distribución y calcular los parámetros. El tiempo de ciclo máximo se ha medido mediante el seguimiento de una partícula que desciende a lo largo de la pared desde la superficie del lecho hasta el fondo del contactor. Esto es posible gracias a la pared transparente del contactor de polimetil metacrilato.

Los experimentos fueron realizados siguiendo un diseño de experimentos de tipo factorial, que permite analizar claramente los resultados y encontrar los factores de mayor influencia en el tiempo de ciclo. Se realizó una serie de experimentos preliminares con objeto de determinar los niveles adecuados de los factores para el diseño factorial completo. En los ensayos con tubo interno no poroso, la combinación de ángulos de contactores amplios ( $36$  y  $45^\circ$ ) y alturas bajas de la zona de entrada del sólido al tubo ( $0.035$  y  $0.050$  m) dan lugar a la formación de un cráter en la superficie superior del lecho, Figura 4.8. Además, la combinación de alturas de entrada al tubo mayores que  $0.15$  m con ángulos de cono de  $45^\circ$  dan lugar a la formación de grandes burbujas en la zona de entrada, causando inestabilidad del lecho. En consecuencia, los tubos internos no porosos solo han sido usados con una altura de la zona de entrada al tubo de  $0.070$  m. Igualmente, los tubos internos abiertos con bajas relaciones de apertura (menores que  $50\%$ ) llevan a la formación de grandes burbujas en el fondo, que se elevan a lo largo de la zona anular causando inestabilidad del lecho y formación de un cráter.

La relación entre el diámetro de entrada y el diámetro del tubo interno es otro parámetro de control de la estabilidad del lecho. Esta relación debe ser menor o igual a uno, ya que relaciones mayores que la unidad provocan la formación de burbujas en el fondo del lecho, que causan una pobre fluidización e inestabilidad del mismo. Por consiguiente, aunque se han utilizado dos tubos centrales de 0.04 y 0.05 m de diámetro en los ensayos preliminares, únicamente un solo nivel ha sido elegido para el diámetro del tubo interno, 0.05 m, tanto para tubos no porosos como para tubos abiertos. Este diámetro fue usado en todos los ensayos realizados.



**Figura 4.8.** Formación del cráter en el lecho.



En las Tabla 4.7 y Tabla 4.8 se muestran los factores y niveles elegidos para los ensayos realizados con tubos no porosos (Tabla 4.7) y tubos abiertos (Tabla 4.8).

**Tabla 4.7.** Factores y niveles para los sistemas con tubo interno no porosos.

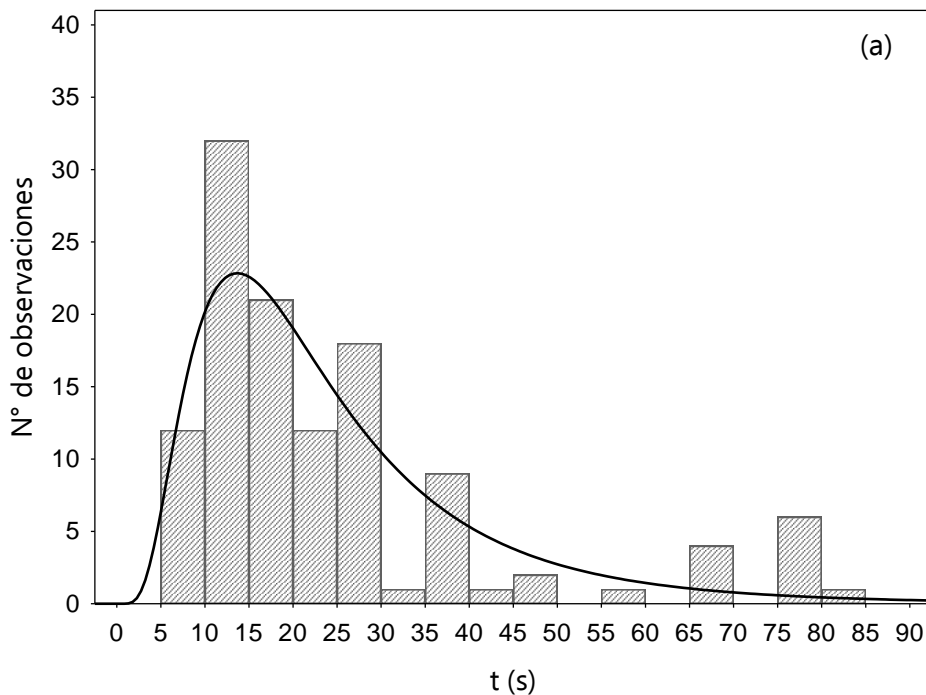
Factores	Niveles			
Angulo del cono, $\gamma$ (°)	45	36	33	28
Diámetro de entrada, $D_o$ (m)	0.04	0.05		
Altura del lecho estático, $H_o$ (m)	0.30			
Diámetro del tubo interno, $D_T$ (m)	0.05			
Altura de la zona de entrada, $L_H$ (m)	0.07			
Diámetro de partícula, $d_p$ (mm)	0.20			

**Tabla 4.8.** Factores y niveles de los sistemas con tubo interno abierto.

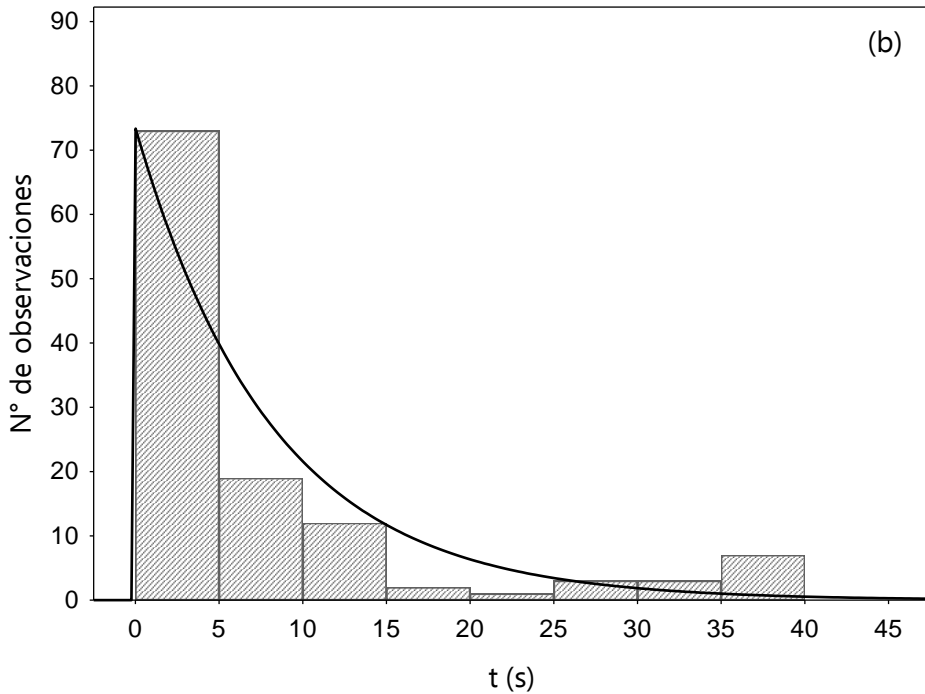
Factores	Niveles			
Angulo del cono, $\gamma$ (°)	45	36	33	28
Diámetro de entrada, $D_o$ (m)	0.04	0.05		
Altura del lecho estático, $H_o$ (m)	0.30			
Diámetro del tubo interno, $D_T$ (m)	0.05			
Relación de apertura, %	77	60		
Diámetro de partícula, $d_p$ (mm)	0.20			

La Figura 4.9 muestra la distribución de tiempos de ciclo determinada por dos sistemas tomados como ejemplo. El histograma de la Figura 4.9a, corresponde al lecho provisto con un tubo interno abierto y la Figura 4.9b corresponde a uno provisto con un tubo interno no poroso. Como se observa, la distribución de tiempos de ciclo del tubo abierto presenta una tendencia exponencial decreciente, mientras que el del tubo no poroso presenta una distribución gaussiana modificada exponencialmente. Por tanto, la Figura 4.9a, que corresponde a un tubo abierto, muestra que hay un gran número de ciclos con una duración entre 0 y 5 segundos. Estos ciclos son descritos principalmente cerca de la superficie del lecho, es decir, de partículas de flujo cruzado desde la zona anular a la zona del spout y unos centímetros por debajo de la superficie superior del lecho. También

se observan ciclos con una duración entre 5 y 20 segundos, y unos pocos con una duración mucho mayor (entre 20 y 40 segundos). Estos últimos corresponden a partículas que descienden a lo largo de la pared del contactor. Por consiguiente, una circulación de partículas que descienden relativamente rápido en gran parte del lecho causa la formación de una película de partículas en la pared del lecho que descienden a una velocidad baja. En el caso de los tubos no porosos, los ciclos más cortos están en un intervalo aproximado entre 5 y 15 s, que son descritos por partículas que descienden a lo largo de la pared del tubo interno por el lado de la zona anular. Un segundo grupo de partículas tienen tiempos de ciclo entre 15 y 30 segundos, que descienden a través de la zona central en la región anular, y un tercer grupo descienden mucho más lentamente cerca de la pared, con tiempos de ciclo entre 30 y 85 segundos.



**Figura 4.9.** Distribución de tiempo de ciclos. Sistema:  $H_o = 30$  cm,  $D_o = 4$  cm,  $45^\circ$   $D_T = 5$  cm. (a) Tubo interno abierto con relación de apertura de 77%. (b) Tubo interno no poroso.



**Figura 4.9.** Continuación.

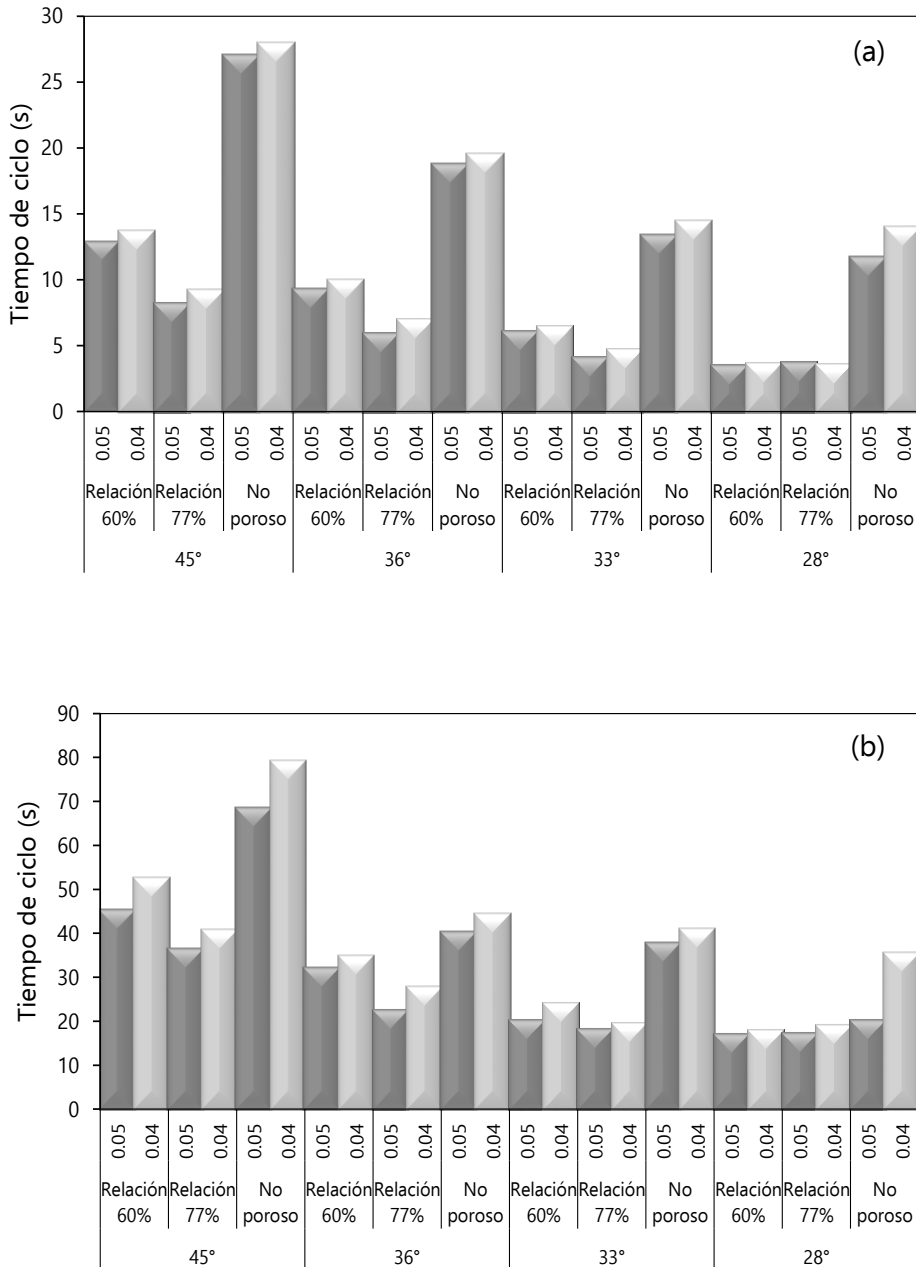
La Figura 4.10 muestra los tiempos de ciclo para los tubos internos abiertos (60 y 77% de apertura) y tubos internos no porosos. Cada tubo interno ha sido usado con dos diámetros de entrada, 0.04 y 0.05 m. Los valores representados en la Figura 4.10a son los promedios correspondientes al tramo de la izquierda en la distribución de tiempos de ciclo, es decir, todos los datos excepto los correspondientes a los ciclos largos que descienden a lo largo de la pared. Los valores observados en la Figura 4.10b son los promedios correspondientes a las trayectorias a lo largo de la pared (ciclos largos). Como se observa en la Figura 4.10, el tiempo medio de ciclo de las partículas que bajan por la pared es al menos tres veces mayor que el tiempo medio de ciclo en el lecho (excluyendo los de la pared). Cabe señalar que la frecuencia de los ciclos largos es mucho menor que la de los restantes, y por lo tanto tienen una pequeña contribución al tiempo medio de ciclo global del lecho. Además, el tubo no poroso provoca un aumento significativo en el tiempo tanto para ciclos

cortos como largos, que es una consecuencia de la baja tasa de circulación. Este incremento es más pronunciado en los ciclos cortos, debido a que el tubo no poroso no permite el flujo cruzado desde la región anular a la zona de spout excepto en el fondo del lecho. Los ciclos más cortos con este tubo corresponden a partículas que descienden a lo largo de la superficie externa del tubo (por el lado de la zona anular).

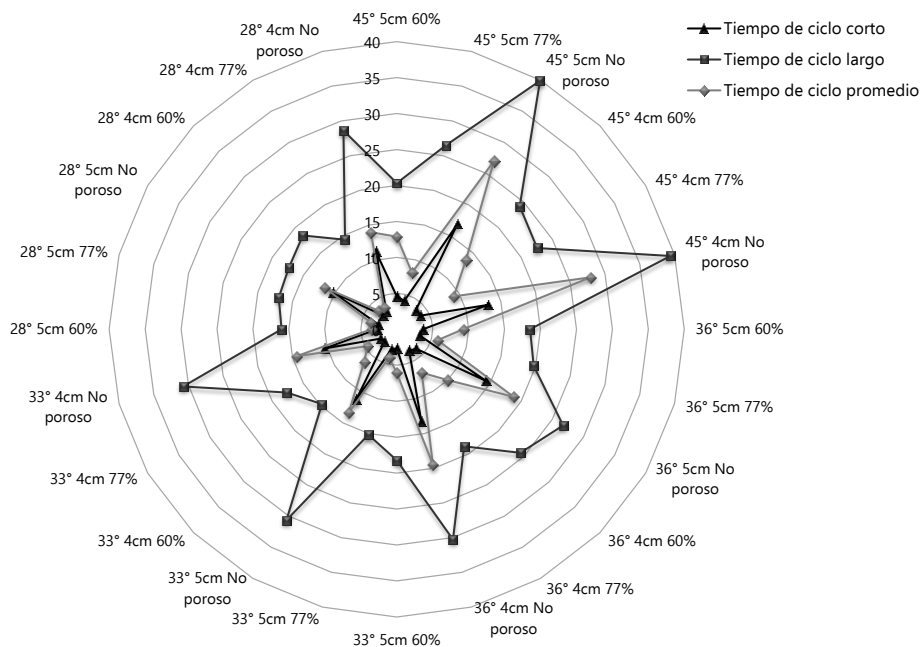
La Figura 4.11 muestra un gráfico estadístico radial de los tiempos medios de ciclo de todos los sistemas estudiados. Los valores representados son los tiempos de ciclo promedio correspondiente a tres situaciones:

- (i) Las partículas que descienden a través de la zona central en la región anular (todos excepto los de la zona de pared), que se han denominado tiempos de ciclo cortos.
- (ii) Las partículas que descienden a lo largo de la pared (ciclos largos).
- (iii) Tiempos medios de ciclo globales del lecho.

Como se observa, los tiempos de ciclo son altamente dependientes del tipo de tubo interno (no poroso o abierto) y de la geometría del contactor. Además, los tiempos medios de ciclo de las partículas que desciende a lo largo de la zona central en la región anular son similares a los tiempos medios de ciclo globales del lecho, excepto para el contactor de 45°. Esto es debido a la baja frecuencia, y por tanto la baja contribución de los tiempos de ciclo altos al promedio global de los tiempos de ciclo.



**Figura 4.10.** Tiempo medio de ciclo. (a) Ciclos cortos (todos excepto los que descienden por la pared). (b) Ciclos largos (a lo largo de la pared).



**Figura 4.11.** Tiempos medios de los ciclos cortos (a lo largo de la zona anular excepto la pared), de los ciclos largos (a los largo de la pared) y tiempos medios de ciclo globales del lecho.

Una vez que las distribuciones del tiempo de ciclo se han calculado para todos los sistemas, se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA) utilizando un paquete estadístico (STATGRAPHICS XV) con el fin de determinar si los diferentes factores analizados son significativos. La Tabla 4.9 muestra los resultados de todos los sistemas estudiados. Como se observa, el tipo de tubo interno (abierto o no poroso) es altamente significativo. De hecho, su alta significación no permite determinar si los factores restantes son influyentes o no. Por lo tanto, el análisis ANOVA se ha realizado por separado para cada tipo de tubo interno.

**Tabla 4.9.** Análisis de la varianza de los tiempos medios de ciclo correspondiente a todos los sistemas.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media de cuadrados	F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A: Ángulo	12.991	3	4.330	0.78	0.55
B: Diámetro de entrada	0.391	1	0.391	0.07	0.80
C: Tubo interno	437.022	2	218.511	39.44	0.00
INTERACCIONES					
Ángulo – Diámetro de entrada	14.127	3	4.709	0.85	0.51
Ángulo – Tubo interno	22.419	6	3.736	0.67	0.68
Diámetro de entrada – Tubo interno	3.684	2	1.842	0.33	0.73
RESIDUOS	33.246	6	5.541		
TOTAL (CORREGIDO)	523.879	23			

La Tabla 4.10 muestra los resultados del análisis de la varianza para los sistemas provistos con tubo interno abierto. Como se observa, los tres factores analizados son significativos, con el ángulo,  $\gamma$ , siendo el de mayor influencia, seguido por el ancho de la cara (relación de apertura) en los tubos centrales,  $W_H$ , y finalmente por el diámetro de entrada del gas,  $D_o$ . Esta tendencia es similar a la observada en trabajos previos en los que se han utilizado materiales uniformes<sup>[124]</sup>. Además, la interacción del ángulo con la relación de apertura es significativo. Esto significa que la influencia del ángulo no es la misma para las dos relaciones de apertura utilizados.

[124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 2995.

**Tabla 4.10.** Análisis de la varianza de los tiempos medios de ciclo correspondientes a los sistemas provistos de tubo interno abierto.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media de cuadrados	F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A: Ángulo	6.0621	3	2.021	58.20	0.00
B: Diámetro de entrada	0.349	1	0.349	10.05	0.05
C: Tubo interno	0.427	1	0.427	12.30	0.04
INTERACCIONES					
Ángulo – Diámetro de entrada	0.365	3	0.122	3.50	0.16
Ángulo – Tubo interno	1.554	3	0.518	14.92	0.03
Diámetro de entrada – Tubo interno	0.047	1	0.047	1.36	0.33
RESIDUOS	0.104	3	0.035		
TOTAL (CORREGIDO)	8.908	15			

La Tabla 4.11 muestra los resultados para los sistemas provistos con tubo no poroso. Cabe señalar, como se mencionó en la sección experimental, la longitud de la zona de entrada no ha sido elegida como un factor en el diseño factorial porque el sistema fue estable solo para la altura de 0.07 m. Como se observa en la Tabla 4.11, el ángulo del contactor es un factor de gran influencia en el tiempo de ciclo, seguido por el diámetro de entrada, que es mucho más influyente que en los tubos internos abiertos. Esto se explica por el diferente comportamiento de los tubos internos. Así, la hidrodinámica de los sistemas con tubos abiertos es similar a la de los sistemas sin tubo interno, especialmente en las relaciones de apertura mayor, pero los tubos no porosos causan un cambio significativo en los patrones de flujo de sólido y gas. Además, la interacción entre el ángulo y el diámetro de entrada es también significativo.

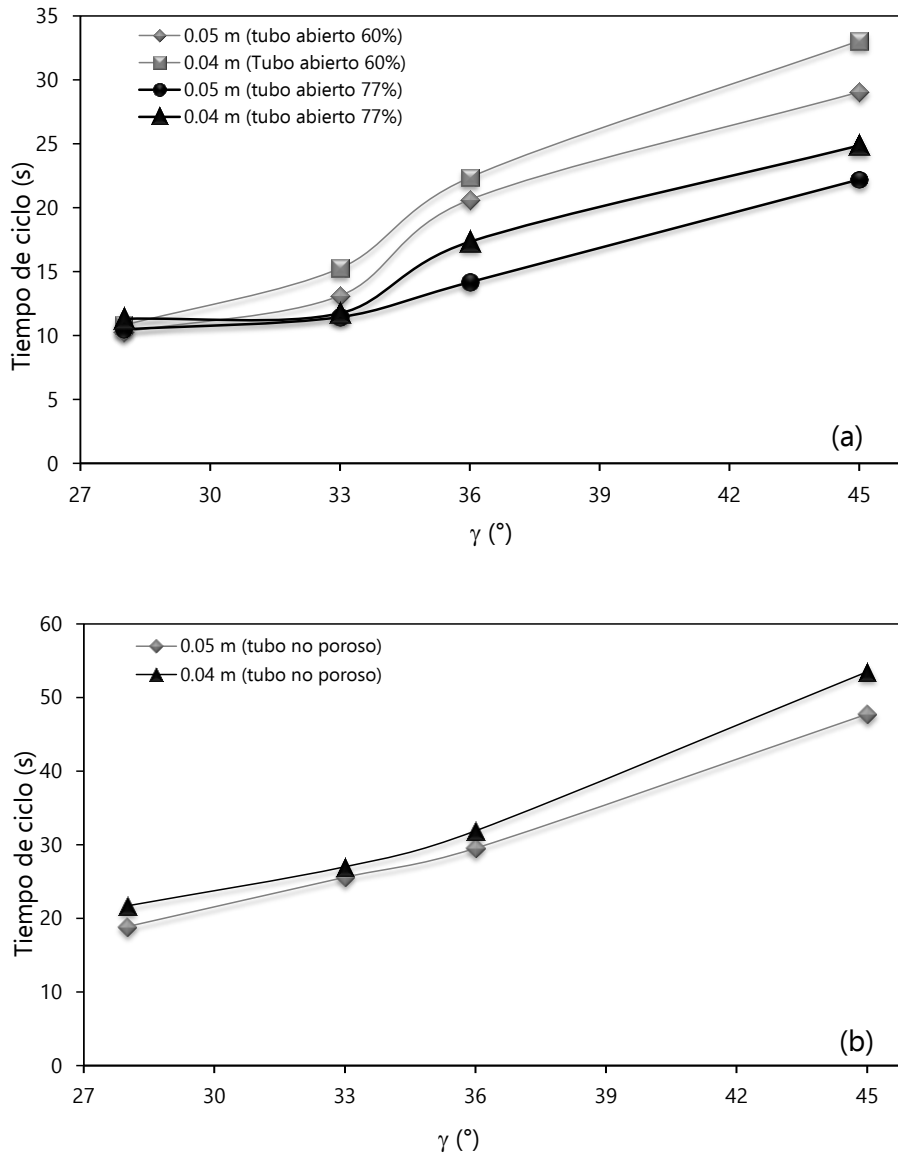


**Tabla 4.11.** Análisis de la varianza de los tiempos medios de ciclo correspondientes a los sistemas provistos con tubo interno no poroso.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media de cuadrados	F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A: Ángulo	2127.362	3	709.121	226.919	0.000
B: Diámetro de entrada	71.246	1	71.246	22.799	0.001
INTERACCIONES					
Ángulo – Diámetro de entrada	44.700	3	14.900	4.768	0.034
RESIDUOS	25.000	8	3.125		
TOTAL (CORREGIDO)	2268.308	15			

La influencia cuantitativa de los factores que afectan en mayor medida al tiempo medio de ciclo puede ser evaluada mediante la representación de los valores medios de las respuestas (tiempos medios de ciclo) para cada nivel frente al nivel de los factores. La Figura 4.12 muestra el cambio en el tiempo medio de ciclo al cambiar el ángulo del contactor (factor de mayor influencia) para los tres tubo internos analizados (dos abiertos, Figura 4.12a, y uno no poroso, Figura 4.12b). La tendencia general es un incremento en el tiempo de ciclo al aumentar el ángulo del contactor. Sin embargo, el tiempo medio de ciclo es muy similar para los contactores de 28° y 33°, lo que significa que una disminución en el ángulo por debajo de 33° no contribuye a mejorar la circulación del sólido. Además, la cantidad de sólido en el lecho es menor y se genera inestabilidad por slugging para ángulos pequeños. Por lo tanto, un ángulo de 33° es el óptimo para la consecución de una alta turbulencia. Además, la tendencia en el aumento del ángulo del contactor es principalmente explicado por el incremento en el inventario del lecho a medida que aumenta el ángulo. Así, el contactor de 45° contiene 70% más sólido que el contactor de 28°<sup>[198]</sup>. La pared más empinada en el contactor de 28° también contribuye a disminuir el tiempo de ciclo.

[198] H. Altzibar, G. Lopez, I. Estiati, J. Bilbao, M. Olazar, Particle cycle times and solid circulation rates in conical spouted beds with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 15959.



**Figura 4.12.** Influencia del ángulo del contactor en el tiempo medio de ciclo para los tres tubos centrales estudiados. Sistemas:  $\gamma$ , 28, 33, 36 and 45°;  $D_o$ , 0.05 m;  $H_o$ , 0.30 m.

Un efecto similar a la circulación del sólido en la pared ya se ha observado para partículas de arena en spouted beds con tubos internos<sup>[198]</sup>

[198] H. Altzibar, G. Lopez, I. Estiati, J. Bilbao, M. Olazar, Particle cycle times and solid circulation rates in conical spouted beds with draft tubes of different configuration, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 15959.

y sin tubo interno <sup>[135,199–201]</sup>. Además, la Figura 4.12a muestra claramente la interacción entre el ángulo del contactor y la relación de apertura, que fue mencionada en los comentarios concernientes a la Tabla 4.9. Así, las líneas correspondientes a las dos relaciones de apertura no son paralelas, que es una indicación de la interacción.

Como se observa en la Figura 4.12, los tiempos de ciclo más altos son como mucho los correspondientes al tubo no poroso, que es debido a que las partículas deben describir trayectorias desde la superficie del lecho al fondo del contactor. Como se mencionó anteriormente, esto no es aplicable a los tubos centrales con aperturas. De hecho, los ciclos cortos predominan cuando se utilizan tubos internos abiertos, es decir, un promedio de 4 a 6 ciclos cortos (flujo transversal del sólido a través de la zona anular al spout cerca de la superficie del lecho) por cada ciclo largo.

La Figura 4.13 muestra los tiempos medios de ciclo para los dos diámetros de entrada, los tres tubos internos y los cuatro contactores usados en esta Tesis. Cada barra es el promedio correspondiente a las condiciones indicadas debajo de la barra. Así, la primera barra es el promedio de todos los valores correspondiente al diámetro de entrada de 0.05 m, tubo abierto de 60% y ángulo del contactor de 45°.

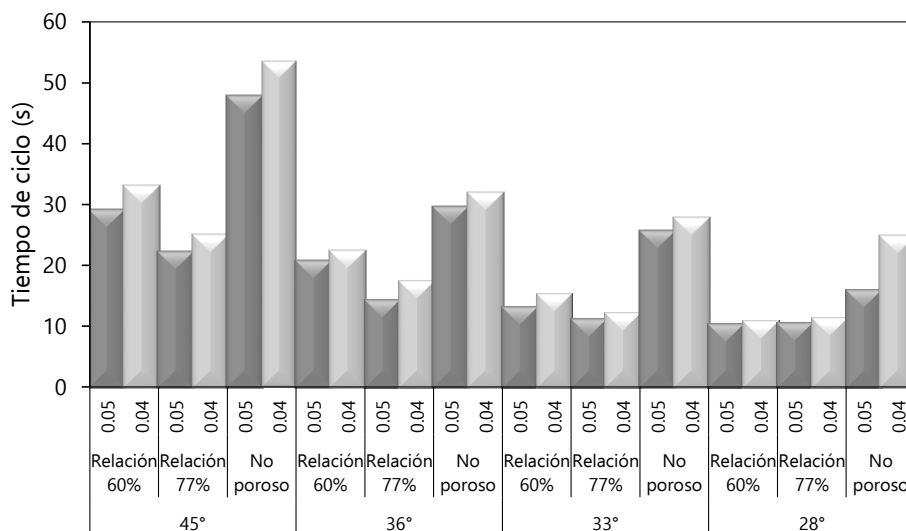
---

[135] M. Olazar, M.J. San José, S. Alvarez, A. Morales, J. Bilbao, Measurement of particle velocities in conical spouted beds using an optical fiber probe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4520.

[199] K. Ijichi, M. Miyauchi, Y. Uemura, Y. Hatate, Characteristics of flow behavior in semi-cylindrical spouted bed with draft tube, *J. Chem. Eng. Jpn.* 31 (1998) 677.

[200] K. Ijichi, Y. Tanaka, Y. Uemura, Y. Hatate, K. Yoshida, Solids circulation rate and holdup within the draft tube of a spouted bed, *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 16 (1990) 924.

[201] K.C. Ijichi, Y. Tanaka, K. Yoshida, Hydrodynamics of a spouted bed with a draft tube, *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 14 (1988) 566.



**Figura 4.13.** Tiempo de ciclo promedio para todos los sistemas estudiados.

Como se ha mostrado, hay una gran diferencia en el tiempo de ciclo dependiendo de si se utiliza un tubo abierto o un tubo no poroso (este último es el doble o el triple del primero). Este comportamiento es similar a los observados en otros materiales como arena<sup>[198]</sup>, y está relacionado con la turbulencia del lecho. Por lo tanto, la vigorosidad en los lechos sin tubo interno o con tubo abierto es mucho mayor, y por consiguiente los tiempos de ciclo más cortos. Cabe señalar que la operación con partículas pequeñas es únicamente factible hasta una relación dada de tubo abierto, es decir, hay una relación de apertura máxima por encima de la cual el sistema es inestable. Los sistemas provistos con tubo abierto requieren mayores velocidades de spouting que los tubos no porosos, lo que hace que se desvíe más aire hacia la zona anular y mayor circulación hacia arriba en la zona anular<sup>[186,189]</sup>. Es decir, los tubos no porosos requieren menos caudal de aire y son más estables que cualquier otra configuración, pero a

[198] H. Altzibar, G. Lopez, I. Estiati, J. Bilbao, M. Olazar, Particle cycle times and solid circulation rates in conical spouted beds with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15959.

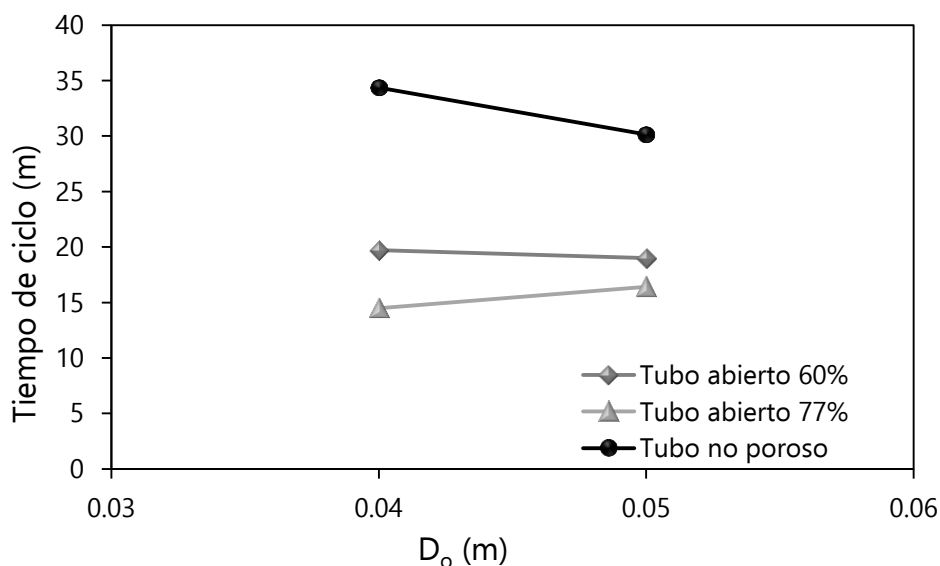
[186] W. Shuyan, H. Zhenghua, S. Dan, L. Yikun, W. Lixin, W. Shuai, Hydrodynamic simulations of gas–solid spouted bed with a draft tube, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1322.

[189] T. Ishikura, H. Nagashima, M. Ide, Hydrodynamics of a spouted bed with a porous draft tube containing a small amount of finer particles, *Powder Technol.* 131 (2003) 56.

su vez hay una turbulencia baja y un contacto gas-sólido peor en el lecho <sup>[123,189]</sup>.

Además, la mayores diferencias son las observadas en los contactores de 45° y 36°, con tiempos de ciclo que decrecen con el ángulo, y los contactores con ángulos de 33° y 28° tienen un rendimiento similar en relación a los tiempos de ciclo cuando se usan tanto tubos abiertos y tubos no porosos. El contactor de 45° es el único que presentó mayores diferencias con respecto a los demás. Por lo tanto, cuanto menor es el diámetro de entrada para este ángulo, el tiempo de ciclo es más largo para todos los tipos de tubos internos.

El efecto del diámetro de entrada en el tiempo medio de ciclo se muestra en las curvas de respuesta dibujadas en la Figura 4.14 para los tres tipos de tubos internos estudiados.



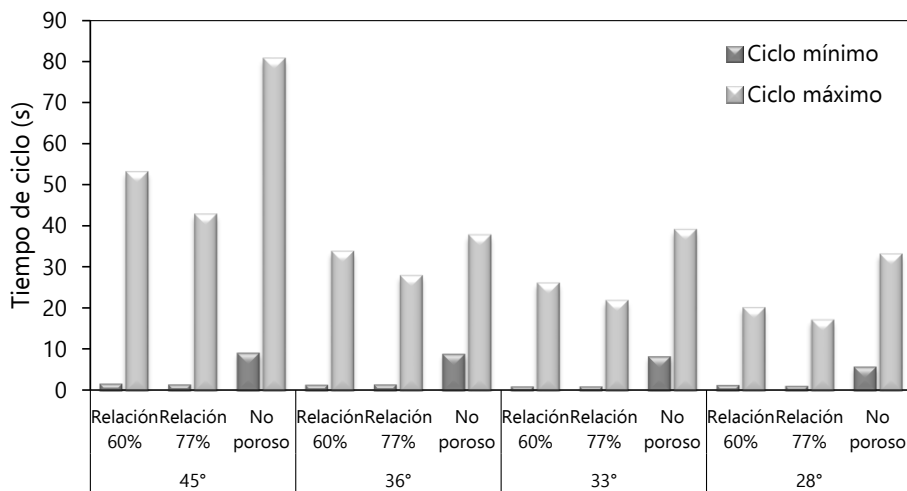
**Figura 4.14.** Influencia del diámetro de entrada en el tiempo medio de ciclo para los tres tubos centrales estudiados.  $\gamma$ , 45°;  $D_T$ , 0.04 and 0.05 m;  $H_o$ , 0.30 m.

[123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San José, M. Olazar, Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463.


[189] T. Ishikura, H. Nagashima, M. Ide, Hydrodynamics of a spouted bed with a porous draft tube containing a small amount of finer particles, Powder Technol. 131 (2003) 56.

Como se observa en la Figura 4.14, en general un aumento en el diámetro de entrada del gas provoca una reducción en el tiempo medio de ciclo, y por lo tanto un aumento en la tasa de flujo de circulación del sólido. Esto ocurre para el tubo no poroso y para el tubo abierto con apertura de 60%, pero el tiempo de ciclo no es afectado por el diámetro de entrada cuando es usado tubo abierto con apertura de 77%.

La Figura 4.15 muestra los tiempos de ciclo máximos y mínimos para todos los sistemas. Los tiempos de ciclo más largos son registrados con el tubo no poroso (contactador de 45°), mientras que los registrados con tubos abiertos son significativamente menores. Además, los tiempos de ciclo para los contactores de 28° y 33° son muy similares con los tres tipos de tubos internos. En cuanto a los tiempos de ciclo mínimos, son muy cortos para los tubos abiertos (1-2 segundos) y significativamente largos (5-10 segundos) para los tubos no porosos.



**Figura 4.15.** Valores medios de los tiempos de ciclo máximos y mínimos para los tres sistemas estudiados.



**5. ESTUDIO DE LA  
TRANSFERENCIA DE CALOR EN  
LECHOS DE ARENA Y BIOMASA**





## 5. ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN LECHOS DE ARENA Y BIOMASA

Aunque la tecnología de spouted bed cuenta con más de medio siglo de existencia y ha sido objeto de un amplio trabajo de caracterización en relación a la fluidodinámica y al flujo del gas y del sólido, la transferencia de calor ha sido escasamente estudiada en la bibliografía.

Algunos autores han abordado el estudio de la influencia de la temperatura en la hidrodinámica del spouted bed <sup>[153,202–204]</sup>, sin caracterizar propiamente la transferencia de calor, y la mayoría de los trabajos que han abordado este tema se han centrado en el secado <sup>[197,205–209]</sup>, por ser ésta una de las aplicaciones mayoritarias de los spouted beds en la actualidad. Varios autores han desarrollado modelos mecánicos para describir la transferencia de calor en el secado en spouted bed mediante el planteamiento de los balances de calor y de materia, lo que requiere de sofisticados métodos numéricos y matemáticos para resolver complejos sistemas de ecuaciones diferenciales <sup>[210–215]</sup>. En algunos trabajos se ha

---

[153] R. Wu, Heat transfer in circulating fluidized beds, University of British Columbia, 1989.

[202] B. Ye, C.J. Lim, J. Grace, Hydrodynamics of spouted and spout fluidized-beds at high-temperature, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 840.

[203] J. Zhao, C.J. Lim, J. Grace, Flow regimes and combustion behavior in coal-burning spouted and spout fluid beds, Chem. Eng. Sci. 42 (1987) 2865.

[204] M. Olazar, G. López, H. Altzibar, R. Aguado, J. Bilbao, Minimum spouting velocity under vacuum and high temperature in conical spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 87 (2009) 541.

[197] A. Kmiec, S. Englart, A. Ludwinska, Mass transfer during air humidification in spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 87 (2009) 163.

[205] L. a. P. Freitas, J.T. Freire, Gas-to-particle heat transfer in the draft tube of a spouted bed, Dry. Technol. 19 (2001) 1065.

[206] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, I. Alava, F. Cueva, G. Lopez, M. Olazar, Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor, Chem. Eng. Process. 50 (2011) 790.

[207] S. Prachayawarakorn, S. Ruengnarong, S. Soponronnarit, Characteristics of heat transfer in two-dimensional spouted bed, J. Food Eng. 76 (2006) 327.

[208] R.G. Szafran, A. Kmiec, CFD Modeling of heat and mass transfer in a spouted bed dryer, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1113.

[209] T. Tulasidas, T. Kudra, G. Raghavan, A. Mujumdar, Effect of bed height on simultaneous heat and mass-transfer in a 2-dimensional spouted bed dryer, Int. Commun. Heat Mass Transf. 20 (1993) 79.

[210] S. Devahastin, A.S. Mujumdar, G.S.V. Raghavan, Diffusion-controlled batch drying of particles in a novel rotating jet annular spouted bed, Dry. Technol. 16 (1998) 525.

abordado el estudio de la transferencia de calor mediante el análisis de los cambios de temperatura que sufre el gas al atravesar el lecho, registrando la temperatura de entrada y la de varios termopares localizados a diferentes posiciones axiales y radiales<sup>[205,206,216,217]</sup>, pero esta metodología no resulta efectiva para determinar la transferencia de calor de la pared al lecho.

Son muy escasos los trabajos que han planteado un estudio experimental y sistemático encaminado a medir el coeficiente de transferencia de calor en el interior del lecho. Así por ejemplo Zabrodsky y Mikhalik<sup>[218]</sup> midieron el coeficiente de transferencia de calor usando partículas de sílica gel de 4 mm de diámetro y obteniendo valores entre 190 y 260 W m<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>. Freitas y Freire<sup>[219]</sup> midieron el coeficiente de transferencia de calor de la pared al lecho obteniendo valores por debajo de 100 W m<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> para spouted beds equipados con tubos internos y con lechos formados por bolas de vidrio. Makibar et al.<sup>[206]</sup> trabajaron en condiciones de pirólisis (400 – 550 °C) con lechos cónicos de arena y evaluaron el coeficiente de transferencia de calor de la pared al lecho, para el que obtuvieron valores de alrededor de 170 W m<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>, y el coeficiente de

---

[211] H. Feng, J. Tang, R.P. Cavaliere, O.A. Plumb, Heat and mass transport in microwave drying of porous materials in a spouted bed, *Aiche J.* 47 (2001) 1499.

[212] B. Heyd, B. Broyart, J.A. Hernandez, B. Valdovinos-Tijerino, G. Trystram, Physical model of heat and mass transfer in a spouted bed coffee roaster, *Dry. Technol.* 25 (2007) 1243.

[213] R.Y. Jumah, G.S.V. Raghavan, Analysis of heat and mass transfer during combined microwave-convective spouted-bed drying, *Dry. Technol.* 19 (2001) 485.

[214] A. Kmiec, E. Englart, Heat and mass transfer, in: N. Epstein, J.R. Grace (Eds.), *Spouted Spout-Fluid Beds Fundam. Appl., First*, Cambridge, Cambridge, 2011: pp. 161–174.

[215] A. Markowski, Drying characteristics in a jet-spouted bed dryer, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 938.

[205] L. a. P. Freitas, J.T. Freire, Gas-to-particle heat transfer in the draft tube of a spouted bed, *Dry. Technol.* 19 (2001) 1065.

[206] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, I. Alava, F. Cueva, G. Lopez, M. Olazar, Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. Process.* 50 (2011) 790.

[216] S. Englart, A. Kmiec, A. Ludwinska, Heat transfer in sprayed spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 185.

[217] A. Kmiec, J. Kucharski, Heat and mass-transfer during coating of tablets in a spouted bed, *Inzynieria Chem. Proces.* 14 (1993) 47.

[218] S.S. Zabrodsky, V.D. Mikhalik, The heat exchange of the spouting bed with a submerged heating surface, in: B.N. i T. Minsk (Ed.), *Intensif. Transf. Heat Mass Dry. Therm. Process.*, 1967.

[219] L. a. P. Freitas, J.T. Freire, Heat transfer in a draft tube spouted bed with bottom solids feed, *Powder Technol.* 114 (2001) 152.

transferencia de calor dentro del lecho, obteniendo valores alrededor de  $220 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

En el estudio de la transferencia de calor en lechos fluidizados se han empleado diferentes configuraciones de sondas de pequeño tamaño diseñadas específicamente para cada aplicación que aportan ventajas sustanciales para lograr una medida más fácil y precisa<sup>[220–223]</sup>, aunque algunos autores han trabajado con sondas comerciales<sup>[224–227]</sup>.

Se han ensayado diversos materiales para la sonda, incluyendo cobre, latón, acero inoxidable y baquelita, aunque se tiende a usar buenos conductores como el platino para mejorar la rapidez y la precisión de la sonda. Wu<sup>[153]</sup> desarrolló una película cubierta de este metal soportada en vidrio con el fin de satisfacer los requerimientos perseguidos para la realización de este tipo de medidas, y diseñó un sistema que mantiene la temperatura de la sonda constante y un circuito analógico menos complejo que los propuestos por otros autores<sup>[151,152]</sup> para la construcción de una sonda que se empleó para medir la transferencia de calor en un lecho

---

[220] M.A. Brich, V.L. Ganzha, S.C. Saxena, On the design of heat-transfer probes, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 24 (1997) 151.

[221] Y. Cheng, G. Guan, M. Ishizuka, C. Fushimi, A. Tsutsumi, C.H. Wang, Numerical simulations and experiments on heat transfer around a probe in the downer reactor for coal gasification, *Powder Technol.* 235 (2013) 359.

[222] V.L. Ganzha, S.C. Saxena, Heat-transfer rate variations from the surface of a heater probe in a magnetofluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 41 (1998) 203.

[223] Z. Salim, E. Johnson, Heat-flux gauge and bubble probe for fluidized-bed system, *Powder Technol.* 73 (1992) 163.

[224] A.K. Jhavar, A. Prakash, Analysis of local heat transfer and hydrodynamics in a bubble column using fast response probes, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 7274.

[225] H. Li, A. Prakash, Heat transfer and hydrodynamics in a three-phase slurry bubble column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4688.

[226] H. Li, A. Prakash, Survey of heat transfer mechanisms in a slurry bubble column, *Can. J. Chem. Eng.* 79 (2001) 717.

[227] K. Pisters, A. Prakash, Investigations of axial and radial variations of heat transfer coefficient in bubbling fluidized bed with fast response probe, *Powder Technol.* 207 (2011) 224.

[153] R. Wu, Heat transfer in circulating fluidized beds, University of British Columbia, 1989.

[151] N.M. Catipovic, Heat transfer to horizontal tubes in fluidized beds: experiment and theory, Oregon State University, 1979.

[152] J. Tuot, R. Clift, Heat transfer around single bubbles in a two-dimensional fluidized bed, *AIChE J.* 69 (1973) 78.

fluidizado circulante [228–230]. En estos trabajos se demostró que el valor del coeficiente de transferencia de calor está determinado por la llegada de las partículas a la sonda. Además demostraron que los resultados ayudan a elucidar los mecanismos de transferencia de calor y proporcionan información valiosa sobre la hidrodinámica.

Tras este breve repaso a la bibliografía se concluye que hay poca información sobre la transferencia de calor en spouted beds cónicos, y que no existen trabajos con biomasa ni con mezclas de biomasa y arena, que son las condiciones habituales en los sistemas de valorización termoquímica de biomasa vegetal. Por tanto, para abordar en el futuro un modelado riguroso de la combustión de biomasa en spouted bed es necesario avanzar en la caracterización de la transferencia de calor tanto de la pared al lecho (lo que permitirá diseñar los sistemas de calefacción para reactores de pirólisis y gasificación o los sistemas de refrigeración para combustores), como en la transferencia de calor dentro del lecho (para discernir la mejor ubicación de los sistemas de recuperación de energía). Se debe tener en cuenta que la velocidad de descenso de las partículas depende de la configuración geométrica, del uso de dispositivos internos y de las propiedades del material que conforma el lecho, pero que además para una misma geometría y configuración y para un mismo material o mezcla, la velocidad de las partículas en la zona anular varía radial y axialmente, como ha quedado demostrado en el Capítulo 4 de esta Tesis, por lo que cabe esperar diferencias en el valor del coeficiente de transferencia de calor a lo largo del lecho.

En esta Tesis se ha abordado un estudio encaminado a cubrir estas carencias, que se presenta en este Capítulo. El diseño, construcción y puesta a punto de la sonda así como el trabajo experimental se ha realizado en el

---

[228] C. Lockhart, J. Zhu, C.M.H. Brereton, C.J. Lim, J.R. Grace, Local heat transfer, solids concentration and erosion around membrane tubes in a cold model circulating fluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 38 (1995) 2403.

[229] R. Wu, J. Grace, C.J. Lim, C. Brereton, Suspension-to-surface heat-transfer in a circulating-fluidized-bed combustor, *Aiche J.* 35 (1989) 1685.

[230] R. Wu, C.J. Lim, J. Grace, C. Brereton, Instantaneous local heat-transfer and hydrodynamics in a circulating fluidized-bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 34 (1991) 2019.

Departamento de Ingeniería Química y Biológica en la Universidad de British Columbia (Canadá) bajo la dirección de los Prof. John Grace y C. Jim Lim, y se ha basado en la metodología propuesta por Wu<sup>[153]</sup> reemplazando el platino por paladio, lo que mejora la precisión y exactitud de las medidas.

Trabajando con la sonda descrita en el Apartado 2.3, se han tomado medidas a tres alturas y tres posiciones radiales en lechos de arena, de serrín y de mezclas operando con tres valores de velocidad del gas, equivalentes a relaciones  $u/u_{ms}$  de 1, 1.1 y 1.2 (Tabla 5.1). El coeficiente de transferencia de calor del aire medido en la misma instalación y con el mismo dispositivo pero sin lecho corresponde a valores entre 5 ( $z = 0.1$  m, pared) y  $30 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  ( $z = 0.35$  m. 3 cm).

**Tabla 5.1.** Velocidad del aire ( $\text{m s}^{-1}$ ) referida al diámetro de la base ( $D_i$ ) empleada en los experimentos de transferencia de calor.

Material	$H_o$ (m)	$u_{ms}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	1.1 $u_{ms}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	1.2 $u_{ms}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )
Serrín	0.1	9.84	10.82	11.80
	0.2	10.17	11.19	12.21
	0.3	10.48	11.52	12.57
Arena	0.1	10.21	11.23	12.28
	0.2	11.00	12.09	12.21
	0.3	12.49	13.73	14.98
75/25 arena-serrín (% p/p)	0.2	10.69	11.76	12.81
60/40 arena-serrín (% p/p)	0.2	10.38	11.41	12.45
50/50 arena-serrín (% p/p)	0.2	10.28	11.31	12.33

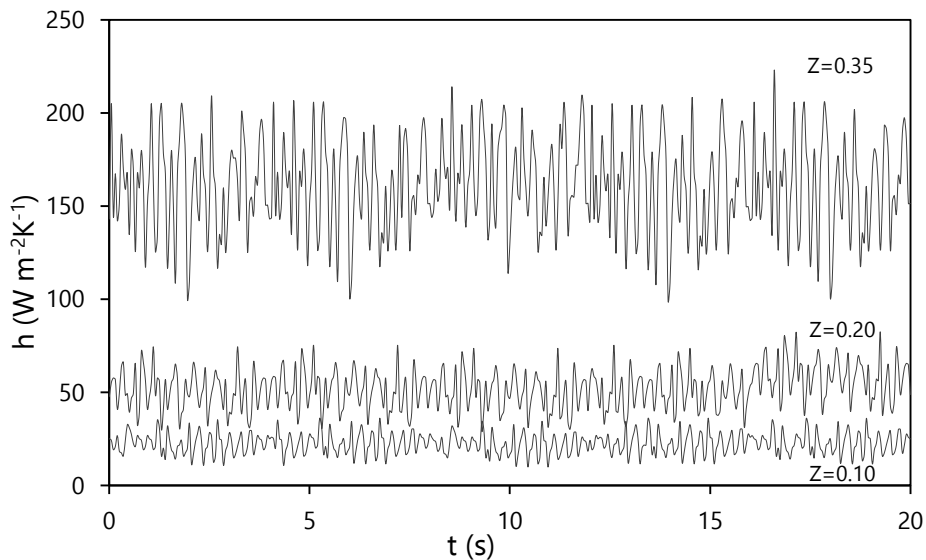
Antes de la adquisición de datos es necesario aplicar criterios cuantitativos para determinar que la medida es estacionaria y ergódica. En este estudio se aplicó el criterio propuesto por Bendat y Piersol<sup>[231]</sup>, según el cual la medida es válida cuando distintas secciones de la misma historia de tiempo tienen medias y varianzas similares dentro del límite de la varianza de muestreo. La ventaja de aplicar este criterio es que una vez

[153] R. Wu, Heat transfer in circulating fluidized beds, University of British Columbia, 1989.

[231] J.S. Bendat, A.G. Piersol, CFD Modeling of heat and mass transfer in a spouted bed dryer, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.

garantizado, los datos pueden ser analizados utilizando valores de una sola señal continua.

A modo de ejemplo, la Figura 5.1 muestra las variaciones típicas del coeficiente de transferencia de calor medido en la pared del contactor a tres alturas diferentes trabajando con un lecho de serrín ( $H_o = 0.3 \text{ m}$ ). Se observa que al aumentar la altura del punto de medida el valor del coeficiente de transferencia de calor registrado aumenta. Esto se debe al movimiento de las partículas, que inciden en la pared desde la fuente justo en la superficie del lecho con bastante vigorosidad pero que luego descienden lentamente por la pared de la sección cónica. Este comportamiento también se ha observado en el secado de diferentes materiales <sup>[216,219]</sup>, y validada la hipótesis de que el coeficiente de transferencia de calor varía localmente dentro del lecho.



**Figura 5.1.** Evolución con el tiempo del coeficiente de transferencia de calor medido a tres alturas en un lecho de serrín.  $H_o = 0.30 \text{ m}$ ,  $D_i = 0.05 \text{ m}$ .

[216] S. Englart, A. Kmiec, A. Ludwinska, Heat transfer in sprayed spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 87 (2009) 185.

[219] L. a. P. Freitas, J.T. Freire, Heat transfer in a draft tube spouted bed with bottom solids feed, Powder Technol. 114 (2001) 152.

## 5.1. Transferencia de calor en lechos de serrín

En las Figura 5.2, Figura 5.3 y Figura 5.4 se muestra el efecto de la velocidad del aire y de la posición sobre el coeficiente de transferencia de calor medido en lechos de serrín para las tres alturas de lecho estancado ensayadas. En todos los casos se observa que un aumento de la relación  $u/u_{ms}$  supone una mejora en la capacidad del lecho para la transferencia de calor. Esta tendencia está justificada por la mayor vigorosidad del movimiento de las partículas, que describen ciclos más rápidos al aumentar la velocidad del gas, y ya fue observada en los trabajos de Englart et al. [216] y de Kalita et al. [232,233]. Un análisis detallado de los resultados demuestra adicionalmente que este aumento es más moderado en las medidas tomadas en la parte superior interna del lecho, con cambios en torno al 20-30% y valores de entre 200 y 300  $W m^{-2}K^{-1}$ , se incrementa ligeramente en las medidas tomadas en la parte superior externa del lecho (junto a la pared), con incrementos entre el 25 y el 50% para valores entre 115 y 230  $W m^{-2}K^{-1}$ , y que aumenta en las zonas profundas del lecho, tanto en la pared como en el interior, donde los incrementos para el lecho más grande ensayado ( $H_0 = 0.3$  m) son cercanos al 200% en valores que oscilan aproximadamente entre 25 y 85  $W m^{-2}K^{-1}$ . Estos resultados confirman que el aumento del movimiento de las partículas es el responsable de la mejora en la transferencia de calor, ya que afecta mayormente a la parte inferior e interna del lecho, y avala la propuesta de que el coeficiente de transferencia de calor está condicionado por la llegada de las partículas a la sonda [228-230].

---

[216] S. Englart, A. Kmiec, A. Ludwinska, Heat transfer in sprayed spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 185.

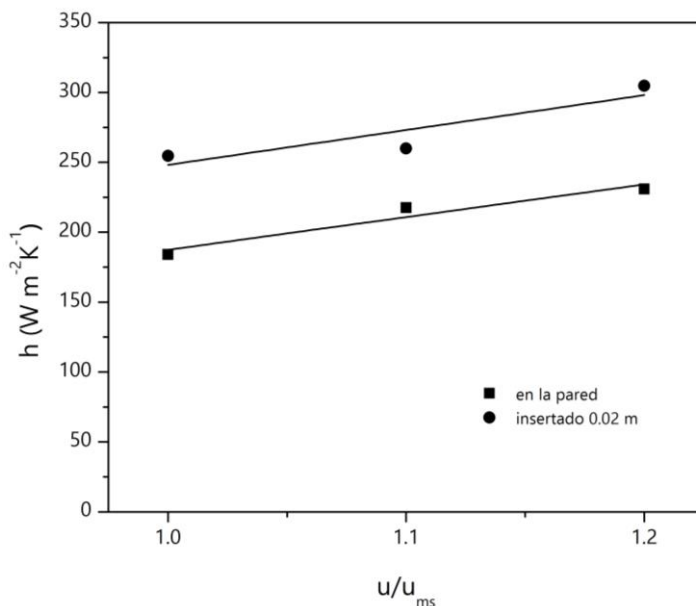
[232] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Effect of biomass blending on hydrodynamics and heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 60 (2013) 531.

[233] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Parametric study on the hydrodynamics and heat transfer along the riser of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 44 (2013) 620.

[228] C. Lockhart, J. Zhu, C.M.H. Brereton, C.J. Lim, J.R. Grace, Local heat transfer, solids concentration and erosion around membrane tubes in a cold model circulating fluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 38 (1995) 2403.

[229] R. Wu, J. Grace, C.J. Lim, C. Brereton, Suspension-to-surface heat-transfer in a circulating-fluidized-bed combustor, *Aiche J.* 35 (1989) 1685.

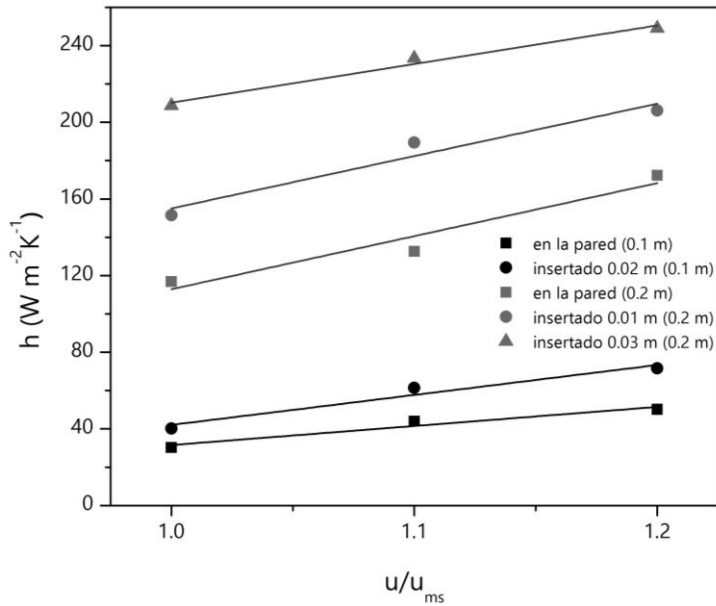
Los resultados permiten adicionalmente estudiar el efecto de la altura de lecho estancado sobre el valor del coeficiente de transferencia de calor medido en cada posición. Así, por ejemplo, comparando los resultados obtenidos en el punto de medida más bajo ( $z = 0.1$  m) con  $H_o = 0.1$  m (Figura 5.2) con los valores medidos en la misma posición con los lechos de  $H_o = 0.2$  (Figura 5.3) y  $0.3$  m (Figura 5.4) se observa que el aumento de  $H_o$  provoca una disminución notable del coeficiente de transferencia de calor, cercana al 80% en todos los casos y más acusada cuanto mayor es el aumento de la altura de lecho. Además se observa que el aumento del caudal de aire compensa en parte esta disminución. Igualmente comparando los resultados obtenidos en el punto de medida intermedio ( $z = 0.2$  m) con  $H_o = 0.2$  (Figura 5.3) y  $0.3$  m (Figura 5.4) se observa igualmente que el aumento de la altura de lecho provoca una disminución en el valor de  $h$  medido. En este caso las reducciones son menores, cercanas al 50% para  $u/u_{ms} = 1$  y en torno al 30% cuando  $u/u_{ms} = 1.2$ .



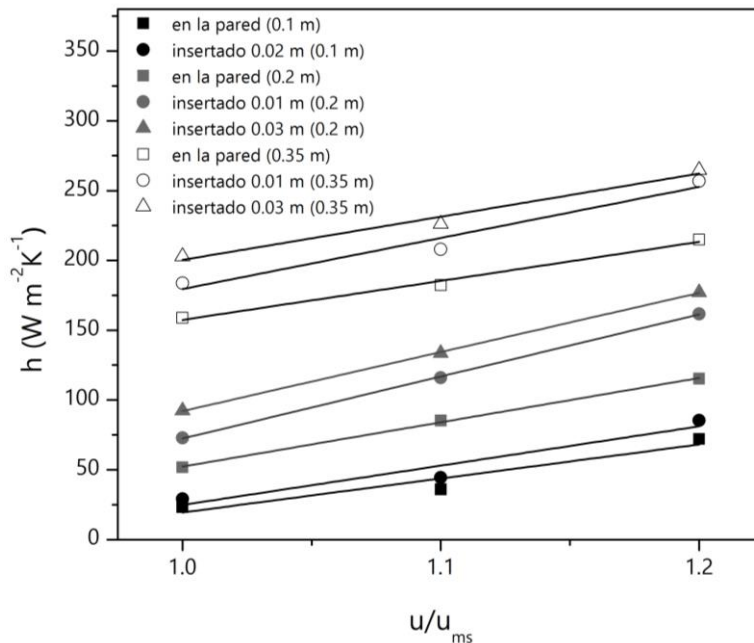
**Figura 5.2.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de serrín.  $H_o = 0.1$  m,  $z = 0.1$  m.

[230] R. Wu, C.J. Lim, J. Grace, C. Brereton, Instantaneous local heat-transfer and hydrodynamics in a circulating fluidized-bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 34 (1991) 2019.



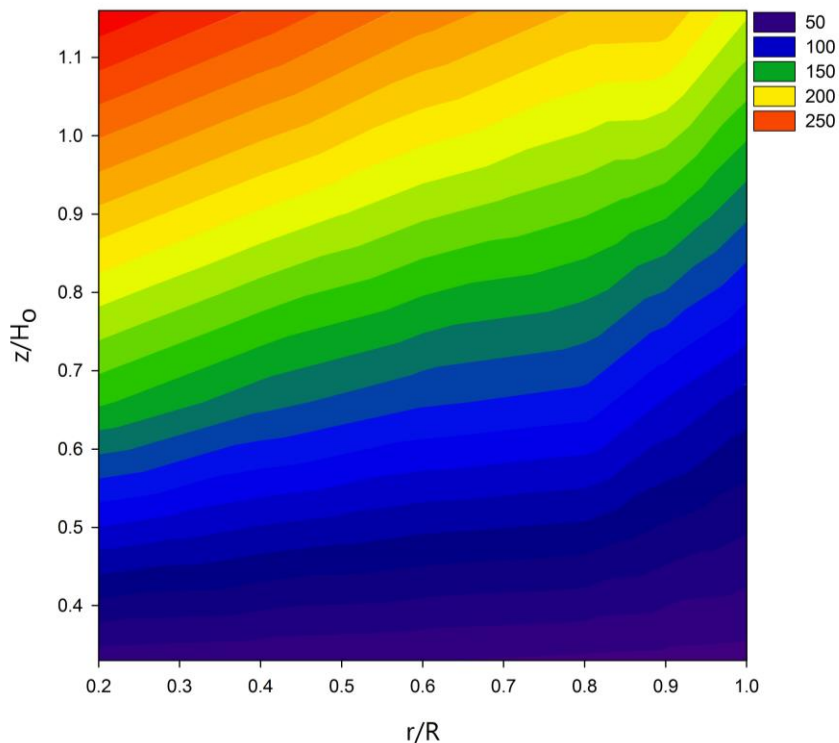


**Figura 5.3.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de serrín.  $H_o = 0.2$  m,  $z = 0.1$  y  $0.2$  m.



**Figura 5.4.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de serrín.  $H_o = 0.30$  m,  $z = 0.1, 0.2$  y  $0.35$  m.

Por último al analizar los valores del coeficiente de transferencia de calor para un lecho determinado, se observa que  $h$  aumenta al aumentar la altura del punto de medida así como su profundidad. En resumen, se puede afirmar que para un lecho dado, la zona más favorecida para el intercambio de calor es la zona interna de la parte superior, donde se alcanzan valores de  $h$  en torno a  $200 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  o superiores (hasta  $304 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) con lechos de serrín. Esta conclusión se muestra de forma gráfica en la Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Valores del coeficiente de transferencia de calor en el interior del lecho de serrín.  $H_o = 0.3 \text{ m}$ ,  $u/u_{ms} = 1.1$ .

## **5.2. Transferencia de calor en lechos de arena**

En las Figura 5.6, Figura 5.7 y Figura 5.8 se muestran los resultados obtenidos trabajando con lechos de arena en las mismas condiciones que se emplearon con el serrín. En general se observa que las tendencias con este material son las mismas que las obtenidas con la biomasa: El aumento de la velocidad del gas supone una mejora en la capacidad del lecho para la transferencia de calor debido al aumento de la energía cinética de las partículas, siendo esta mejora más pronunciada en las posiciones externas e inferiores del lecho.

Es sin embargo, especialmente destacable que los valores del coeficiente de transferencia de calor medidos con los lechos más bajos son notablemente más pequeños que los obtenidos con los lechos de mayor tamaño, y por tanto el efecto de mejora del aumento de caudal es más notable en las alturas de lecho más bajas. Así por ejemplo el coeficiente de transferencia de calor en la pared aumenta casi un 200% al aumentar la relación  $u/u_{ms}$  de 1 a 1.2 en los ensayos realizados con un lecho de 10 cm de arena ( $z = 0.1$  m), pasando de 43.5 a 129.7  $W m^{-2}K^{-1}$ , mientras que para el lecho de  $H_o = 0.3$  m en una posición equivalente (pared,  $z = 0.35$  m) la mejora es tan solo del 33%, aunque los valores de  $h$  oscilan entre 350 y 470  $W m^{-2}K^{-1}$ . Este comportamiento se puede deber a las diferencias notables en las propiedades fluidodinámicas de ambos materiales, y en particular a la densidad real y de lecho, que en la arena es 5 y 8 veces superior respectivamente a la del serrín. En consecuencia para mover un lecho del mismo volumen se requiere un caudal mucho mayor, y por tanto aunque la relación  $u/u_{ms}$  es igual (analogía fluidodinámica), el valor de la velocidad del gas y de las partículas es sensiblemente diferente. Además en los experimentos con arena para la altura de lecho más baja ( $H_o = 0.1$  m) se observaron notables diferencias en relación al lecho de serrín. Se encontró que la arena presenta una zona muerta e irregular en la zona anular y que en ocasiones se formaban grandes burbujas, ambos síntomas de inestabilidad y de un régimen de spouting deficiente. El aumento de la velocidad del gas para una altura dada consigue generalizar el movimiento

de las partículas y estabilizar el lecho, y en consecuencia el coeficiente de transferencia de calor aumenta significativamente. Este comportamiento ya se ha descrito en la bibliografía, concluyéndose que el coeficiente de transferencia de calor depende de las condiciones fluidodinámicas del lecho y del flujo de masa de partículas en las proximidades de la superficie de transferencia de calor<sup>[216,232–234]</sup>.

Por último, en los experimentos realizados con lechos de arena se observa que el coeficiente de transferencia de calor máximo medido supera notablemente los valores obtenidos con el serrín, alcanzando un valor de  $588.9 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  para  $H_o = 0.3 \text{ m}$ ,  $z = 0.35 \text{ m}$  y midiendo a  $0.03 \text{ m}$  de la pared. A lo comentado anteriormente en relación a la mayor densidad de la arena, y por tanto mayores requerimientos de caudal y mayores velocidades de gas y de partícula, se debe añadir una mayor conductividad térmica:  $0.33 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  para arena frente a  $0.06 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  para el serrín<sup>[235]</sup>.

De forma análoga a los resultados mostrados para el serrín, en la Figura 5.9 se muestra el mapa de isolíneas del coeficiente de transferencia de calor para un lecho de arena ( $H_o = 0.3 \text{ m}$ ,  $u/u_{ms} = 1.2$ ), donde nuevamente se observa que la zona correspondiente a la parte superior interna del lecho es la más adecuada para alojar los dispositivos de recuperación de calor. Es además notable que con este material los valores del coeficiente de transferencia de calor en todo el lecho son mejores y más homogéneos.

---

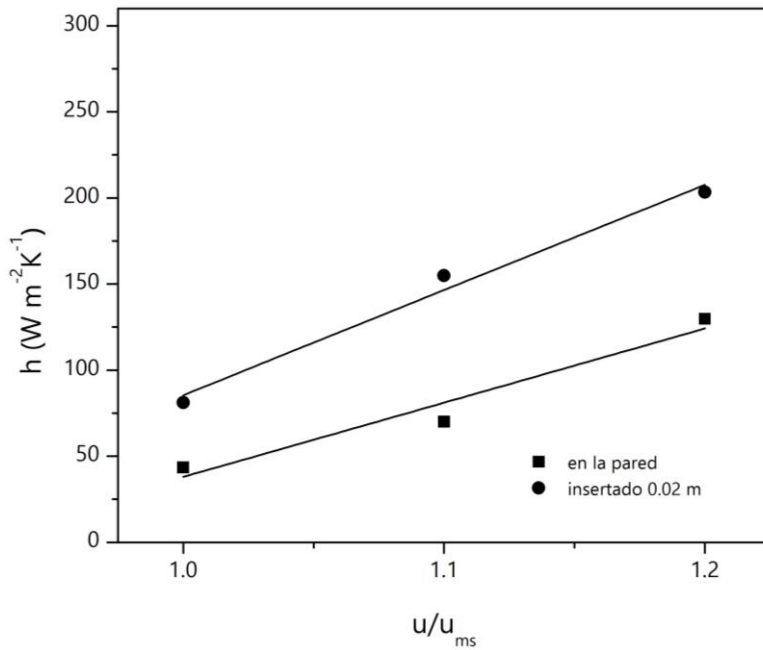
[216] S. Englart, A. Kmiec, A. Ludwinska, Heat transfer in sprayed spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 185.

[232] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Effect of biomass blending on hydrodynamics and heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 60 (2013) 531.

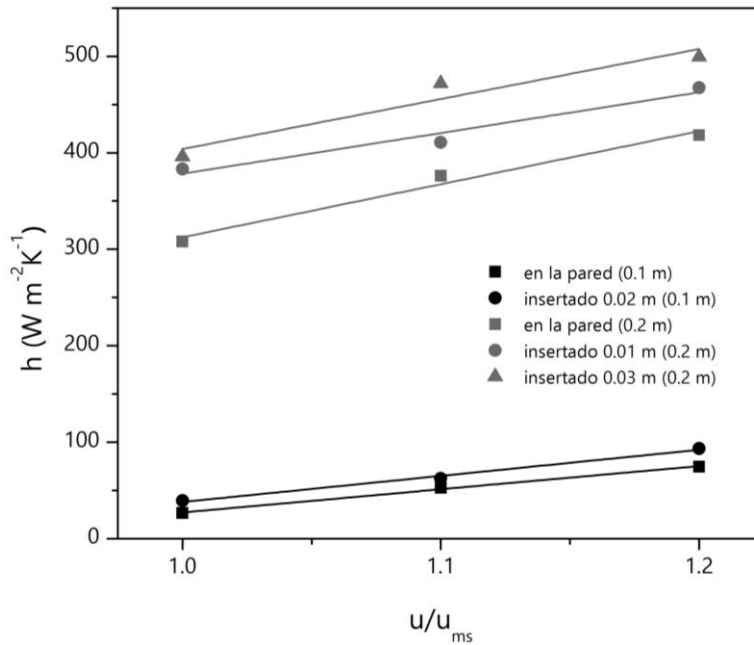
[233] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Parametric study on the hydrodynamics and heat transfer along the riser of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 44 (2013) 620.

[234] A. Gupta, P.K. Nag, Bed-to-wall heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 45 (2002) 3429.

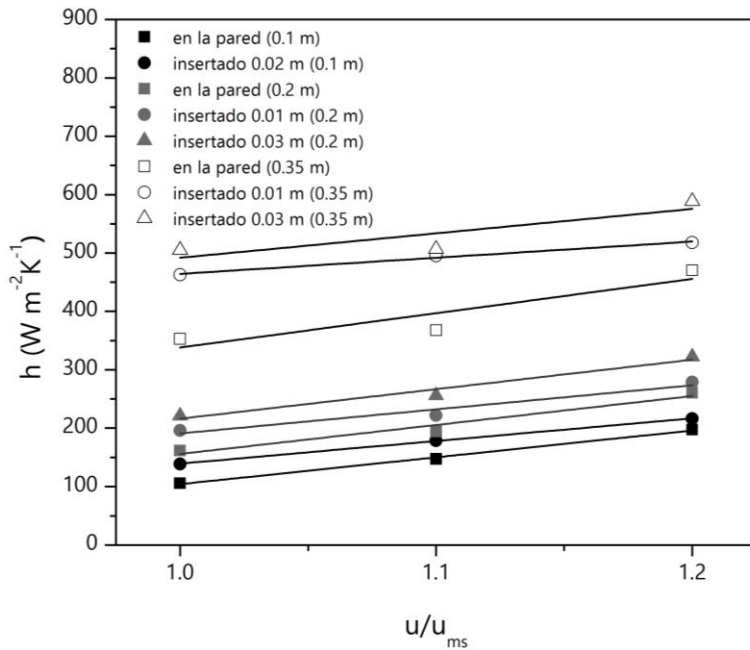
[235] C.E. Baukal, *Heat transfer in industrial combustion*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.



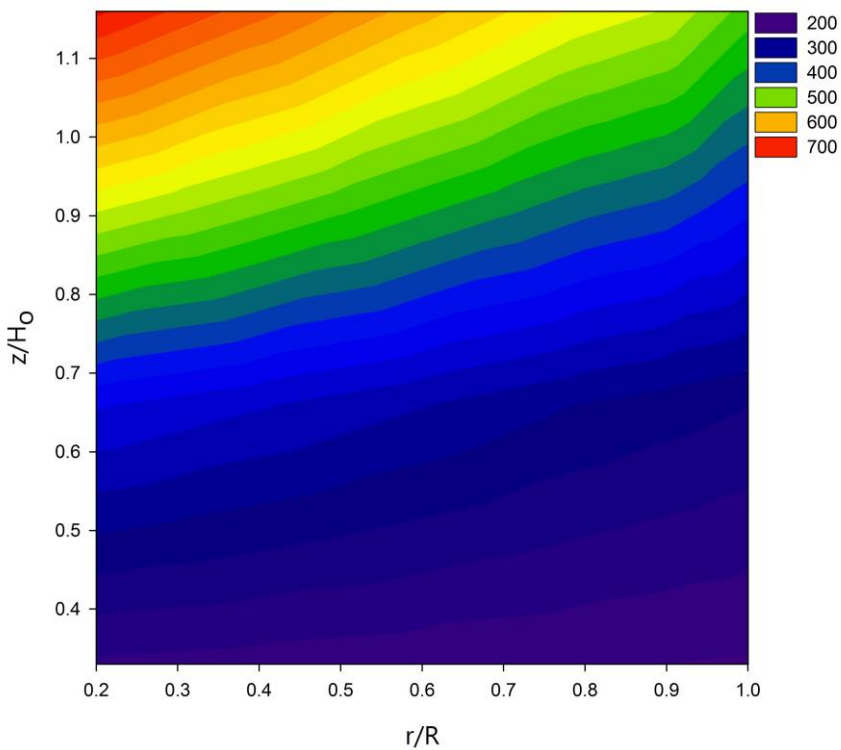
**Figura 5.6.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de arena.  $H_0 = 0.1$  m,  $z = 0.1$  m.



**Figura 5.7.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de arena.  $H_0 = 0.2$  m,  $z = 0.1$  y  $0.2$  m.



**Figura 5.8.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de serrín.  $H_o = 0.30$  m,  $z = 0.1, 0.2$  y  $0.35$  m.



**Figura 5.9.** Valores del coeficiente de transferencia de calor en el interior del lecho de arena.  $H_o = 0.3$  m,  $u/u_{ms} = 1.2$ .

En la Tabla 5.2 se comparan los resultados de este estudio con los valores publicadas en la bibliografía para otros contactores gas-sólido con arena. Los coeficientes fueron similares a los encontrados en esta Tesis, con valores máximos de  $500 \pm 20 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  [236,237].

**Tabla 5.2.** Coeficientes de transferencia de calor en estudios previos con arena.

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$h$ ( $\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ )	Autores	Sistema
307	$500 \pm 20$	Kalita et al. [236]	Lecho fluidizado circulante presurizado
307	$320 \pm 20$	Kalita et al. [232]	Lecho fluidizado circulante presurizado
307	$450 \pm 20$	Kalita et al. [233]	Lecho fluidizado circulante presurizado
240	$500 \pm 20$	Kim y Kim [237]	Lecho fluidizado presurizado
150	$500 \pm 20$	Abid et al. [238]	Lecho fluidizado
160	$450 \pm 20$	Zhang y Koksal [239]	Lecho fluidizado burbujeante
240	394	Kim et al. [240]	Lecho fluidizado
170	30-590	Esta Tesis	Spouted bed cónico

[236] P. Kalita, P. Mahanta, U.K. Saha, Study of bed-to-wall heat transfer with twisted tape at the upper splash region of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 78 (2014) 260.

[237] S.W. Kim, S.D. Kim, Heat transfer characteristics in a pressurized fluidized bed of fine particles with immersed horizontal tube bundle, *Int. J. Heat Mass Transf.* 64 (2013) 269.

[232] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Effect of biomass blending on hydrodynamics and heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 60 (2013) 531.

[233] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Parametric study on the hydrodynamics and heat transfer along the riser of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 44 (2013) 620.

[238] B.A. Abid, J.M. Ali, A.A. Alzubaidi, Heat transfer in gas-solid fluidized bed with various heater inclinations, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 2228.

[239] D. Zhang, M. Koksal, Heat transfer in a pulsed bubbling fluidized bed, *Powder Technol.* 168 (2006) 21.

[240] S.W. Kim, J.Y. Ahn, S.D. Kim, D.H. Lee, Heat transfer and bubble characteristics in a fluidized bed with immersed horizontal tube bundle, *Int. J. Heat Mass Transf.* 46 (2003) 399.

### 5.3. Transferencia de calor en lechos de mezcla arena/serrín

En la bibliografía hay pocos estudios de la transferencia de calor en lechos mixtos formados por mezclas de biomasa y materiales inertes <sup>[232,233,241]</sup>, y ninguno de ellos realizado en spouted bed. Sin embargo el estudio del comportamiento y de la capacidad para la transferencia de calor de este tipo de lechos, que representa de forma más acertada la composición real del lecho en condiciones de pirólisis, gasificación o combustión, resulta de gran atractivo no solo para la modelización y simulación del reactor, sino también para esclarecer si existen efectos sinérgicos debido a la mezcla que mejoren o empeoren el comportamiento del lecho con respecto a lo esperado en relación a la mezcla de propiedades. Para ello se trabajó en condiciones análogas a las de los apartados anteriores con lechos mixtos correspondientes a relaciones en peso de 50/50, 60/40 y 75/25 arena/serrín, aunque no se modificó la altura de lecho estancado ( $H_0 = 0.2$  cm), por lo que se tomaron medidas a dos alturas ( $z = 0.1$  y  $0.2$  m). La Figura 5.10, Figura 5.11 y Figura 5.12 muestran como en general, a medida que la proporción arena/serrín aumenta, también mejora el coeficiente de transferencia de calor, lo que es acorde a los resultados esperados. Así por ejemplo en el punto óptimo para la transferencia de calor de cada lecho ( $z = 0.2$ , medida a  $0.03$  m de profundidad)  $h$  aumenta desde  $272.6 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  para una mezcla 50/50 hasta  $371.8 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  cuando la relación es 75/25.

Sin embargo es destacable que para las medidas tomadas en la pared a  $z = 0.1$  m con las tres velocidades de gas ensayadas ( $u/u_{ms} = 1, 1.1$  y  $1.2$ ), los valores del coeficiente de transferencia de calor correspondientes a la mezcla 60/40 son menores que los correspondientes a las mezclas 75/25 y 50/50. Este mismo comportamiento se ha observado también en las

---

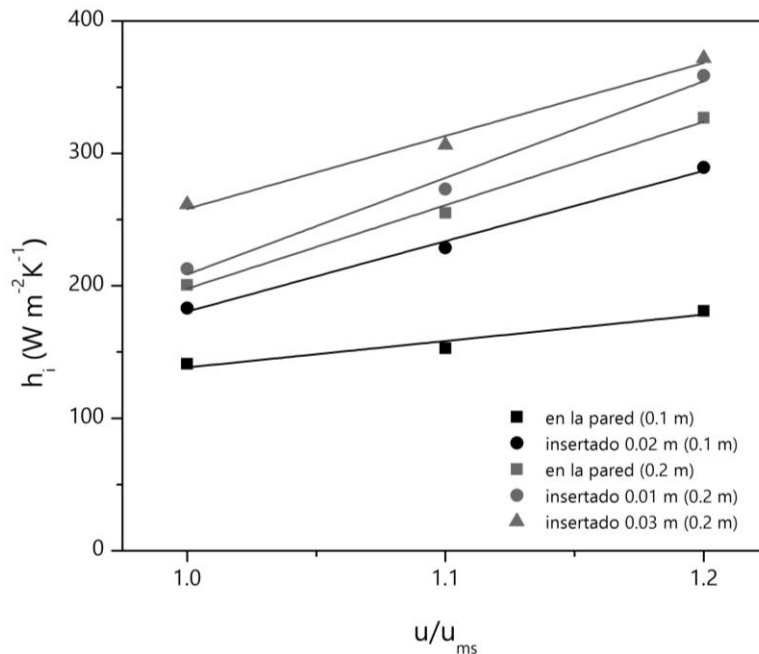
[232] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Effect of biomass blending on hydrodynamics and heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 60 (2013) 531.

[233] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Parametric study on the hydrodynamics and heat transfer along the riser of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 44 (2013) 620.

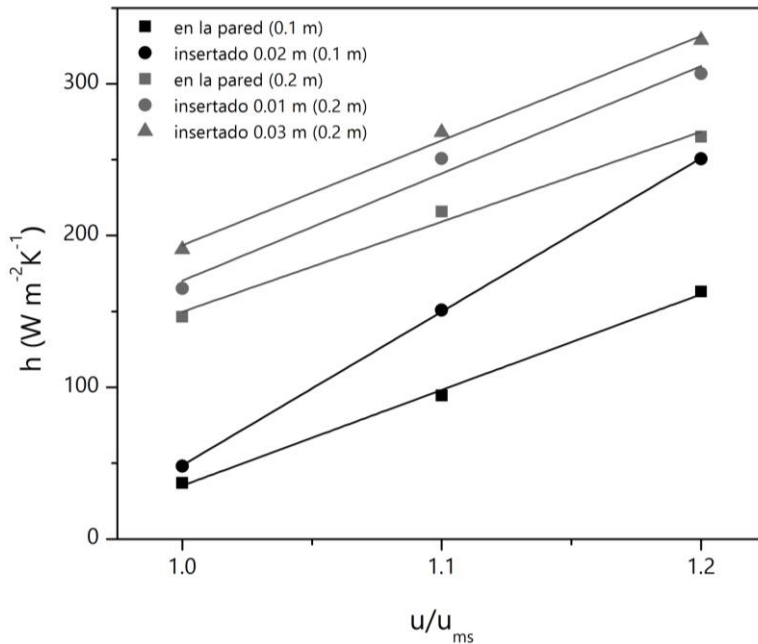
[241] S.N. Oka, E.J. Anthony, *Fluidized bed combustion*, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004.



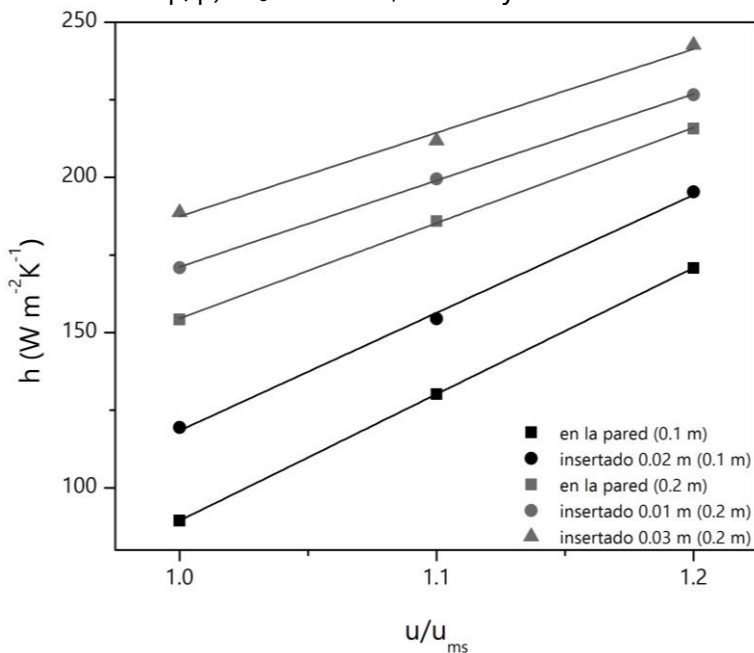
medidas tomadas a  $z = 0.1$  m introduciendo la sonda a 0.02 m de la pared para  $u/u_{ms} = 1$  y 1.1, aunque con la velocidad de gas más alta este efecto desaparece. También se repite en el punto de medida superior ( $z = 0.2$ ) para las medidas de la pared y a 0.01 m, desapareciendo en las medidas tomadas en la zona más interior y al aumentar  $u/u_{ms}$  hasta 1.2. Este fenómeno encuentra su explicación en las dos tendencias observadas en los experimentos realizados con los dos materiales por separado. Tal y como se ha comentado anteriormente, la arena tiene una mayor capacidad para la transferencia de calor debido a su mayor densidad y conductividad, pero para su correcto funcionamiento fluidodinámico se requieren velocidades por encima de  $u/u_{ms} = 1$  y lechos más grandes, ya que se elimina la zona muerta y se evita la inestabilidad del lecho. Por tanto a velocidades bajas y con una relación 50/50, el serrín favorece el movimiento del lecho, mientras que con una relación 75/25 la mayor capacidad térmica de la arena se traduce en un mejor coeficiente de transferencia de calor.



**Figura 5.10.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de arena/serrín 50/50 (% p/p).  $H_o = 0.20$  m,  $z = 0.1$  y 0.2 m.

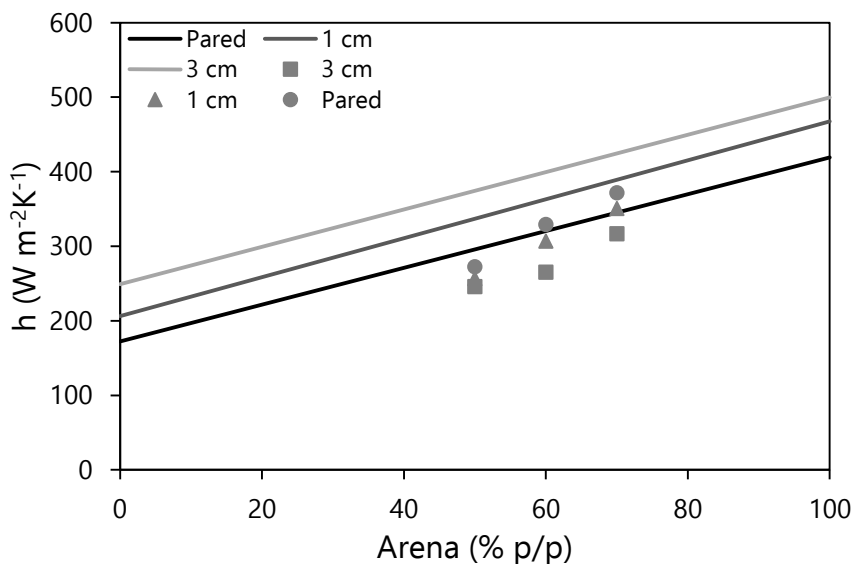


**Figura 5.11.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de arena/serrín 60/40 (% p/p).  $H_o = 0.20$  m,  $z = 0.1$  y  $0.2$  m.



**Figura 5.12.** Efecto de la velocidad del aire y de la posición en el coeficiente de transferencia de calor para lechos de arena/serrín 75/25 (% p/p).  $H_o = 0.20$  m,  $z = 0.1$  y  $0.2$  m.

Por otro lado, en la Figura 5.13 se han representado para  $z = 0.2$  m y las tres posiciones radiales de medida los valores del coeficiente de transferencia de calor de los lechos de mezcla (puntos) así como los valores que cabría esperar como resultado de la proporción en peso de cada uno de los componentes (líneas). Se observa que la mezcla provoca una disminución en el valor de  $h$  medido respecto al esperado, que debe ser atribuido a las modificaciones en el comportamiento fluidodinámico del lecho.



**Figura 5.13.** Valores del coeficiente de transferencia de calor medidos (puntos) y esperados (líneas) para lechos de mezcla arena/serrín.  $H_o = 0.2$  m,  $z = 0.2$  m.

## 5.4. Correlación experimental para la estimación del coeficiente de transferencia de calor

En los apartados anteriores se han presentado los resultados experimentales obtenidos en ensayos de medición directa del coeficiente de transferencia de calor, que permiten comprender el efecto de las variables de operación y dilucidar los principios y mecanismos que regulan este proceso. Sin embargo, dado que el objetivo último de esta Tesis es avanzar en el conocimiento y proponer herramientas concretas que permitan abordar la modelización rigurosa de la combustión de biomasa en spouted bed, es pertinente proponer una correlación que permita predecir el valor del coeficiente de transferencia de calor para estos sistemas, que deberá considerar los efectos comentados, y que además deberá contemplar el efecto de la posición en el valor de  $h$ .

Si los estudios encaminados a medir el coeficiente de transferencia de calor en lechos de arena y biomasa operando en régimen de spouted bed son escasos en la bibliografía, las propuestas de correlaciones empíricas son aún más difíciles de encontrar. La mayoría de los trabajos de modelización matemática de la transferencia de calor en el secado de partículas en spouted bed <sup>[210–213,215]</sup> emplean las correlaciones propuestas por Kmiec <sup>[242,243]</sup>, que se muestran en la Tabla 5.3.

---

[210] S. Devahastin, A.S. Mujumdar, G.S.V. Raghavan, Diffusion-controlled batch drying of particles in a novel rotating jet annular spouted bed, *Dry. Technol.* 16 (1998) 525.

[211] H. Feng, J. Tang, R.P. Cavalieri, O.A. Plumb, Heat and mass transport in microwave drying of porous materials in a spouted bed, *Aiche J.* 47 (2001) 1499.

[212] B. Heyd, B. Broyart, J.A. Hernandez, B. Valdovinos-Tijerino, G. Trystram, Physical model of heat and mass transfer in a spouted bed coffee roaster, *Dry. Technol.* 25 (2007) 1243.

[213] R.Y. Jumah, G.S.V. Raghavan, Analysis of heat and mass transfer during combined microwave-convective spouted-bed drying, *Dry. Technol.* 19 (2001) 485.

[215] A. Markowski, Drying characteristics in a jet-spouted bed dryer, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 938.

[242] A. Kmiec, Simultaneous heat and mass transfer in spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 53 (1975) 18.

[243] A. Kmiec, Bed expansion and heat and mass transfer in fluidized beds, in: *Sci. Pap. Inst. Chem. Eng. Heat. Equip.* Wroclaw Tech. Univ., Publishing House of Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland, 1980.

**Tabla 5.3.** Correlaciones publicadas en la bibliografía para la estimación del número adimensional de Nusselt (Nu) en spouted bed.

<b>Correlación</b>	<b>Ec.</b>
Kmiec <sup>[242]</sup>	
$Nu = 0.897Re^{0.464} Pr^{0.333} Ar^{0.116} \left(\tan \frac{\gamma}{2}\right)^{-0.813} \left(\frac{H_o}{d_p}\right)^{-1.19} \phi^{2.261} \quad (5.1)$	
Kmiec <sup>[243]</sup>	
$Nu = 0.0451Re^{0.644} Pr^{0.333} Ar^{0.226} \left(\tan \frac{\gamma}{2}\right)^{-0.852} \left(\frac{H_o}{d_p}\right)^{-1.47} \left(\frac{D_i}{d_p}\right)^{0.947} \phi^{2.304} \quad (5.2)$	
Kmiec y Jabarin <sup>[244]</sup>	
$Nu = 2.673Re^{0.516} Pr^{0.333} Ar^{0.033} \left(\tan \frac{\gamma}{2}\right)^{-2.331} \left(\frac{H_o}{d_p}\right)^{-1.334} \left(\frac{D_i}{d_p}\right)^{0.602} \phi^{2.102} \quad (5.3)$	

Muchas de las aplicaciones de los spouted bed requieren de un aporte adicional de calor al lecho además del calor sensible aportado por el gas que provoca el movimiento del lecho, como por ejemplo el secado, la pirólisis o la gasificación. Este aporte se suele hacer desde la pared lateral que confina el lecho, por lo que en la bibliografía se ha estudiado de forma separada el coeficiente de transferencia de calor de la pared al lecho y el correspondiente a un objeto sumergido en el interior del lecho <sup>[206,242,243]</sup>. De hecho Mickley y Fairbanks <sup>[245]</sup> sostienen que el mecanismo de transferencia de calor en ambos casos es distinto: Mientras en la interface lecho-pared el calor se transfiere simultáneamente por conducción y convección, en el interior del lecho el mecanismo de gobierno es más o menos el mismo que en lechos fluidizados diluidos, es decir, exclusivamente convección. Esta propuesta es acorde con la hipótesis de

[242] A. Kmiec, Simultaneous heat and mass transfer in spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 53 (1975) 18.

[243] A. Kmiec, Bed expansion and heat and mass transfer in fluidized beds, in: *Sci. Pap. Inst. Chem. Eng. Heat. Equip.* Wroclaw Tech. Univ., Publishing House of Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland, 1980.

[244] A. Kmiec, N.A. Jabarin, Hydrodynamics, heat and mass transfer during coating of rings in a spouted bed, in: *Noodwijkerhout*, Netherlands, 2000: pp. 1–13.

[206] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, I. Alava, F. Cueva, G. Lopez, M. Olazar, Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. Process.* 50 (2011) 790.

[245] H.S. Mickley, D.F. Fairbanks, Mechanism of heat transfer to fluidized beds, *AIChE J.* 1 (1955) 374.

que a lo largo de la pared vertical exterior se desarrolla una capa límite térmica característica de aproximadamente 1 cm de espesor<sup>[112,246]</sup>.

Los resultados de esta Tesis sin embargo no corroboran este planteamiento, ya que tal y como se ha visto en los apartados anteriores, si bien la pared es la zona del lecho donde se han medido los valores de  $h$  más bajos para cada configuración, las diferencias entre los valores medidos en la zona más favorecida y la pared no permiten concluir cambios en el mecanismo de transferencia de calor, sino más bien reducciones en el coeficiente de transferencia de calor debidas al menor movimiento de las partículas junto a la pared. Es por tanto pertinente abordar la propuesta y validación de una correlación empírica que permita estimar el valor de  $h$  en cualquier posición de la zona anular del lecho, desde el límite con el spout hasta la pared, por ser esta región del lecho donde se ubicarán los dispositivos de aporte o recuperación de calor en las aplicaciones que lo requieran.

Como punto de partida se han tomado las correlaciones de la Tabla 5.3. Dado que la ec. (5.1) y (5.3) contienen los mismos módulos adimensionales, se ha realizado el ajuste de las dos primeras correlaciones ((5.1) y (5.2)) y adicionalmente se han comparado los resultados con los obtenidos con las correlaciones originales. Como ninguna de las correlaciones de la bibliografía contiene parámetros relativos a la posición en el lecho, y visto que el coeficiente de transferencia de calor varía sustancialmente axial y radialmente, se han incorporado a la ec. (5.1) y a la ec. (5.2) dos nuevos módulos adimensionales:  $r/R$  y  $z/H_o$ , siendo  $r$  la posición radial de medida y  $R$  el radio de la zona anular en el punto de medida. El primero representa el radio adimensional y el segundo la altura adimensional.  $R$  se determina mediante la siguiente expresión:

$$R = z \tan(\gamma / 2) \quad (5.4)$$

---

[112] K.B. Mathur, N. Epstein, Spouted beds, Academic Press, New York, 1974.

[246] N. Epstein, K.B. Mathur, Heat and mass transfer in spouted beds - A review, Can. J. Chem. Eng. 49 (1971) 467.

Las dos correlaciones propuestas en esta Tesis son por tanto las siguientes:

$$Nu = aRe^b Pr^c Ar^d (\tan(\gamma/2))^e \left(\frac{H_o}{d_p}\right)^f \phi^g \left(\frac{r}{R}\right)^i \left(\frac{z}{H_o}\right)^j \quad (5.5)$$

$$Nu = aRe^b Pr^c Ar^d (\tan(\gamma/2))^e \left(\frac{H_o}{d_p}\right)^f \phi^g \left(\frac{D_i}{d_p}\right)^h \left(\frac{r}{R}\right)^i \left(\frac{z}{H_o}\right)^j \quad (5.6)$$

El modo de proceder ha sido similar al empleado en el estudio fluidodinámico, aunque en este caso no se ha realizado el análisis de la significación estadística del ajuste de cada uno de los parámetros, sino que se ha optado por el ajuste simultáneo de todos los parámetros de cada ecuación. El ajuste se ha llevado a cabo en Scilab (Figura 5.14) minimizando el error relativo promedio (ASRE) definido mediante la siguiente expresión:

$$ASRE = \frac{\sum \left( \frac{Nu_{cal} - Nu_{exp}}{Nu_{exp}} \right)^2}{N} \quad (5.7)$$

donde  $Nu_{cal}$  es el número adimensional de Nusselt calculado por la correlación,  $Nu_{exp}$  el valor experimental y  $N$  el número de experimentos. Para el cálculo de los números adimensionales de Nusselt y Prandtl ( $Pr$ ) se ha empleado inicialmente la propuesta de Kmiec<sup>[242,243]</sup>, que emplea las propiedades del gas (capacidad calorífica y conductividad térmica). Sin embargo se han obtenido mejores resultados cuando se emplean los valores del sólido, reduciéndose el ASRE casi un 20% (desde 0.137 hasta 0.110). Este resultado es consistente con las observaciones de esta Tesis en cuanto a que las propiedades térmicas del sólido que conforma el lecho son determinantes para el valor del coeficiente de transferencia de calor.

En primer lugar se ha probado que las ecuaciones publicadas en la bibliografía no son válidas para los lechos de arena y serrín ensayados en este estudio. El valor del ASRE obtenido con las ec. (5.1)-(5.3) mostradas en

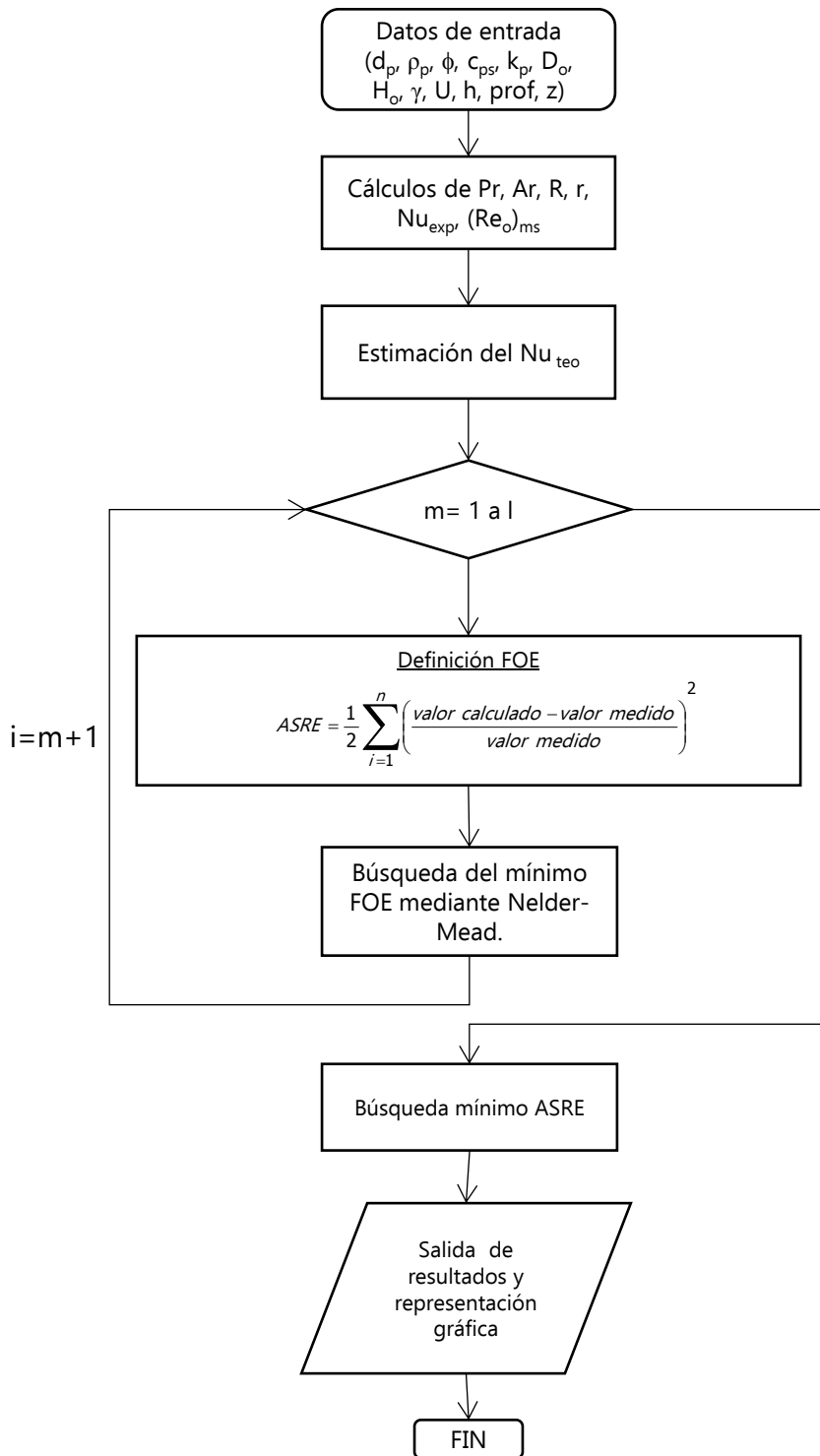
---

[242] A. Kmiec, Simultaneous heat and mass transfer in spouted beds, Can. J. Chem. Eng. 53 (1975) 18.  
 [243] A. Kmiec, Bed expansion and heat and mass transfer in fluidized beds, in: Sci. Pap. Inst Chem. Eng. Heat. Equip. Wroclaw Tech. Univ., Publishing House of Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland, 1980.

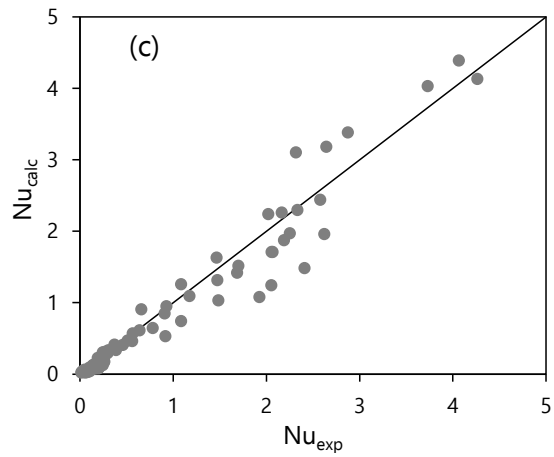
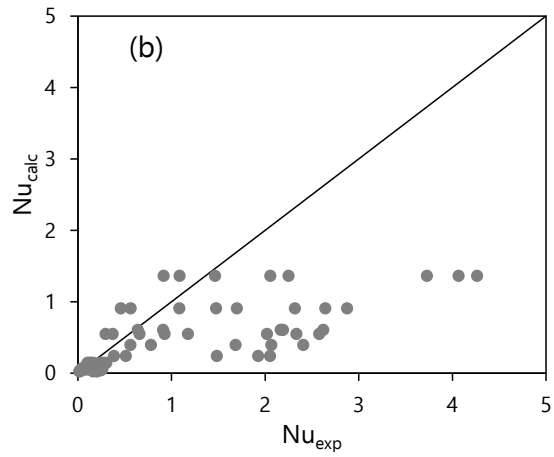
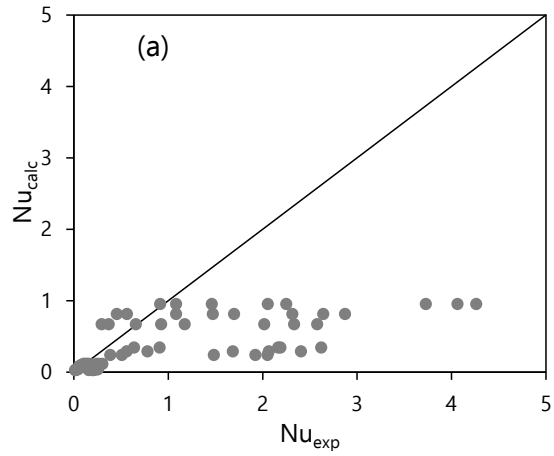
la Tabla 5.3 es de 0.945, 0.761 y 0.988 respectivamente, por lo que se hace necesario un reajuste de los coeficientes. Además también se ha probado que no está justificado el uso de la ec. (5.6), que emplea un módulo adimensional más y sin embargo no mejora el valor del ASRE ofrecido por el ajuste de la ec. (5.5).

En la Figura 5.15 se muestran los gráficos de paridad correspondientes al ajuste de los coeficientes de las ec. (5.1) y (5.2) y de la nueva correlación propuesta (ec. (5.5)).





**Figura 5.14.** Diagrama de flujo típico de los algoritmos desarrollados para el reajuste de las correlaciones de la bibliografía.



**Figura 5.15.** Gráfico de paridad correspondiente al reajuste de (a) ec. (5.1), (b), ec. (5.2.) y (c) ajuste de la ec. (5.5).

Se observa que las ec. (5.1) y (5.2) no consiguen un buen ajuste de los resultados obtenidos porque no incluyen ningún modulo que tenga en cuenta la variación de Nu con la posición a lo largo del lecho, lo que se traduce en una estratificación de los valores calculados (el mismo valor calculado para distintos valores experimentales correspondientes a las mismas condiciones de operación pero distinto punto de medida). Sin embargo la inclusión de los módulos adimensionales  $r/R$  y  $z/H_0$  supone una mejora sustancial del ajuste, reduciendo el valor del ASRE desde 0.374 y 0.341 para las ec. (5.1) y (5.2) respectivamente hasta 0.110 para la ec. (5.5) y eliminando la estratificación. En el ajuste se han empleado todos los valores medidos en esta Tesis, tanto los obtenidos en la pared como los obtenidos en la parte interior del lecho. Se observa que el ajuste es razonablemente bueno para todos los valores, por lo que se puede afirmar que la correlación propuesta es válida para toda la zona anular y que ésta se puede emplear para estimar el valor del coeficiente de transferencia de calor en lechos de arena y serrín en spouted bed, implementándola en herramientas de modelización complejas. En la Tabla 5.4 se muestran los valores de los coeficientes de mejor ajuste correspondientes a la ec. (5.5).

**Tabla 5.4.** Coeficientes de mejor ajuste para la ec. (5.5).

<b>Coeficiente</b>	<b>Valor</b>
a	$4.31 \cdot 10^{-7}$
b	3.43
c	0.660
d	0.200
e	6.58
f	1.05
g	7.28
h	-0.481
i	-0.204
j	1.61
<b>ASRE</b>	<b>0.110</b>





## **6. COMBUSTIÓN DE BIOMASA EN SPOUTED BED**



## **6. COMBUSTIÓN DE BIOMASA EN SPOUTED BED**

En este Capítulo se recogen los resultados de dos estudios realizados en aspectos directamente relacionados con la combustión de biomasa en spouted bed, en concreto el modelado cinético y la determinación de los mapas de operación.

Para abordar el estudio y modelado cinético es necesario determinar la evolución con el tiempo de la conversión de la biomasa en el interior de la cámara de combustión. En los equipos de análisis termogravimétrico se hace habitualmente por determinación de la pérdida de masa, pero este parámetro no puede ser registrado en el interior del lecho, por lo que se hace necesario seguir la evolución de los productos de la reacción: el calor o los gases de combustión. Aunque la planta piloto cuenta con varios termopares para el registro de la temperatura, la sensibilidad y la velocidad de la respuesta de este tipo de sensores limitan su utilización con los fines perseguidos. Por otro lado, de los gases de combustión (principalmente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ ), el que presenta mayor potencial es el  $\text{CO}$ , que se genera en cantidades detectables con todas las biomásas e incluso en condiciones de combustión muy por encima del límite estequiométrico. Además la sonda de  $\text{CO}$  tiene una sensibilidad y un tiempo de respuesta adecuada para un estudio de estas características.

La elección del  $\text{CO}$  como producto identificativo del avance de la reacción obliga a realizar algunas suposiciones, ya que no se conoce la estequiometría ni la planta cuenta con un diseño que garantice que todos los productos gaseosos de la reacción vayan a alcanzar la caja de sondas. Por tanto para este estudio se supondrá que: (i) La formación de  $\text{CO}$  es proporcional a la de  $\text{CO}_2$  y sigue la misma cinética; y (ii) todo el carbono presente en la biomasa quemada en la cámara de combustión se convierte en  $\text{CO}$  o  $\text{CO}_2$ . Es decir, no se forman nieblas ni alquitranes. La primera de las suposiciones se ha validado experimentalmente, ya que las curvas de formación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  tienen la misma forma, y a su vez son una imagen

especular y aumentada de la curva de reducción de la concentración de  $O_2$ . En cuanto a la segunda se puede dar por válida, ya que trabajando en condiciones muy por encima de las estequiométricas y con cantidades de biomasa muy pequeñas en relación al tamaño del lecho, se puede descartar la formación de productos que solo se detectan en cantidades apreciables en condiciones cercanas al límite estequiométrico o por debajo del mismo.

Las sondas de medida de gases de la planta piloto requieren de un gas a temperatura ambiente y limpio, por lo que la medida y registro de la concentración de CO en la corriente de salida de gas no puede hacerse a la salida de la cámara de combustión, sino que se deben eliminar en el ciclón las cenizas e inquemados arrastrados, hay que enfriar y condensar los volátiles y la humedad y es necesario filtrar la corriente de gas para eliminar totalmente las partículas y las nieblas y evitar que las sondas se dañen. Por tanto la medida de CO en la caja de sondas incorpora además del efecto de la cinética el de la dispersión del gas en la línea de salida y en los distintos elementos que la componen. Se hace necesario caracterizar la dispersión del flujo de gas, estableciendo un modelo de dispersión y determinando las constantes representativas del mismo.

Antes de abordar el modelado cinético también se procedió a estudiar el efecto de la masa alimentada en la cinética de combustión en discontinuo, para determinar las condiciones óptimas en las que se minimice la influencia en los resultados de la hidrodinámica, la transferencia de calor y/o la difusión de reactantes y productos. Resueltos estos aspectos previos se plantearon varios modelos de combustión, se seleccionó y adaptó el más conveniente y se procedió a ajustar los resultados experimentales a los predichos por el modelo para la determinación de los parámetros representativos.

Por otro lado los mapas de operación son una herramienta para la selección de las condiciones de operación que garantizan un nivel térmico, pero además suponen un estudio experimental profundo que permitirá en el futuro abordar el ensamblado de todos los avances propuestos en esta Tesis para el desarrollo y validación de un modelo riguroso de combustión



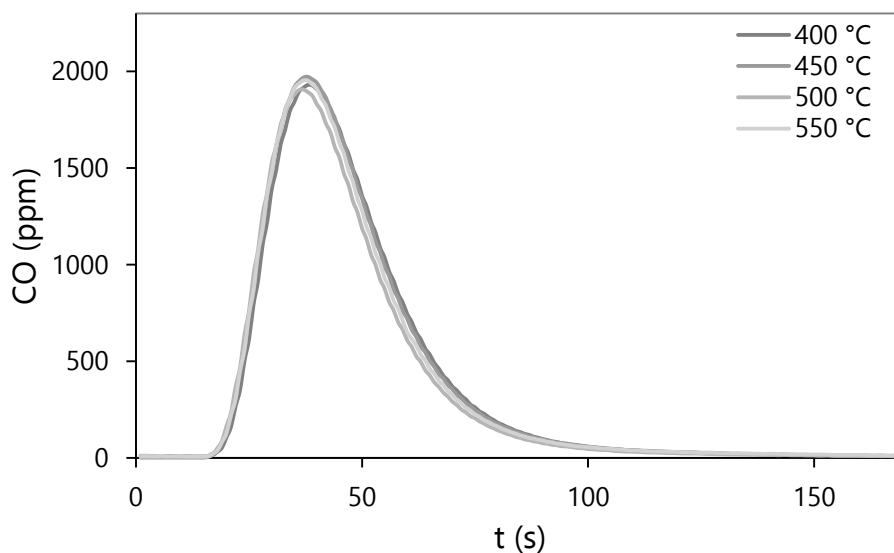
de biomasa en spouted bed.

Las condiciones experimentales así como la descripción de la planta piloto y de los sistemas de control de parámetros de operación y de medida de concentración de gases y temperatura, tanto para el estudio cinético como para el establecimiento de los mapas de operación, se han descrito en profundidad en el Capítulo 2 de esta Memoria.

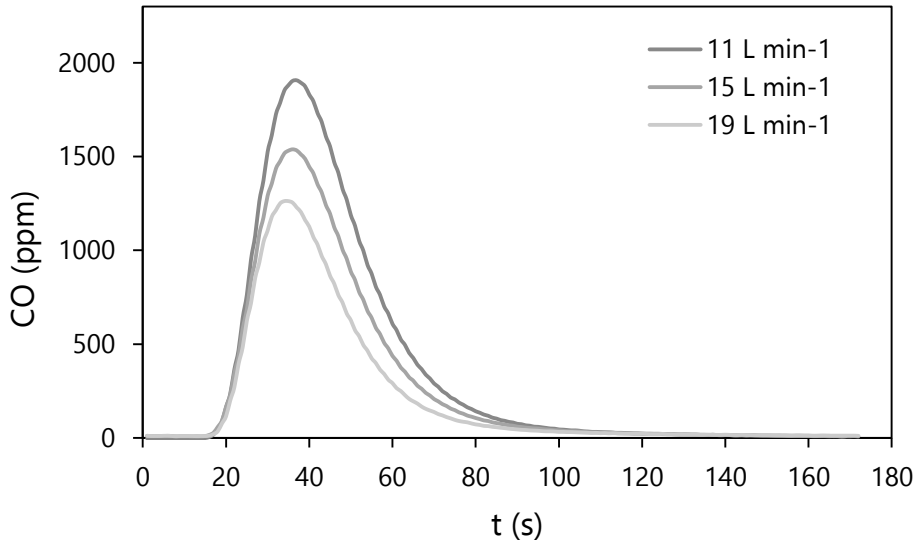
## 6.1 Modelado de la dispersión del flujo de gas

Para el estudio de la dispersión del flujo de gas se han realizado ensayos de trazador inyectando sobre una corriente de aire una mezcla CO/CO<sub>2</sub> 3:1 (0.05 y 0.1 L) durante 6 s. Las condiciones de operación se establecieron en función del intervalo propuesto para el estudio cinético, aunque evitando los 600 °C porque a esta temperatura se ha observado la reacción del CO con el O<sub>2</sub> del aire. El caudal de aire empleado ha sido de 11, 15 y 19 L min<sup>-1</sup>.

A modo de ejemplo en la Figura 6.1 y Figura 6.2 se muestra la variación de la concentración de CO medida en ensayos realizados a distinta temperatura (Figura 6.1) y caudal de aire (Figura 6.2). En la primera se observa que el aumento de la temperatura desplaza la campana hacia la izquierda debido al aumento del caudal en la cámara de combustión, efecto que se observa más claramente al aumentar el caudal de aire alimentado trabajando a la misma temperatura (Figura 6.2).



**Figura 6.1.** Efecto de la temperatura de la cámara de combustión en la evolución con el tiempo de la concentración del trazador en el punto de detección.  $Q_o = 11 \text{ L min}^{-1}$ ,  $V_{CO} = 0.1 \text{ L}$ .



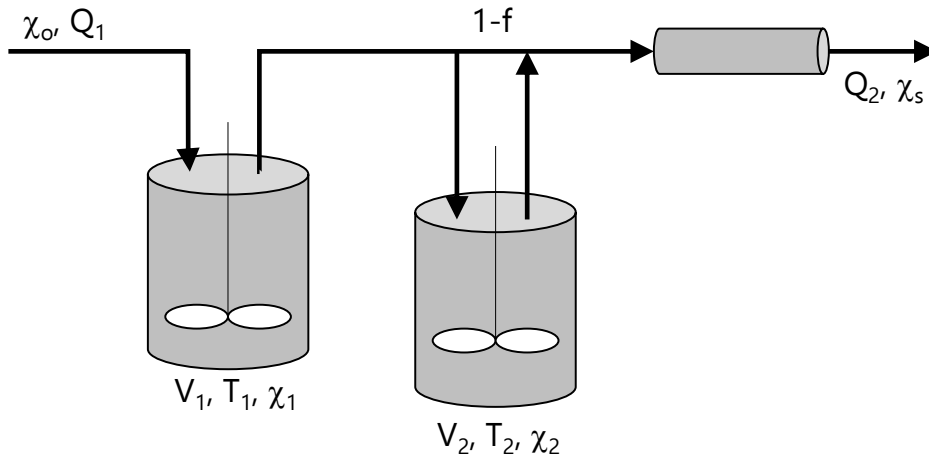
**Figura 6.2.** Efecto del caudal de aire ( $Q_o$ ) en la evolución con el tiempo de la concentración del trazador en el punto de detección.  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{CO}} = 0.1\text{ L}$ .

La propuesta de un modelo de dispersión que prediga estos resultados requiere del conocimiento del volumen total que ocupan y atraviesan los gases desde su inyección (en ensayos con trazador) o generación (en combustión) hasta el punto de detección. La cámara de combustión consta de una sección cónica y una cilíndrica que suman un volumen de 5.2 L, siendo con diferencia el elemento más voluminoso. Otro de los grandes volúmenes de la línea está en la caja de sondas (2.7 L) y en el depósito de recogida del ciclón, que se comporta como un volumen muerto y cuya capacidad es de 1.6 L. Otros elementos de la línea de salida de gases aportan pequeños volúmenes (ciclón, tubería, enfriador, codo y filtro), pero con todo han sido tenidos en cuenta. El volumen total ( $V_T$ ) se ha establecido en 10.7 L.

Para modelar la dispersión se ha propuesto el modelo de mezcla de Froment y Bischoff<sup>[247]</sup>, consistente en dos tanques agitados de mezcla perfecta, de manera que todo el caudal entra en el primero pero solo una

[247] G.F. Froment, K.B. Bischoff, Chemical reactor analysis and design, 2nd ed., Wiley Interscience, 1990.

fracción del caudal total accede al segundo. Además al modelo original se ha añadido un reactor de flujo pistón al final para simular el retraso debido a los tramos de tubería. En la Figura 6.3 se muestra el esquema del modelo propuesto.



**Figura 6.3.** Modelo de dispersión de flujo propuesto.

El ajuste del modelo consistirá en determinar el valor de  $f$  (fracción del caudal que entra en el segundo tanque agitado) y la relación  $V_1/V_2$ , ya que  $V_1+V_2 = V_T$ . Se ha considerado que el primer tanque agitado se encuentra a la temperatura del reactor, mientras que el segundo se encuentra a temperatura ambiente. Las concentraciones se han expresado como fracción molar para evitar el efecto de la temperatura, que si se ha considerado sobre el caudal de gas.

Para resolver el modelo se deben plantear los balances de materia de los dos tanques agitados así como en el punto de unión de corrientes. Para el primer tanque agitado:

$$V_1 \frac{d\chi_1}{dt} = Q_1(\chi_o - \chi_1) \quad (6.1)$$

que representa la evolución de la fracción molar de trazador en el primer tanque,  $\chi_1$ .  $Q_1$  es el caudal de alimentación que entra al sistema,  $\chi_o$  la

fracción molar de trazador en la corriente de entrada de trazador y  $V_1$  el volumen correspondiente a ese tanque. El modelo deberá tener en cuenta que  $\chi_o$  se hace 0 cuando termina la inyección.

Para el segundo tanque agitado, el balance de materia se expresa mediante:

$$V_2 \frac{d\chi_2}{dt} = \frac{fQ_2(\chi_1 - \chi_2)}{V_2} \quad (6.2)$$

$Q_2$  es menor que  $Q_1$  debido a la reducción de la temperatura. El caudal que entra en el segundo tanque agitado será  $fQ_2$ , y la fracción molar del trazador en dicho tanque (y a la salida del mismo por tratarse de un tanque de mezcla perfecta) será  $\chi_2$ .

Por último el balance en el punto de mezcla permitirá determinar la fracción de trazador en la salida,  $\chi_s$ :

$$Q_2\chi_s = Q_2[(1-f)\chi_1 + f\chi_2] \quad (6.3)$$

A partir de la señal suministrada por la sonda de CO se obtiene la curva normalizada de concentración,  $E(t)$ , que expresa la fracción en volumen de gas que ha tenido un tiempo de residencia entre  $t$  y  $t+\Delta t$ :

$$E(t) = \frac{C_T(t)}{\int C_T(t)dt} \quad (6.4)$$

A partir de la curva  $E(t)$  se puede obtener la curva normalizada de concentración acumulada,  $F(t)$ , que indica la fracción de volumen que ha invertido un tiempo  $t$  o inferior en llegar desde el punto de inyección hasta el de detección:

$$F(t) = \int E(t)dt \quad (6.5)$$

El ajuste entre los datos experimentales y los calculados se ha realizado para cada combinación de las condiciones de operación (caudal de aire y temperatura) mediante la optimización de los parámetros del

modelo ( $f$  y la relación  $V_1/V_2$ ) que minimizan una función objetivo, definida de forma análoga a las empleadas en los Capítulos anteriores y basada en la diferencia al cuadrado entre la curva  $E(t)$  experimental y la calculada. El valor final de cada uno de ellos se obtiene como la media entre los valores obtenidos en los experimentos realizados con los dos volúmenes de trazador inyectados (0.05 y 0.1 L respectivamente), de forma que cada valor se obtiene como la media de seis valores ajustados, ya que los experimentos se han repetido hasta tener tres medidas con una desviación de la media inferior al 10%.

Para el ajuste se ha diseñado un algoritmo específico escrito en Scilab que emplea la subrutina *fminsearch* para la optimización y la subrutina *ode* para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Esta subrutina selecciona automáticamente entre el método predictor-corrector de Adams y el método BDF (Backward Differentiation Formula). Además el algoritmo determina el tiempo de retraso de la señal como la diferencia entre el momento en el que se inyecta el trazador y el momento en el que se produce una variación superior al 1% en la curva  $E(t)$ .

En todos los ajustes realizados el valor de  $f$  obtenido es superior a 0.99999, es decir, que prácticamente todo el caudal entra en el segundo tanque agitado, lo que simplifica el modelo. En la Tabla 6.1 y Tabla 6.2 se muestran los valores obtenidos para la relación  $V_1/V_2$  y el tiempo de retraso, parámetros necesarios para el modelado cinético posterior. Por otro lado la Figura 6.4 muestra la bondad del ajuste.

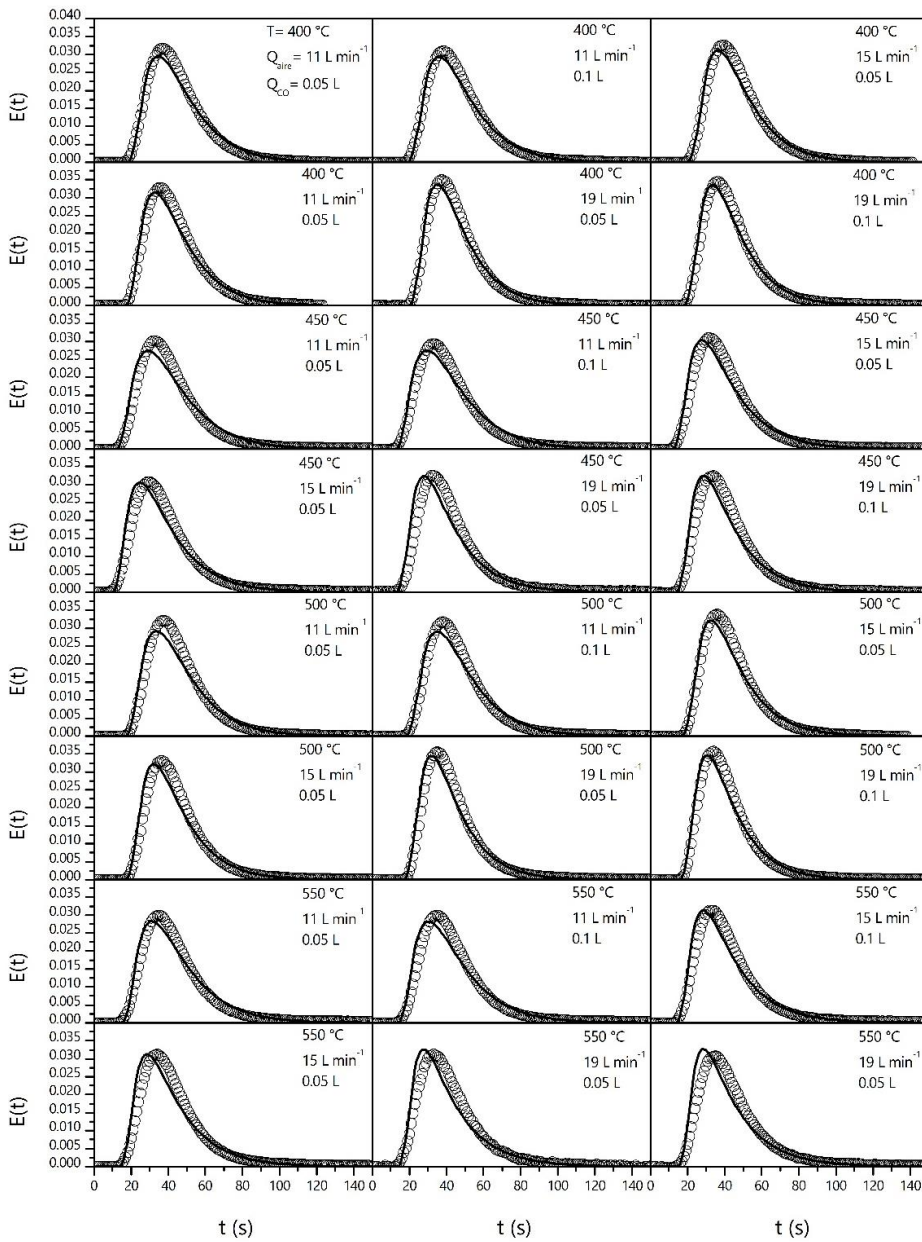
**Tabla 6.1.** Relación  $V_1/V_2$  para el modelo de dispersión planteado.

	Q (L min <sup>-1</sup> )			
	11	15	19	
T (°C)	400	0.893	0.775	0.642
	450	0.853	0.737	0.601
	500	0.839	0.690	0.524
	550	0.822	0.658	0.468

**Tabla 6.2.** Tiempo de retraso (s) de la señal.

		Q (L min <sup>-1</sup> )		
		11	15	19
T (°C)	400	19.0	18.5	18.0
	450	18.5	18.0	17.0
	500	17.5	17.0	16.5
	550	15.0	14.5	14.0

---



**Figura 6.4.** Comparación entre los valores experimentales y los calculados por el modelo de dispersión propuesto para todas las condiciones de operación ensayadas.



## **6.2. Combustión en discontinuo**

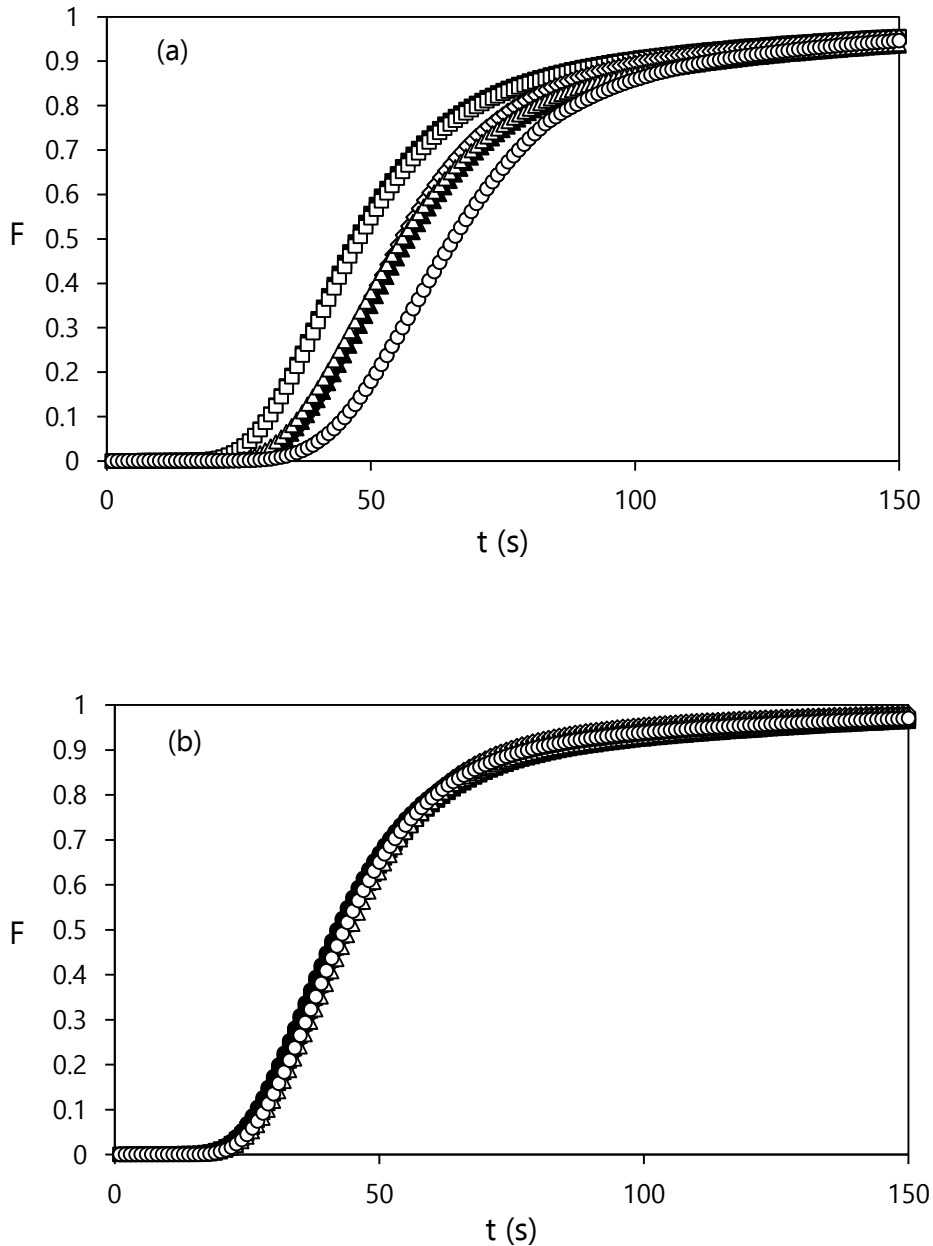
Para el estudio de la cinética de combustión se han realizado ensayos en discontinuo a tres temperaturas (400, 500 y 600 °C) con seis tipos de biomasa: algas, cáscara de arroz, miscanthus, rumex, hueso de aceituna y serrín. Las propiedades fisicoquímicas de todas ellas se muestran en el Capítulo 2 de esta Memoria. En cada experimento se registra la evolución con el tiempo de la temperatura en el lecho y la concentración de CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, aunque como se ha dicho anteriormente, para el estudio cinético se han empleado los resultados correspondientes al CO por sensibilidad y tiempo de respuesta.

Para determinar la cantidad óptima que se debe emplear en estos ensayos de cara a evitar que los resultados estén afectados por la transferencia de calor y materia y garantizar así unas condiciones en las que se estudie y modele la etapa química y no las físicas, se han realizado ensayos con 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g de cada biomasa, repitiendo cada experimento al menos dos veces (o más si se apreciaban diferencias en los resultados). En la Figura 6.5 se muestran a modo de ejemplo la curva F(t) del CO correspondiente a los resultados de la combustión de algas a 400 °C (a) y con miscanthus a 500 °C (b). En el Apéndice B se muestran los resultados correspondientes al resto de biomásas.

En la primera gráfica (Figura 5a) se observa que al aumentar la cantidad de biomasa alimentada aumenta el tiempo necesario para su combustión, lo que se expresa como un retraso en la detección del CO en la sonda y en consecuencia un desplazamiento de la curva F(t) hacia la derecha. La diferencia es muy apreciable al pasar de 0.1 a 0.2 g, no tanto al aumentar a 0.3 pero vuelve a apreciarse en los ensayos realizados con 0.4 g. Si bien este es el caso más notable, en otras formas de biomasa y especialmente a la temperatura más baja estudiada (400 °C) también se han observado comportamientos similares.

El aumento de temperatura supone una mejora notable, y en algunas formas de biomasa a 500 °C se obtiene una buena reproducibilidad de los

resultados con las cuatro masas estudiadas (Figura 5b). Sin embargo para el rumex, el hueso de aceituna y las algas las diferencias se suavizan notablemente pero no desaparecen, incluso al trabajar a 600 °C.



**Figura 6.5.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . (a) Algas, 400 °C (b) Miscanthus, 500 °C. ■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.

Se optó por tanto por seleccionar los resultados obtenidos en los experimentos con 0.1 g para proceder al estudio cinético, descartando trabajar con cantidades más pequeñas por las dificultades de alimentación y manejo de ese tipo de muestras en una planta piloto como la empleada en este estudio y la necesidad de garantizar una concentración suficiente de CO para que la sonda obtenga una medida fiable y representativa de la evolución de la conversión con el tiempo.

### 6.3. Modelado cinético

La mayoría de los modelos propuestos en la bibliografía para la combustión de biomasa se centran en partículas grandes, que presentan notables limitaciones para el transporte de materia y energía y que condicionan la cinética global del proceso. En estos modelos se hace especial hincapié en la descripción rigurosa de los fenómenos de transporte, y no suelen considerar la inclusión de parámetros de ajuste que se determinen por comparación entre los resultados experimentales y los calculados [248–252]. Para partículas pequeñas, la descripción de la cinética se basa generalmente en datos obtenidos en termobalanza, y son muy escasos los estudios realizados en equipos que simulen las condiciones de operación industriales.

Para abordar el modelado cinéticos de partículas pequeñas de biomasa se han empleado en la bibliografía dos planteamientos: (i) Modelos que describen la degradación de la biomasa como la suma de las reacciones a las que se ven sometidos los polímeros constituyentes de la misma (hemicelulosa, celulosa y lignina), y (ii) modelos que describen la combustión como la combinación de un proceso simultáneo de pérdida de volátiles y combustión del char.

Los primeros se basan en la evidencia experimental de que en ensayos dinámicos (con calentamiento constante) de pirólisis en termobalanza, la curva DTG muestra un pico en el que se intuyen tres picos solapados. Tal y como se ha demostrado en el Capítulo 3 de esta Memoria, estos picos se asocian con la degradación de la hemicelulosa, la celulosa y

---

[248] C. Di Blasi, Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 19 (1993) 71.

[249] M.G. Grønli, M.C. Melaaen, Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions, *Energy Fuels.* 14 (2000) 791.

[250] K.M. Bryden, M.J. Hagge, Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle, *Fuel.* 82 (2003) 1633.

[251] C. Di Blasi, Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1121.

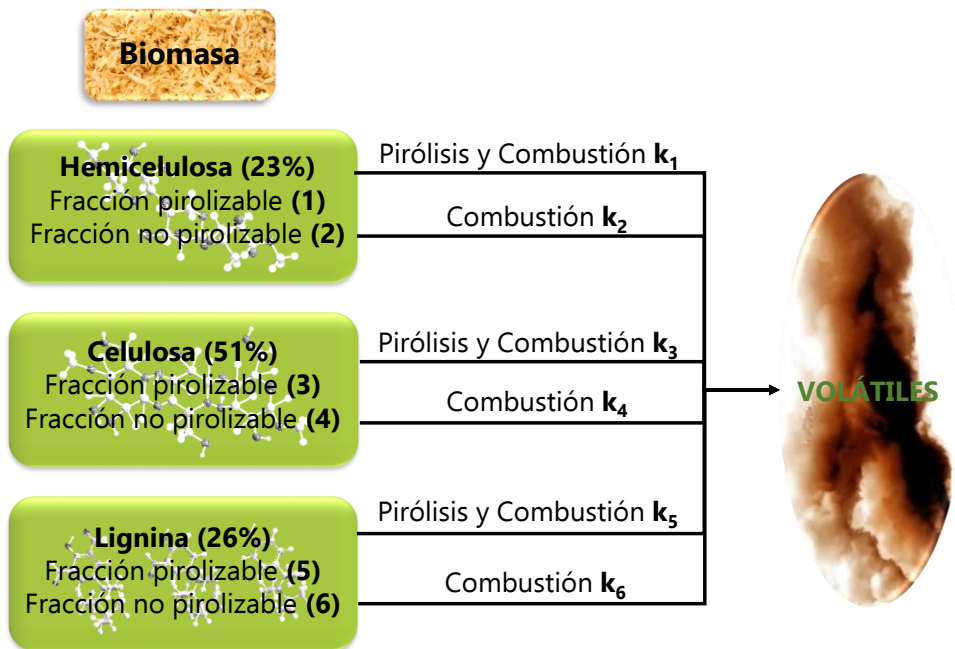
[252] .V. Babu, A.S. Chaurasia, Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1999.

la lignina respectivamente, y por deconvolución se puede determinar tanto el contenido de cada uno de los polímeros constituyentes como la constante preexponencial y la energía de activación correspondiente a la pirólisis de cada uno de ellos. Si se sustituye la atmósfera inerte por aire o mezclas gaseosas que contengan oxígeno, la DTG muestra claramente dos picos en lugar de uno, por lo que Amutio et al.<sup>[157]</sup> desarrollaron un modelo que considera para cada polímero dos etapas: (i) Pirólisis y oxidación heterogénea (asociadas al primer pico en la DTG); y (ii) combustión del char (segundo pico). Se proponen por tanto seis reacciones simultáneas que ocurren sobre dos tipos de reactantes: por un lado la parte pirolizable (y combustible) de cada polímero, que se ve sometida a pirólisis y oxidación heterogénea, y por otro lado la combustión de la fracción no pirolizable (Figura 6.6). Este modelo presenta la desventaja de que requiere el ajuste de 15 parámetros: 6 constantes preexponenciales, 6 energías de activación y el contenido de fracción pirolizable (o de la no pirolizable, ya que la otra se obtiene por diferencia) de cada uno de los polímeros constituyentes. Si bien se puede simplificar asumiendo que todo el char proviene de la lignina<sup>[162]</sup>, el número de parámetros de ajuste de la simplificación es de nueve: Constante preexponencial y energía de activación de cuatro reacciones (pirólisis y oxidación heterogénea de los tres polímeros más la combustión del char) y la fracción pirolizable de la lignina.

---

[157] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel*. 95 (2012) 305.

[162] W.H. Chen, P.C. Kuo, Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis, *Energy*. 36 (2011) 6451.



**Figura 6.6.** Esquema cinético basado en la pirólisis y combustión simultánea de los tres polímeros constituyentes de la biomasa.

La otra propuesta que se ha desarrollado en la bibliografía plantea considerar que la biomasa está constituida básicamente por volátiles y char, lo que es consecuente con la definición del análisis inmediato y con el comportamiento de la biomasa en condiciones de pirólisis y de combustión. Efectivamente estos modelos se basan en la evidencia de que al someter la biomasa a temperaturas elevadas se produce una repentina liberación de volátiles. Si la atmósfera es inerte (pirólisis), la partícula queda liberada de los volátiles y por tanto solo contiene el char y las cenizas, mientras que si la atmósfera es oxidante y la temperatura suficiente los volátiles arden en forma de llama y el char se quema más lentamente en forma de ascua o partícula incandescente. Ballester y Jiménez<sup>[253]</sup> aplicaron con éxito este modelo en la combustión de carbón pulverizado y posteriormente Jiménez et al.<sup>[254]</sup> hicieron lo mismo con la combustión de

[253] J. Ballester, S. Jiménez, Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests, *Combust. Flame*. 142 (2005) 210.

[254] S. Jiménez, P. Remacha, J.C. Ballesteros, A. Giménez, J. Ballester, Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions, *Combust. Flame*. 152 (2008) 588.

biomasa pulverizada en un reactor de arrastre (entrained flow reactor).

Según este modelo la cantidad de volátiles en la partícula se reduce con el tiempo siguiendo una cinética de primer orden:

$$\frac{dW_v}{dt} = -k_v W_v \quad (6.6)$$

donde  $W_v$  representa la masa de volátiles remanente en la partícula.

Para la oxidación heterogénea del char los autores proponen una cinética proporcional a la superficie de la partícula y a la presión parcial de oxígeno en la superficie de la partícula. Asumiendo que la partícula se aproxima a una esfera:

$$\frac{dW_c}{dt} = -k_s N \pi d_p^2 p_{O_2,s}^n \quad (6.7)$$

siendo  $W_c$  la masa de char sin quemar,  $p_{O_2,s}$  la presión parcial de oxígeno en la superficie y  $N$  el número de partículas por kg de biomasa:

$$N = \frac{1}{1/6 \pi d_{p,o}^3 \rho_{p,o}} \quad (6.8)$$

$d_{p,o}$  es el diámetro de partícula inicial y  $\rho_{p,o}$  la densidad inicial de la partícula.

Para determinar la presión parcial de oxígeno en la superficie de la partícula, Ballester y Jiménez<sup>[253]</sup> suponen que en la superficie sólo se produce CO (con una relación estequiométrica en masa de  $0.75 \text{ kg CO kg}^{-1} \text{ O}_2$ ), que el CO no impide la difusión del oxígeno desde la corriente de gas hasta la superficie de la partícula y que la difusión de ambos ocurre en condiciones de contradifusión equimolecular.

Si bien este planteamiento es notablemente riguroso en la descripción de los fenómenos de transporte involucrados en la combustión

---

[253] J. Ballester, S. Jiménez, Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests, *Combust. Flame.* 142 (2005) 210.

de biomasa, su cálculo complica el planteamiento y la resolución del modelo, y se ha probado que la implementación adicional del balance de calor da lugar a errores considerables en la estimación de la temperatura de la partícula cuando la conversión se aproxima a 1.

Por esta razón se ha optado por simplificar el modelo original de Jiménez et al.<sup>[254]</sup> proponiendo para la oxidación heterogénea del char una cinética de primer orden con respecto a la masa de char sin quemar y proporcional a la presión parcial de oxígeno en la corriente de gas ( $p_{O_2,g}$ ):

$$\frac{dW_C}{dt} = -k_s W_C p_{O_2,g} \quad (6.9)$$

Para el desarrollo del modelo a partir de estas dos expresiones fundamentales (ec. (6.6) y (6.9)), hay que tener en cuenta que en este planteamiento se considera la composición correspondiente al análisis inmediato de la biomasa como análisis constitutivo. Es decir:

$$W_o = W_{o,H} + W_{o,V} + W_{o,C} + W_{o,A} \quad (6.10)$$

donde  $W_o$  es la masa inicial de biomasa y  $W_{o,H}$ ,  $W_{o,V}$ ,  $W_{o,C}$  y  $W_{o,A}$  la masa inicial de cada uno de los constituyentes (humedad, volátiles, char y cenizas, respectivamente).

Asumiendo que el secado de la biomasa es prácticamente repentino, ya que las partículas son pequeñas y por el nivel térmico de la cámara de combustión la humedad se pierde durante la caída de la partícula desde el punto de alimentación hasta el lecho, para un tiempo  $t$  la masa de biomasa remanente en el lecho ( $W$ ) será la suma de la masa de volátiles, char y cenizas:

$$W = W_V + W_C + W_A \quad (6.11)$$

Aceptando que la masa de cenizas permanece constante (lo que es

---

[254] S. Jiménez, P. Remacha, J.C. Ballesteros, A. Giménez, J. Ballester, Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions, *Combust. Flame*. 152 (2008) 588.



asumible en las condiciones de este estudio):

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW_V}{dt} + \frac{dW_C}{dt} \quad (6.12)$$

y además  $W_\infty = W_{o,A}$ .

A partir de estas expresiones anteriores y partiendo de la misma definición de la conversión empleada en el Capítulo 3:

$$X = \frac{W_o - W}{W_o - W_\infty} \quad (6.13)$$

se puede definir la conversión de los volátiles ( $X_V$ ) y del char ( $X_C$ ) mediante:

$$X_V = \frac{W_{oV} - W_V}{W_{oV}} \quad (6.14)$$

$$X_C = \frac{W_{oC} - W_C}{W_{oC}} \quad (6.15)$$

Combinando las ecuaciones (6.6), (6.9), (6.14) y (6.15) se pueden redefinir los balances de materia en estado no estacionario de los volátiles y el char para expresarlos en términos de conversión:

$$\frac{dX_V}{dt} = k_V(1 - X_V) \quad (6.16)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_C(1 - X_C)p_{O_2,g} \quad (6.17)$$

Por otro lado combinando las ecuaciones (6.13), (6.14) y (6.15) se obtiene la relación entre la conversión de la biomasa y la conversión de los volátiles y el char, así como la relación entre los términos diferenciales:

$$X = \left( \frac{W_{oV}}{W_{oV} + W_{oC}} \right) X_V + \left( \frac{W_{oC}}{W_{oV} + W_{oC}} \right) X_C \quad (6.18)$$

$$\frac{dX}{dt} = \left( \frac{W_{oV}}{W_{oV} + W_{oC}} \right) \frac{dX_V}{dt} + \left( \frac{W_{oC}}{W_{oV} + W_{oC}} \right) \frac{dX_C}{dt} \quad (6.19)$$

Para completar el modelo, Ballester y Jiménez<sup>[253]</sup> proponen realizar el balance de calor a la partícula de biomasa para poder estimar la temperatura y así corregir el efecto en la cinética del sobrecalentamiento local debido a la combustión del char. Este deberá incluir el término correspondiente a la entalpía de devolatilización ( $H_V$ ), el del calor generado en la combustión de char ( $H_C$ ), la transferencia de calor de la partícula al gas por convección y radiación y el calor necesario para incrementar la temperatura de la partícula:

$$\rho_p \frac{1}{3} d_p^3 C_p \frac{dT_p}{dt} = -\frac{1}{N} \frac{dW_V}{dt} H_V + \frac{1}{N} \frac{dW_C}{dt} H_C - \pi d_p N u \lambda_g (T_p - T_g) - \pi d_p^2 \varepsilon \sigma (T_p^4 - T_g^4) \quad (6.20)$$

que expresado en términos de conversión:

$$\frac{C_p W}{W_o N} \frac{dT_p}{dt} = -\frac{W_{oV}}{NW_o} H_V \frac{dX_V}{dt} + \frac{W_{oC}}{NW_o} H_C \frac{dX_C}{dt} - \pi d_p N u \lambda_g (T_p - T_g) - \pi d_p^2 \varepsilon \sigma (T_p^4 - T_g^4) \quad (6.21)$$

$d_p$  y  $\rho_p$  son el diámetro y la densidad de partícula a un tiempo  $t$ . Para describir su evolución con el tiempo se emplean las expresiones propuestas por Smith<sup>[255,256]</sup>:

$$d_p = d_{p,o} (1 - X)^\alpha \quad (6.22)$$

$$d_p = d_{p,o} (1 - X)^\beta \quad (6.23)$$

En un estudio previo realizado en termobalanza se ha comprobado que para este tipo de biomásas y en este intervalo de temperaturas se puede tomar  $\alpha = 1$ . El uso de la ec. (6.23) no ha sido necesario, ya que se ha evitado al redefinir el balance de calor en términos de conversión.

Para la resolución del balance de calor se han tomado los siguientes

---

[253] J. Ballester, S. Jiménez, Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests, *Combust. Flame.* 142 (2005) 210.

valores:  $C_p$  ( $J\ mol^{-1}K^{-1}$ ) =  $1500 + T_p$  [257],  $H_v$  ( $J\ kg^{-1}$ ) =  $0.21 \cdot 10^6$  [258],  $H_c$  ( $J\ kg^{-1}$ ) =  $35 \cdot 10^6$  [258],  $Nu = 2$  [259],  $\lambda_g$  ( $J\ s^{-1}\ m^{-1}K^{-1}$ ) =  $0.024$  [260],  $\epsilon = 0.85$  [257].

Por otro lado las constantes cinéticas se expresan mediante la ecuación de Arrhenius reparametrizada:

$$k_i = k_{i,ref} \exp\left[\frac{-E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (6.24)$$

siendo  $k_{i,ref}$  la constante cinética a la temperatura de referencia,  $T_{ref}$  ( $500\ ^\circ C$ ).

La resolución conjunta de las ecuaciones (6.16), (6.17) y (6.21) junto con la ecuación (6.19) permite determinar la evolución con el tiempo de la conversión de la biomasa en el interior de la cámara de combustión. Sin embargo dado que las medidas experimentales se tomaron en la caja de sondas, hay que aplicar el modelo de dispersión para simular el desplazamiento del gas desde el punto de generación hasta el punto de medida.

Para ello hay que determinar el caudal a la salida de la cámara de combustión, que será la suma del caudal de aire suministrado ( $Q_o$ ) a la temperatura de la cámara ( $T_g$ ) más los caudales de gas de los dos componentes principales de la reacción ( $H_2O$  y  $CO_2$ ) generados por la combustión de la biomasa:

$$Q_r = Q_o \frac{T_g}{T_{amb}} + \sum_{i=1}^n W_o RT_g \frac{dX}{dt} \left( \frac{E_{m,i}}{M_i P} \right) \quad (6.25)$$

donde  $E_{m,i}$  es la relación estequiométrica en masa del producto  $i$ ,  $M_i$  su masa molecular y  $n$  el número de productos de la reacción (2).

---

[257] A. Bharadwaj, L.L. Baxter, A.L. Robinson, Effects of intraparticle heat and mass transfer on biomass devolatilization: experimental results and model predictions, *Energy Fuels*. 18 (2004) 1021.

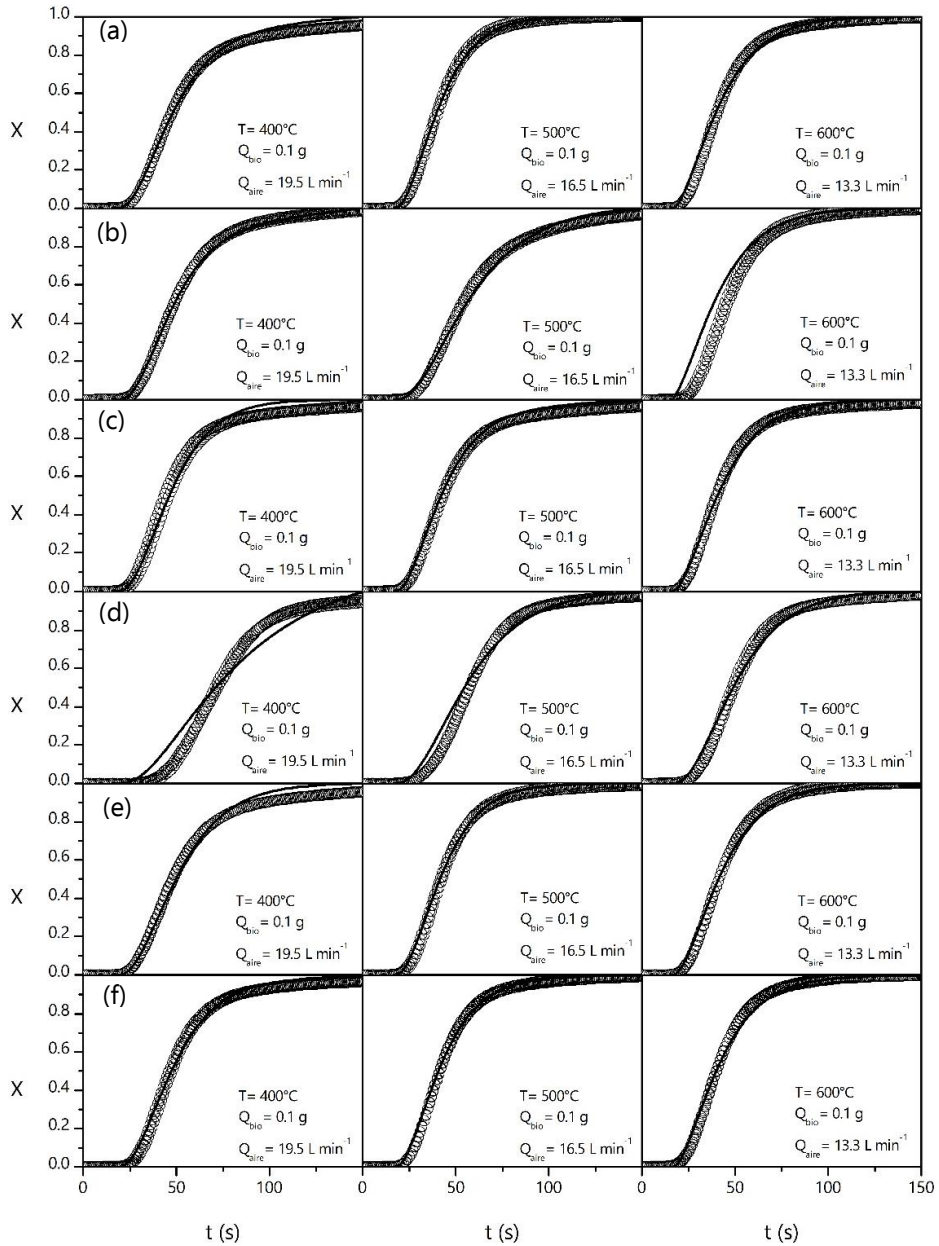
[258] J. Porteiro, J.L. Míguez, E. Granada, J.C. Moran, Mathematical modelling of the combustion of a single wood particle, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 169.

[259] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 6th ed., Wiley John and Sons, 2006.

[260] R. Perry, *Perry's chemical engineers' handbook*, 6th ed., McGraw Hill, 1997.

Aplicando sobre el caudal de gas  $Q_r$  el modelo de dispersión con los valores de  $f$  y  $V_1/V_2$  mostrados en la Tabla 6.1 y Tabla 6.2 se obtiene la evolución de la conversión con el tiempo. El ajuste del modelo consistirá entonces en determinar los valores de la constante a la temperatura de referencia y la energía de activación de las dos reacciones (devolatilización y combustión de char) que mejor ajuste ofrecen entre los resultados experimentales y los calculados por el modelo completo (cinética y dispersión). Para ello, siguiendo el mismo procedimiento empleado en otros Capítulos de esta Tesis, se ha definido la función objetivo error como la diferencia al cuadrado entre los valores experimentales y los calculados entre el número de puntos experimentales y se ha diseñado un algoritmo específico escrito en Scilab que emplea la subrutina *fminsearch* para la optimización y la subrutina *ode* para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Tal y como se puede comprobar en la Figura 6.7, los ajustes logrados con este modelo son notablemente buenos, especialmente a las temperaturas de 500 y 600 °C.



**Figura 6.7.** Evolución de la conversión con el tiempo en la combustión de seis tipos de biomasa. Puntos: Valores experimentales. Líneas: Valores calculados por el modelo. (a) algas; (b) arroz; (c) miscanthus; (d) hueso de aceituna; (e) rumex; (f) serrín.

La desviación observada a 400 °C en todas las biomásas es atribuida a que el nivel térmico no es suficiente para garantizar una correcta operación. De hecho en los experimentos realizados a esta temperatura se observó un comportamiento diferente, con retrasos en la aparición de la llama. Igualmente en los ensayos previos en termobalanza en condiciones de combustión, pirólisis oxidativa y pirólisis también se observó un comportamiento anómalo, ya que la pirólisis ocurre a mayor velocidad en ausencia de oxígeno que cuando este reactante está presente. De hecho esta temperatura está por debajo del límite establecido por Di Blasi<sup>[251]</sup> en un estudio termodinámico riguroso, en el que establecía un valor mínimo de 417 °C para la pirólisis, que es la etapa previa en todos los procesos de valorización termoquímica. A las dos temperaturas superiores, los ajustes conseguidos para serrín, rumex, miscanthus y algas son notablemente buenos, y los de cáscara de arroz y hueso de aceituna son suficientemente buenos.

En la Tabla 6.3 se muestra el valor de la constante preexponencial y la energía de activación correspondiente a las dos reacciones (devolatilización y combustión de char) para las seis biomásas ensayadas, así como el valor obtenido para la función objetivo error. Estos resultados no pueden compararse con la bibliografía, ya que como se ha dicho al comienzo de este Apartado, la mayoría de los estudios cinéticos de combustión de partículas pequeñas de biomasa se han realizado en termobalanza y con base a un esquema que contempla la pirólisis y combustión por separado de cada uno de los polímeros. En el trabajo más próximo al estudio realizado en esta Tesis, Jiménez et al.<sup>[254]</sup> trabajando en un reactor de arrastre y con partículas de aprox. 0.5 mm de una variedad de cardo (*Cynara cardunculus*) obtuvieron para la reacción de devolatilización unos valores de  $\ln k_0 = 3.85 \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La constante preexponencial es muy similar a los valores obtenidos en este estudio (salvo para la cáscara de arroz) y la energía de activación

---

[254] S. Jiménez, P. Remacha, J.C. Ballesteros, A. Giménez, J. Ballester, Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions, Combust. Flame. 152 (2008) 588.

ligeramente inferior pero del orden de los valores obtenidos en este estudio. Los valores obtenidos por estos autores para la combustión de char ( $\ln k_0 = -0.78 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $E_a = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) no son comparables a los de este estudio, porque al haber desarrollado el modelo con base a la superficie de la partícula, las unidades cambian y los resultados no son comparables.

**Tabla 6.3.** Valores de la constante preexponencial y la energía de activación correspondientes a las reacciones de devolatilización y combustión del char para las seis biomásas ensayadas.

	Devolatilización		Combustión char		FOE
	$\ln k_0$	$E_a$	$\ln k_0$	$E_a$	
	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	( $\text{s Pa}^{-1}$ )	( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	
Algas	2.59	28.1	6.29	116.8	$4.53 \cdot 10^{-4}$
Cáscara de arroz	31.75	225.2	-12.37	$2.91 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$
Hueso de aceituna	2.87	38.5	-7.09	38.5	$2.22 \cdot 10^{-3}$
Miscanthus	2.32	26.8	113.4	821.1	$8.85 \cdot 10^{-4}$
Rumex	3.38	34.3	-1.06	77.4	$6.53 \cdot 10^{-4}$
Serrín de pino	3.88	35.6	3.58	106.6	$4.90 \cdot 10^{-4}$

Se concluye que si bien el modelo propuesto presenta algunas simplificaciones con respecto al modelo más riguroso propuesto por Jiménez et al.<sup>[254]</sup>, éstas no afectan a su capacidad para predecir el comportamiento de la biomasa en la cámara de combustión. Además estas simplificaciones permiten reducir el número de parámetros de ajuste, especialmente frente a los modelos basados en la degradación de cada uno de los polímeros constituyentes.

[254] S. Jiménez, P. Remacha, J.C. Ballesteros, A. Giménez, J. Ballester, Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions, Combust. Flame. 152 (2008) 588.

## 6.4. Mapas de operación

El mapa de operación del combustor se ha definido como la combinación de caudales de sólido y de aire que dan lugar a una combustión estable y sostenida, y se emplea para establecer los niveles térmicos alcanzados con cada biomasa en distintos puntos de la cámara de combustión. Esta información es esencial para establecer las condiciones de operación adecuadas para adaptarse rápidamente a variaciones de la demanda térmica de la caldera, y por tanto sirven para garantizar la flexibilidad de la instalación. Adicionalmente la información aquí recopilada es clave para abordar el ensamblado de todos los avances logrados en esta Tesis y encarar el modelado riguroso de la combustión de biomasa en spouted bed cónico en el futuro, ya que el modelo, teniendo en cuenta las propiedades de la biomasa, tanto fisicoquímicas como fluidodinámicas y su comportamiento cinético debería ser capaz de prever el comportamiento de la cámara y determinar con precisión la potencia térmica recuperable para cada combinación de las condiciones de operación.

Estos experimentos se hacen con alimentación continua y en las condiciones de operación habituales en el funcionamiento de la planta como caldera de biomasa, es decir con una pequeña cantidad de arena como coadyuvante (30 g,  $H_0 = 3$  cm) para estabilizar el lecho, la entrada de gas a 400 °C (el aire debe precalentarse) y sin calentamiento lateral. La cámara está aislada térmicamente y los sistemas de limpieza y enfriamiento del gas (ciclón, filtro y refrigerante) se mantienen en línea, mientras que la caja de sondas es aislada para evitar el deterioro de las mismas. En los experimentos realizados en este Trabajo se han empleado tres tipos de biomasa (cáscara de arroz, hueso de aceituna y serrín de pino) y se han registrado cuatro temperaturas en el interior de la cámara mediante el termopar multipunto y una medida más de la temperatura de los gases en la tubería de salida (también aislada hasta el refrigerante).

A la hora de establecer las condiciones óptimas para cada biomasa hay que tener en cuenta ciertas limitaciones: (i) En primer lugar



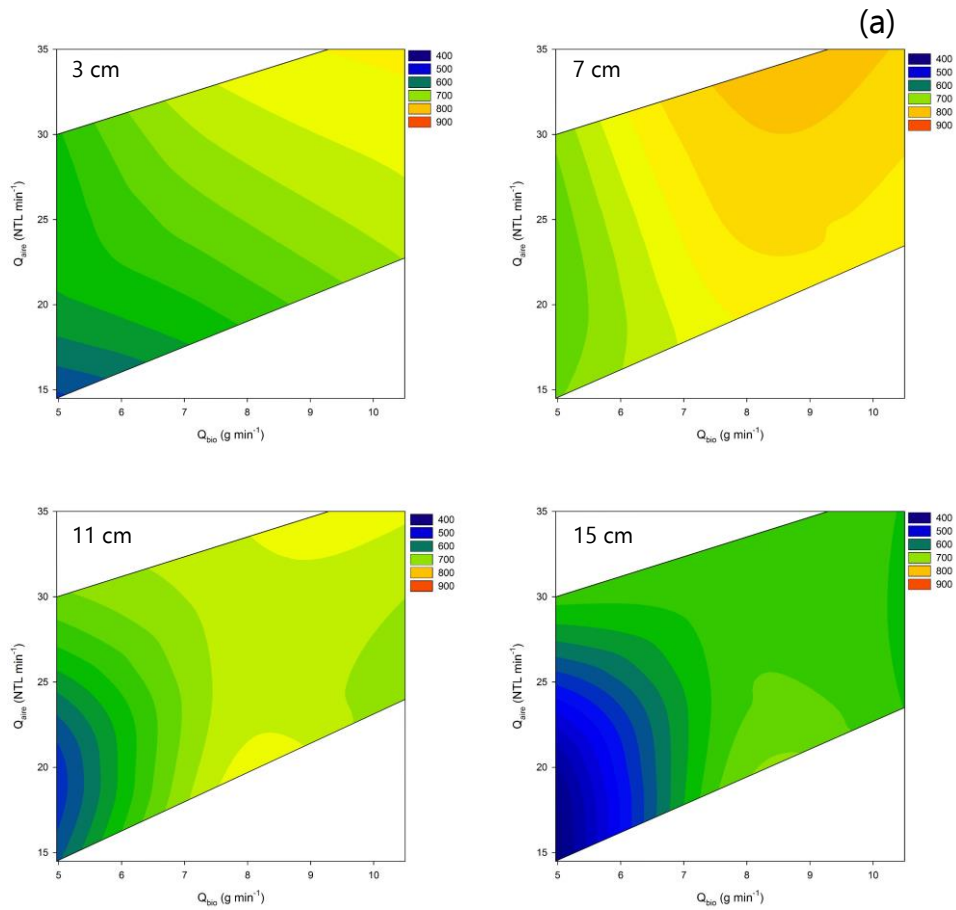
operacionales, debidas a la capacidad del alimentador y de los controladores de flujo, (ii) estequiométricas, inherentes a la reacción de combustión, y que dependerán del análisis elemental de cada biomasa, (iii) energéticas, ya que el caudal de alimentación de sólido debe aportar la cantidad necesaria de biomasa para suministrar la energía suficiente para que la combustión de las partículas al acceder a la cámara de combustión sea espontánea e ininterrumpida, y (iv) fluidodinámicas, ya que el caudal de gas medido en condiciones normales de presión y temperatura debe ser suficiente para mover el lecho y garantizar el régimen estable de spouting en las condiciones de la cámara de combustión. Se debe tener en cuenta que la temperatura afecta a la velocidad mínima de spouting no solo en la variación del volumen, sino también en la modificación de las propiedades del gas que afectan a su capacidad para transferir cantidad de movimiento a las partículas del lecho, fundamentalmente la viscosidad<sup>[204]</sup>. Además para la cáscara de arroz el elevado contenido de cenizas obliga a tener en cuenta la acumulación de éstas en el lecho para establecer el límite fluidodinámico. Con base a estos criterios, los límites de operación establecidos para cada biomasa son distintos.

En la Figura 6.8 se muestran los mapas de operación correspondientes a las tres biomásas ensayadas, establecidos a partir de las temperaturas registradas por el termopar multipunto en cuatro posiciones axiales del lecho (3, 7, 11 y 15 cm, respectivamente).

Las gráficas de la Figura 6.8 permiten estudiar el comportamiento de cada biomasa y analizar los perfiles axiales de temperatura. Se observan notables diferencias en la combustión de estos tres materiales, que se han escogido precisamente por sus diferencias en el análisis inmediato y energético (sobre todo en lo relativo al contenido de cenizas y la potencia calorífica) y en el comportamiento fluidodinámico (densidad, diámetro de partícula y esfericidad).

---

[204] M. Olazar, G. López, H. Altzibar, R. Aguado, J. Bilbao, Minimum spouting velocity under vacuum and high temperature in conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 541.



**Figura 6.8.** Mapas de operación establecidos a partir de las medidas de temperatura a 3, 7, 11 y 15 cm de altura desde la entrada de gas para los tres materiales ensayados: (a) Cáscara de arroz, (b) hueso de aceituna y (c) serrín de pino.

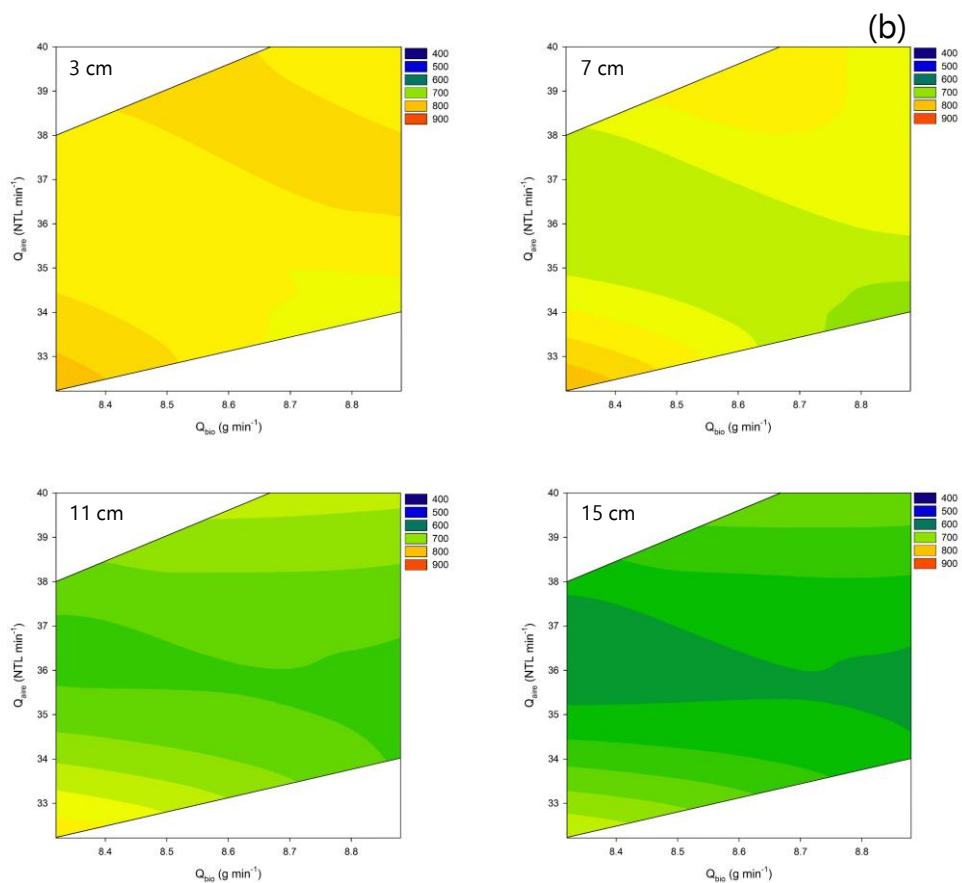
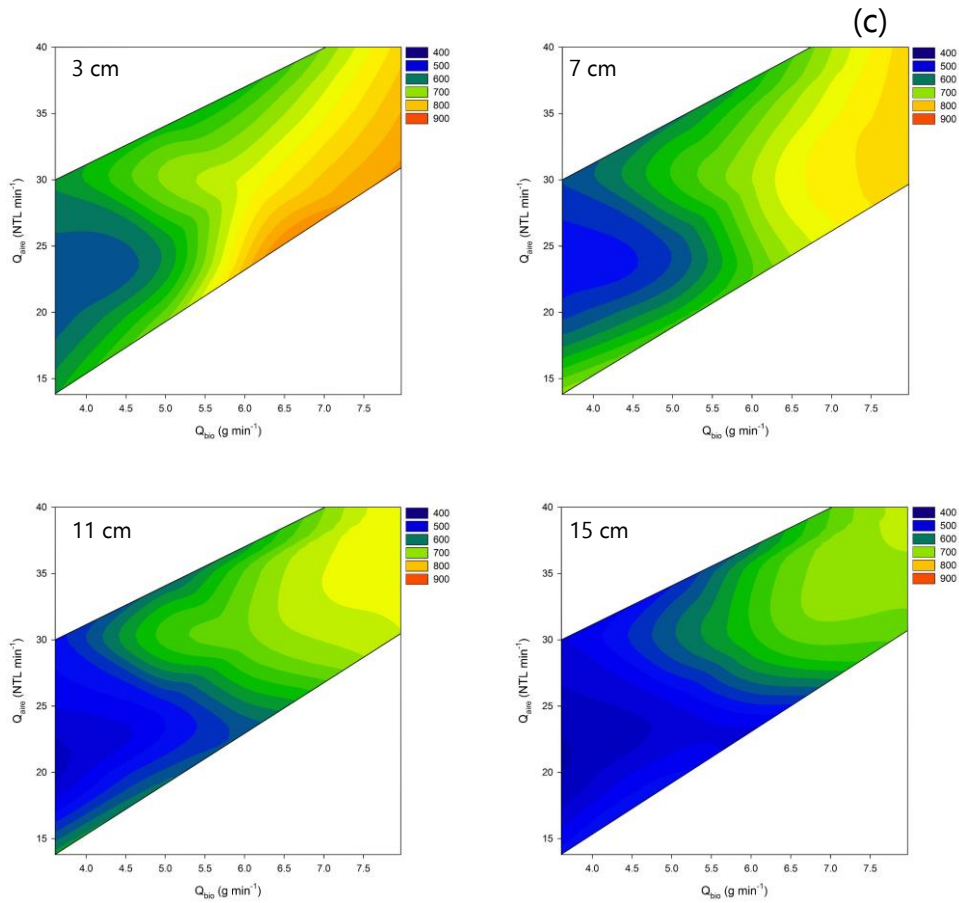


Figura 6.8. Continuación.



**Figura 6.8.** Continuación.

Trabajando con cáscara de arroz la máxima temperatura se obtiene en el segundo punto de medida, situado a 7 cm de la entrada de gas (Figura 6.8a). Esto se debe a que las partículas de este tipo de biomasa tienen un tamaño de partícula grande (1.48 mm), una densidad de lecho baja ( $127 \text{ kg m}^{-3}$ ) y sobre todo una esfericidad extremadamente pequeña (0.20). Estas propiedades hacen que las partículas formen una fuente más alta y abundante que los otros dos materiales, comportamiento que también se ha comprobado en los ensayos fluidodinámicos en frío, desplazando el punto caliente de combustión a la parte superior por encima del lecho,

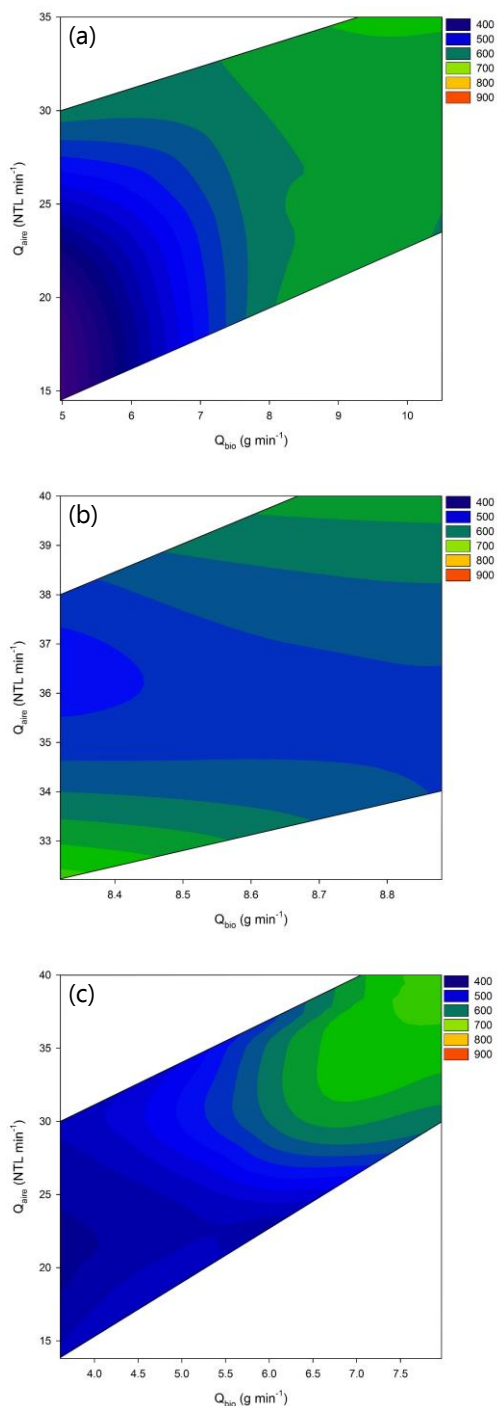
donde se alcanzan valores cercanos a los 800 °C. Además en general se observa que para un caudal de biomasa dado, la temperatura aumenta al aumentar el caudal de aire, probablemente debido a una mejor combustión del char remanente en las partículas, en las que además están presentes cantidades importantes de cenizas. Este resultado está en consonancia con lo observado en el estudio cinético, ya que tal y como se observa en la Tabla 6.3, los parámetros cinéticos de este material son notablemente diferentes a los de los otros dos materiales ensayados, siendo la constante preexponencial de la reacción de devolatilización muy superior (el logaritmo natural es 10 veces mayor aproximadamente), pero sin embargo la de la reacción de combustión de char es notablemente inferior ( $\ln k_0 = -12.37 \text{ s}^{-1}$  para el arroz frente a  $3.58 \text{ s}^{-1}$  para el serrín).

En el caso del hueso de aceituna (Figura 6.8b), con un tamaño de partícula aún mayor (2.33 mm), una densidad de lecho muy superior a la de la mayoría de los materiales ensayados y una esfericidad de 0.73, se observa que las partículas se queman preferentemente en la zona anular, es decir, en el propio lecho, y por tanto el punto más caliente se obtiene en la medida más baja registrada. Sin embargo es destacable que este material, debido probablemente a que es el que tiene un mayor PCS ( $20.36 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), es el que menores perfiles axiales de temperatura ofrece en el lecho, con variaciones cercanas a los 150 °C al pasar de la medida más baja (3 cm) a la más alta (15 cm). Se aprecia una ligera disminución de la temperatura en las combinaciones intermedias de caudal de gas y sólido ensayados, que se acrecienta al ascender por la cámara, aunque en general estas variaciones son menores que las observadas en los perfiles axiales y que las medidas en otras biomazas con los cambios de los dos parámetros de operación (caudal de aire y de sólido).

El serrín de pino (Figura 6.8c), con unas propiedades intermedias a las de los otros dos materiales (baja densidad de lecho,  $189 \text{ kg m}^{-3}$ , esfericidad intermedia, 0.50, y un diámetro de partícula menor que los otros dos, 0.76 mm) presenta también un comportamiento intermedio al observado en los otros materiales. A pesar de que su PCS es inferior a la

del hueso de aceituna ( $18.84 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), es el material con el que se alcanzan las mayores temperaturas (cercas a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La zona más caliente es el propio lecho, lo que indica que se quema preferentemente en la zona anular, y además en las zonas más bajas de la cámara de combustión el aumento del caudal de gas para trabajar en condiciones notablemente sobreestequiométricas no aporta mejoras, sino que al contrario, provoca un efecto de dilución que enfría ligeramente el lecho. Esta tendencia se invierte en parte en las zonas altas de la cámara de combustión, donde el aumento del caudal de aire para un caudal de sólido favorece un aumento de la temperatura, aunque si se sigue aumentando el aporte de gas se aprecia nuevamente el efecto de dilución. Así se observa claramente una zona de combustión óptima en valores cercanos al 30% de exceso de aire. Por otro lado, en este material es donde se observan los mayores gradientes axiales de temperatura, aunque no superan los  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  en ningún caso. También se aprecia que es el material que mayor versatilidad ofrece en la operación, ya que las combinaciones de caudal de gas y de sólido ensayadas permiten variar la temperatura en el lecho en más de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De forma similar en la Figura 6.9 se muestran los mapas de operación obtenidos a partir de las temperaturas registradas por el termopar ubicado en el tubo de salida de los gases de combustión. Si las medidas tomadas en el interior de la cámara permitirán, junto con el estudio de la transferencia de calor, abordar en el futuro con criterios razonables la mejor ubicación de los dispositivos de recuperación de calor en el interior de la cámara (para lo que se pueden aprovechar los prometedores resultados que está obteniendo el grupo de investigación con el confinador de la fuente, un dispositivo interno que estabiliza el lecho y evita el arrastre de finos), los resultados mostrados en la Figura 6.9 sirven para estimar la entalpía de la corriente de salida, lo que resulta interesante para definir el rendimiento térmico (y energético) de la planta y para estudiar el aprovechamiento del calor sensible de los efluentes.



**Figura 6.9.** Mapas de operación obtenidos a partir de la temperatura de los gases de salida para los tres materiales ensayados: (a) Cáscara de arroz, (b) hueso de aceituna y (c) serrín de pino.

En la Figura 6.9 se observa que si bien la sección cilíndrica de la cámara de combustión favorece la homogeneización de la temperatura, reduciendo las diferencias en las diferentes combinaciones de los caudales de gas y de sólido, el comportamiento de cada biomasa y sus propiedades siguen teniendo un impacto notable en la entalpía de los gases de combustión. Efectivamente se confirman todas las tendencias apuntadas al comentar los resultados de la Figura 6.8. Así la combustión de cáscara de arroz (Figura 6.8a) se ve favorecida cuando se trabaja con caudales de aire muy por encima del límite estequiométrico, especialmente en los caudales de sólido más bajos ensayados, mientras que para el hueso de aceituna (Figura 6.8b), la disminución en la temperatura en las condiciones intermedias de caudal de combustible y comburente se confirma e incluso se potencia. El serrín de pino (Figura 6.8c) es el material con mayor versatilidad, ya que consigue variaciones de hasta casi 300 °C, entre 400 °C con el caudal de sólido más bajo ensayado y en condiciones cercanas a las estequiométricas y casi 700 °C en los valores más altos de caudal de sólido y condiciones claramente sobreestequiométricas, coincidiendo con la zona de combustión óptima para caudales elevados de biomasa.

Los resultados obtenidos en este Apartado confirman la viabilidad y el interés de la tecnología de spouted bed cónico para la combustión de biomasa. El diseño sencillo y escalable y el buen comportamiento para el manejo de sólidos granulares abren un futuro prometedor para la rápida implantación de esta tecnología tanto en el diseño de calderas domésticas como en el de instalaciones más grandes con fines industriales.





## **7. RESUMEN Y CONCLUSIONES**



## **7. RESUMEN Y CONCLUSIONES**

### **7.1. Resumen**

En aras del desarrollo de un modelo riguroso para la combustión de biomasa vegetal en lecho en surtidor, en este Trabajo se ha avanzado en cuatro pilares fundamentales cuya implementación en el futuro permitirá desarrollar una herramienta que simule el comportamiento en la cámara de combustión de distintas formas de biomasa vegetal. Esta herramienta facilitará la labor de diseño de futuras plantas y permitirá evaluar y adaptar el funcionamiento de las mismas a cada alimentación, lo que se espera sea una contribución definitiva para la transferencia de la tecnología a la industria y para su comercialización.

Uno de los aspectos en los que se ha trabajado es la propuesta de una metodología que combina el análisis termogravimétrico, la deconvolución de la señal DTG y la utilización de correlaciones empíricas para la caracterización rápida de la biomasa como combustible. Esta metodología, que se podrá integrar en el futuro modelo riguroso, permite determinar con rapidez y precisión parámetros fundamentales para la selección de las variables de operación, como la humedad, materia volátil, carbono fijo, cenizas, PCS, contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno y parámetros cinéticos de descomposición térmica de la biomasa, que actualmente se obtienen mediante el empleo de equipos específicos, mucho más sofisticados y costosos. Para el estudio se han empleado doce tipos de biomasa vegetal lignocelulósica. Los resultados obtenidos con la metodología propuesta se han comparado con otros publicados en la bibliografía, demostrando la capacidad y versatilidad de la propuesta.

Por otro lado también se ha realizado un amplio estudio fluidodinámico encaminado a establecer las correlaciones fluidodinámicas que permitan predecir la velocidad mínima de spouting de lechos conformados por partículas de baja densidad y esfericidad, tanto para lechos convencionales como para aquellos dotados de tubos internos. Se

ha trabajado con cinco tipos de biomasa y numerosas combinaciones de los parámetros geométricos, desarrollando una metodología de trabajo que establece dos estrategias de ajuste y una validación en términos estadísticos de la necesidad de reajustar cada uno de los parámetros de la correlación original. De esta manera se han propuesto nuevas correlaciones para los sistemas estudiados basadas en las ya existentes pero que ofrecen un ajuste mejorado con base a la modificación del menor número posible de coeficientes, y que incorporan la esfericidad para los sistemas en los que ésta resulta significativa.

Adicionalmente en el estudio fluidodinámico se ha esclarecido la influencia del uso de los tubos internos en la circulación del sólido mediante el análisis de los tiempos de ciclo, que siguen una distribución pseudo exponencial con los dos tipos de tubos ensayados (sólidos y abiertos). Se ha observado que la distribución varía notablemente con el tipo de tubo y con el ángulo del contactor, especialmente en el intervalo entre 36 y 45°. En general los tiempos de ciclo son entre dos y tres veces más largos cuando se emplean tubos sólidos. También se ha comprobado que los dispositivos internos abiertos favorecen la estabilidad y garantizan una elevada turbulencia en lechos de partículas finas e irregulares, que alcanzan gracias al uso del tubo interno un comportamiento similar al de los lechos estables formados por partículas grandes, que no requieren del uso de tubo interior.

Otro de los pilares en los que se han focalizado los esfuerzos en este Trabajo es en la medida de la transferencia de calor en el interior del lecho y de éste a la pared, ya que esta información es fundamental para la ubicación de los sistemas de recuperación de energía y para la implementación del balance de calor de la planta. Se ha analizado el efecto de la velocidad superficial del gas, la composición del lecho y de otros parámetros de operación, observando que el coeficiente de convección aumenta ligeramente al aumentar la velocidad del gas, que aumenta de la pared a la fuente y que aumenta notablemente de la base a la superficie del lecho. Los valores medidos además se han ajustado con éxito a una

correlación empírica, que puede ser empleada para determinar el coeficiente de transferencia de calor en una posición dada.

Por último en esta Tesis se ha desarrollado un trabajo exhaustivo para determinar los parámetros cinéticos de la combustión en spouted bed de seis tipos de biomasa, lo que ha requerido del desarrollo de un modelo que contempla además de la devolatilización de la biomasa y la combustión del char, la dispersión de los gases desde el punto de generación hasta el punto de medida con el sistema de análisis disponible en la planta piloto. El modelo desarrollado se ha ajustado con resultados experimentales obtenidos en una planta piloto disponible, y permite una buena predicción del avance de la reacción, por lo que constituye una herramienta fiable y precisa para ser integrada en el futuro modelo riguroso de combustión en spouted bed cónico.

De forma complementaria a este estudio en la planta piloto se han establecido los mapas de operación mediante la medida de la temperatura en diversas posiciones del interior de la cámara y en la corriente de gases de salida. Los resultados obtenidos demuestran que las propiedades hidrodinámicas y energéticas de la biomasa condicionan notablemente su comportamiento y localizan el frente de combustión en el lecho o en la fuente.

## 7.2. Conclusiones

De los resultados de esta Tesis Doctoral se pueden extraer como más relevantes las siguientes conclusiones:

### ***Sobre la metodología de análisis rápido de la biomasa***

Se ha desarrollado una metodología para la caracterización rápida de la biomasa como combustible basada en el análisis termogravimétrico, la deconvolución de la señal DTG y el empleo de correlaciones empíricas. Esta metodología permite predecir con una notable precisión los resultados de los análisis habituales obtenidos empleando la normativa específica, la cual requiere equipos específicos y mucho más sofisticados y costosos.

El análisis TGA incluye una etapa de secado de 80 min, la pirólisis en atmósfera inerte a 700 °C y una etapa de combustión, y permite determinar el contenido de humedad así como el análisis inmediato. La deconvolución de la señal DTG obtenida permite establecer el contenido de cada uno de los polímeros naturales, así como los parámetros que describen la degradación térmica de la biomasa. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos en relación al contenido y parámetros cinéticos de la descomposición de los tres polímeros constituyentes.

Tras un estudio de regresión por mínimos cuadrados de diversas ecuaciones propuestas en la bibliografía se han obtenido correlaciones empíricas para la determinación precisa de PCS y análisis elemental (C, H y O), parámetros que condicionan el balance térmico de la combustión. Los coeficientes de estas correlaciones se muestran en la Tabla 3.4.

### ***Sobre la propuesta de correlaciones para la determinación de la velocidad mínima de spouting***

Con base a los resultados experimentales obtenidos en un extenso trabajo experimental en el que se han estudiado lechos convencionales y lechos con tubos internos (sólidos y con aberturas), se ha procedido a testar y reajustar las correlaciones bibliográficas para el cálculo de la velocidad

mínima de spouting, incluyendo además en el estudio la conveniencia de incorporar a las ecuaciones estudiadas la esfericidad, por ser un parámetro que varía notablemente de unas biomásas a otras.

Para el ajuste se ha desarrollado una nueva metodología basada en criterios estadísticos que emplea dos estrategias progresivas que validan la significación estadística del ajuste de cada uno de los parámetros. Esta nueva metodología ha demostrado que el procedimiento habitual empleado en la bibliografía consistente en ajustar simultáneamente todos los parámetros de las ecuaciones no está justificado, ya que para lechos convencionales ha sido suficiente el ajuste de dos parámetros (de los cuatro que tiene la correlación original) y para lechos con tubos internos (sólidos y abiertos) se han requerido tres y cuatro (de los siete y seis que tienen las correlaciones originales, respectivamente).

En la Tabla 4.5 se muestran los coeficientes correspondientes a las ecuaciones de mejor ajuste, siendo especialmente destacable que para los lechos con tubo interno la inclusión de la esfericidad de la partícula ha resultado significativa en el ajuste, y por tanto las correlaciones propuestas incorporan este parámetro.

### ***Sobre el análisis de los tiempos de ciclo***

Los resultados con base a experimentos realizados de acuerdo a un diseño experimental muestran que los tiempos de ciclo de las partículas dependen notablemente de la configuración del tubo interior y de la geometría del contactor.

La distribución de tiempos de ciclo para los tubos abiertos sigue una tendencia exponencial decreciente, mientras que la correspondiente a los tubos sólidos sigue una distribución gaussiana modificada exponencialmente.

Los tubos abiertos dan lugar a un mayor número de ciclos cortos que ocurren cerca de la superficie del lecho, y cuyos tiempos están entre los 0 y 5 s. También se han observado ciclos largos, con tiempos entre 5 y 20 s,

y se han registrado algunos ciclos de larga duración, con tiempos entre 20 y 40 s, que corresponden a partículas que descienden por la pared.

En el caso de los tubos sólidos, los ciclos cortos están en el rango entre 5 y 15 s, y corresponden a las partículas que descienden junto a la pared del draft-tube en la zona anular. Se aprecia otro grupo de partículas que describen ciclos más largos, entre 15 y 30 s, que descienden por el centro de la zona anular (entre la pared del tubo y la del contactor), y un tercer grupo de partículas que describen trayectorias más lentas junto a la pared del contactor, siendo el tiempo de ciclo característico entre 30 y 85 s.

El ángulo del contactor es uno de los parámetros geométricos que más afecta al tiempo de ciclo de las partículas en todos los sistemas estudiados, especialmente cuando su valor es superior a 36°. El diámetro de entrada también es un parámetro influyente, aunque su efecto es sensiblemente menor. Por otro lado, como era previsible, el grado de apertura de los tubos abiertos ha demostrado tener un efecto significativo.

### ***Sobre las medidas de transferencia de calor en spouted bed cónico-cilíndricos***

Se han llevado a cabo experimentos con arena, serrín y mezclas de ambos, trabajando con tres valores de la velocidad del gas equivalentes a 1.0, 1.1 y 1.2  $u_{ms}$ . Se ha observado que la transferencia de calor es notablemente superior en los lechos de arena, lo que se atribuye a su mayor densidad y mayor conductividad térmica.

Además se ha confirmado que el coeficiente de convección mejora ligeramente al aumentar la velocidad del gas, aumenta ligeramente de la pared a la interfase spout/zona anular y mejora notablemente al pasar de la base a la superficie del lecho. Los valores promedios medidos para serrín son de 203  $W m^{-2} K^{-1}$  y para la arena de 505  $W m^{-2} K^{-1}$ .

Por otro lado se ha observado que los valores del coeficiente de convección medidos en lechos mixtos de arena y serrín no corresponden a



la media ponderada correspondiente a la contribución de cada uno de los materiales, sino que se observa una disminución respecto al valor esperado debido probablemente a una modificación de las condiciones hidrodinámicas del lecho.

Los valores medidos en el estudio experimental se han ajustado a las correlaciones de la bibliografía modificadas, ya que ninguna de las correlaciones contempladas incluía el efecto de la posición local en el lecho sobre el valor del coeficiente de convección. Se ha propuesto una correlación cuyos coeficientes se muestran en la Tabla 5.4.

### ***Sobre el estudio cinético de la combustión de biomasa en la planta piloto***

Se ha realizado una revisión de los modelos cinéticos de la bibliografía para la combustión de la biomasa, seleccionando y adaptando uno basado en un esquema cinético consistente en dos reacciones en paralelo (devolatilización y combustión de char).

Para la obtención de los parámetros cinéticos de mejor ajuste se han realizado experimentos en la planta piloto de combustión basada en la tecnología de spouted bed con seis tipos de biomasa a tres temperaturas (400, 500 y 600 °C). La planta ha demostrado un buen comportamiento y una notable idoneidad para estudios cinéticos en discontinuo.

Las sondas de medida de gases están aguas abajo en la planta piloto, ya que requieren de un enfriamiento y limpieza de los gases para evitar su deterioro. Por esta razón para el estudio cinético ha sido necesario abordar el diseño y ajuste de un modelo de dispersión de gas que se ha ensamblado con éxito al modelo cinético.

El modelo cinético y de dispersión propuesto consigue un ajuste sobresaliente de los resultados experimentales, por lo que resulta una herramienta muy interesante para ser integrada en el futuro modelo riguroso de la combustión de biomasa en spouted bed. Los parámetros de ajuste del modelo cinético (constante preexponencial y energía de

activación de las reacciones de devolatilización y combustión de char) se muestran en la Tabla 6.3.

### ***Sobre el establecimiento de los mapas de operación***

Se han realizado experimentos de combustión en continuo con tres biomásas en la planta piloto de combustión para establecer los mapas de operación. La planta ha confirmado el buen comportamiento de la tecnología de spouted bed en la combustión de biomásas de distinta naturaleza y propiedades, habiéndose registrado las temperaturas en cuatro posiciones de la cámara de combustión y en la corriente de salida de los gases.

Se ha observado que las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de la biomasa condicionan la localización del frente de llama, que puede establecerse en el propio lecho (serrín y hueso de aceituna) o en la fuente (cáscara de arroz).

Las temperaturas medidas en el interior de la cámara oscilan entre 450 y 850 °C, mientras que en los gases de combustión y a las condiciones de operación seleccionadas las temperaturas registradas varían desde 400 hasta 700 °C. Estos niveles térmicos son suficientes para la explotación energética de la biomasa, y confirman las expectativas depositadas en esta tecnología para su transferencia y comercialización.

Por otro lado los resultados de este estudio experimental permitirán en el futuro validar el modelo riguroso de combustión de biomasa en cuya elaboración se ha querido contribuir en esta Tesis.



## **8. NOMENCLATURA**



## 8. NOMENCLATURA

A	Área de la película, $L^2$
$A_o$	Área lateral abierta del tubo interno, $L^2$
Ar	Número de Arquímedes, adimensional
$A_T$	Área lateral total del tubo interno, $L^2$
$c_p$	Capacidad calorífica, $L^2 t^{-2} T^{-1}$
$D_b$	Diámetro superior del lecho estancado, L
$D_c$	Diámetro de la zona cilíndrica, L
$D_i$	Diámetro de la base del contactor, L
$D_o$	Diámetro de entrada del gas, L
$d_p$	Diámetro de partícula, L
$D_T$	Diámetro del tubo interno, L
E(t)	Curva de concentración normalizada, adimensional
$E_i$	Energía de activación del componente i, $L^2 t^{-2}$
$E_{m,i}$	Relación estequiométrica del producto i en la combustión, adimensional
f	Fracción del caudal que entra en el segunda tanque agitado, adimensional
F(t)	Curva normalizada de concentración acumulada, adimensional
g	Gravedad, $L t^{-2}$
h	Coefficiente de transferencia de calor, $M t^{-3} T^{-1}$

$H_C$	Entalpia de combustión del char, $L^2 t^{-2}$
$H_c$	Altura de la sección cónica, L
$H_o$	Altura del lecho estancado, L
$H_v$	Entalpia de devolatilización, $L^2 t^{-2}$
I	Corriente eléctrica a través del circuito de la sonda, $C t^2$
$k_C$	Contante cinética de la combustión de char, $L t M^{-1}$
$k_i$	Constante cinética de degradación del componente i, $t^{-1}$
$k_{i, \text{ref}}$	Constante cinética del componente i a la temperatura de referencia, $t^{-1}$
$k_o$	Contante preexponencial en la ecuación de Arrhenius, $t^{-1}$ o $L t M^{-1}$
$k_s$	Coefficiente de velocidad específica de oxidación del char, $M^2 t L^{-3}$
$k_v$	Constante cinética de la devolatilización, $t^{-1}$
$L_H$	Altura de la zona de entrada del tubo interno, L
$L_T$	Altura del tubo interno, L
$M_i$	Masa molecular
N	Número de datos experimentales
N	Partículas de biomasa por unidad de masa, $M^{-1}$
Nu	Número de Nusselt, adimensional
PCS	Poder calorífico superior, $L^2 t^{-2}$
$P_{O_2}$	Presión parcial de oxígeno, $M L^{-2} t^{-3}$
Pr	Número de Prandtl, adimensional

q	Calor disipado por la sonda de transferencia de calor, $M L^2 t^{-3}$
$Q_1, Q_2$	Caudal de alimentación que entra al sistema, $L^3 t^{-1}$
$Q_o$	Caudal de oxígeno, $L^3 t^{-1}$
$Q_r$	Caudal de gas, $L^3 t^{-1}$
$(Re_o)_{ms}$	Número de Reynolds correspondiente a la velocidad de mínima spouting a la entrada del gas, adimensional
R	Constante universal de los gases, $L^2 t^{-2} T^{-1}$
r	Posición radial de medida, L
R	Radio de la zona anular, L
$R_f$	Resistencia eléctrica de referencia, $L^2 M t^{-1} C^{-2}$
$R_{pb}$	Resistencia eléctrica de la sonda de transferencia de calor, $L^2 M t^{-1} C^{-2}$
T	Temperatura, T
t	tiempo, t
$T_b$	Temperatura del lecho, T
$T_g$	Temperatura del gas, T
$T_p$	Temperatura de la partícula, T
$T_{pb}$	Temperatura de la sonda, T
$T_{ref}$	Temperatura de referencia, T
u	Velocidad del gas referida al diámetro de la base, $L t^{-1}$
$u_{ms}$	Velocidad mínima de spouting, $L t^{-1}$

---

$V_1, V_2$	Voltaje antes y después de la transferencia de calor de la sonda, M $L^2 t^{-2} C^{-1}$
$V_1, V_2$	Volumen de los tanques 1 y 2 respectivamente, $L^3$
$V_{CO}$	Volumen de CO, $L^3$
$V_o$	Volumen del lecho estancado, $L^3$
$V_r$	Volumen del tubo interno, $L^3$
$V_T$	Volumen total, $L^3$
$W$	Masa de biomasa a un tiempo $t$ , M
$W_\infty$	Masa final de la etapa de pirólisis, M
$W_H$	Ancho de la cara lateral del tubo interno, L
$W_o$	Masa inicial de biomasa, M
$W_{o,H}, W_{o,V}, W_{o,C}, W_{o,A}$	Masa inicial humedad, volátiles, char y cenizas respectivamente, M
$W_V, W_C, W_A$	Masa de volátiles, char y cenizas respectivamente a un tiempo $t$ , M
$X$	Conversión de biomasa a un tiempo $t$ , adimensional
$X_C$	Conversión del char a un tiempo $t$ , adimensional
$X_i$	Conversión del componente $i$ a tiempo $t$ , adimensional
$X_V$	Conversión de los volátiles a un tiempo $t$ , adimensional
$z$	Altura de colocación de la sonda, L

### ***Símbolos***

$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann, $M t^{-3} T^{-4}$
----------	--



$\rho$	Densidad, $M L^{-3}$
$\rho_b$	Densidad del lecho, $M L^{-3}$
$\rho_s$	Densidad de partícula, $M L^{-3}$
$\varepsilon$	Emisividad de la partícula, adimensional
$\phi$	Esfericidad de la partícula, adimensional
$\mu$	Viscosidad, $M L^{-1} t^{-1}$
$\chi_0, \chi_1, \chi_2$	Fracción molar del trazador a la entrada, en el primer tanque y a la salida respectivamente, adimensional.
$\gamma$	Angulo del cono, $^\circ$

### ***Acrónimos y abreviaturas***

A	Contenido de cenizas
AC	Antes de cristo
ANOVA	Análisis de varianza
ASRE	Error relativo promedio
ASTM	American Society for Testing Materials
C	Celulosa
CE	Composición elemental
CF	Carbono fijo
CHL	Contenido de celulosa > contenido de hemicelulosa > contenido de lignina
CLH	Contenido de celulosa > contenido de lignina > contenido de hemicelulosa

DTG	Derivada de la curva termogravimétrica
GL	Grados de libertad
HC	Hemicelulosa
ISO	International Organization for Standardization
L	Lignina
LCH	Contenido de lignina>contenido de celulosa>contenido de hemicelulosa
LFB	Lecho fluidizado burbujeante
LFC	Lecho fluidizado circulante
mm.c.a	milímetro de columna de agua
MV	Materia volátil
SSR	Suma de cuadrados residuales
TGA	Análisis termogravimétrico

A horizontal banner featuring a close-up, detailed view of autumn leaves. The leaves are in various stages of color change, showing vibrant reds, oranges, and yellows, with some green still visible. The intricate vein structure of the leaves is clearly visible.

## **9. BIBLIOGRAFÍA**



## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y.F. Huang, W.H. Kuan, P.T. Chiueh, S.L. Lo, A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9241–9246.
- [2] J.I. of E. JIE, *Biomass handbook*, 2nd ed., Ohumusha, Tokyo, 1999.
- [3] T. Nomiya, N. Aihara, A. Chitose, M. Yamada, S. Tojo, S. Hirasawa, et al., Chapter 2 - Biomass as local resource, in: *Res. Approaches Sustain. Biomass Syst.*, Academic Press, Boston, 2014: pp. 7–17.
- [4] P. Basu, Chapter 3 - Biomass characteristics, in: *Biomass Gasif. Pyrolysis Torrefaction*, 2nd ed., Academic Press, Boston, 2013: pp. 47–86.
- [5] E.I. Wiloso, R. Heijungs, G. Huppes, A novel life cycle impact assessment method on biomass residue harvesting reckoning with loss of biomass productivity, *J. Clean. Prod.* 81 (2014) 137–145.
- [6] J.H. Clark, V. Budarin, F.E.I. Deswarte, J.J.E. Hardy, F.M. Kerton, A.J. Hunt, et al., Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future, *Green Chem.* 8 (2006) 853–860.
- [7] C.L. Williams, A. Dahiya, P. Porter, Chapter 1 - Introduction to bioenergy, in: *Bioenergy*, Academic Press, Boston, 2015: pp. 5–36.
- [8] A.S. Suntana, K.A. Vogt, E.C. Turnblom, R. Upadhye, Bio-methanol potential in Indonesia: Forest biomass as a source of bio-energy that reduces carbon emissions, *Appl. Energy.* 86, Supplement 1 (2009) S215–S221.
- [9] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 30 (2004) 219–230.
- [10] P. Cooke, G. Köhlin, W.F. Hyde, Fuelwood, forests and community management – evidence from household studies, *Environ. Dev. Econ.* 13 (2008) 103–135.
- [11] F. Hedenus, C. Azar, Bioenergy plantations or long-term carbon sinks? – A model based analysis, *Biomass Bioenergy.* (2009) 1693–1702.
- [12] P. Lehtikangas, Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark, *Biomass Bioenergy.* 20 (2001) 351–360.
- [13] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass Bioenergy.* 26 (2004) 361–375.
- [14] J.C. Bergmann, D.D. Tupinambá, O.Y.A. Costa, J.R.M. Almeida, C.C. Barreto, B.F. Quirino, Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 411–420.

- 
- [15] F. Rosillo-Calle, L. Pelkmans, A. Walter, A Global Overview of vegetable oils, with reference to biodiesel, IEA Bioenergy Task Force 40 International Energy Agency, Paris, France, 2009.
- [16] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2070–2093.
- [17] R.P. Anex, L.R. Lynd, M.S. Laser, A.H. Heggenstaller, M. Liebman, Potential for enhanced nutrient cycling through coupling of agricultural and bioenergy systems, *Crop Sci.* 47 (2007) 1327.
- [18] D.J. Parrish, J.H. Fike, The biology and agronomy of switchgrass for biofuels, *Crit. Rev. Plant Sci.* 24 (2005) 423–459.
- [19] M.A. Sanderson, P.R. Adler, Perennial forages as second generation bioenergy crops, *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 768–788.
- [20] J.D. Glover, S.W. Culman, S.T. DuPont, W. Broussard, L. Young, M. E. Mangan, et al., Harvested perennial grasslands provide ecological benchmarks for agricultural sustainability, *Agric. Ecosyst. Environ.* 137 (2010) 3–12.
- [21] R. Lal, World crop residues production and implications of its use as a biofuel, *Environ. Int.* 31 (2005) 575–584.
- [22] B. Antizar-Ladislao, J.L. Turrion-Gomez, Second-generation biofuels and local bioenergy systems, *Biofuels Bioprod. Biorefining.* 2 (2008) 455–469.
- [23] T. Botha, H. von Blottnitz, A comparison of the environmental benefits of bagasse-derived electricity and fuel ethanol on a life-cycle basis, *Energy Policy.* 34 (2006) 2654–2661.
- [24] D.I. Dickmann, Silviculture and biology of short-rotation woody crops in temperate regions: Then and now, *Biomass Bioenergy.* 30 (2006) 696–705.
- [25] T.A. Volk, T. Verwijst, P.J. Tharakan, L.P. Abrahamson, E.H. White, Growing fuel: a sustainability assessment of willow biomass crops, *Front. Ecol. Environ.* 2 (2004) 411–418.
- [26] W.M.J. Achten, E. Mathijs, L. Verchot, V.P. Singh, R. Aerts, B. Muys, *Jatropha* biodiesel fueling sustainability?, *Biofuels Bioprod. Biorefining.* 1 (2007) 283–291.
- [27] C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 47–90.
- [28] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang, Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel.* 88 (2009) 1024–1030.

- [29] E.W. Qian, S. Hirasawa, T. Tojo, Chapter 7 - Pretreatment and Saccharification of Lignocellulosic Biomass, in: *Res. Approaches Sustain. Biomass Syst.*, Academic Press, Boston, 2014: pp. 181–204.
- [30] G.P. Towler, A.R. Oroskar, S.E. Smith, Development of a sustainable liquid fuels infrastructure based on biomass, *Environ. Prog.* 23 (2004) 334–341.
- [31] D.L. Klass, *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [32] L.R. Lynd, C.E. Wyman, T.U. Gerngross, Biocommodity engineering, *Biotechnol. Prog.* 15 (1999) 777–793.
- [33] A.C. O'sullivan, Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose.* 4 (1997) 173–207.
- [34] K.C. Badgular, B.M. Bhanage, Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 2–18.
- [35] T. Swasdisevi, W. Tanthapanichakoon, T. Charinpanitkul, T. Kawaguchi, T. Tanaka, Y. Tsuji, Investigation of fluid and coarse-particle dynamics in a two-dimensional spouted bed, *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004) 971–981.
- [36] Y. Cao, J. Wu, J. Zhang, H. Li, Y. Zhang, J. He, Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization, *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 13–21.
- [37] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 44 (2005) 3358–3393.
- [38] C.-F. Liu, R.-C. Sun, Chapter 5 - Cellulose, in: R.-C. Sun (Ed.), *Cereal Straw Resour. Sustain. Biomater. Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 2010: pp. 131–167.
- [39] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Łukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4775–4800.
- [40] C. Sawatdeenarunat, K.C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, S.K. Khanal, Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 178–186.
- [41] A. Ebringerová, Z. Hromádková, T. Heinze, Hemicellulose, in: T. Heinze (Ed.), *Polysacch. I*, Springer Berlin Heidelberg, 2005: pp. 1–67.
- [42] C.F. Delwiche, L.E. Graham, N. Thomson, Lignin-like compounds and sporopollenin coleochaete, an algal model for land plant ancestry, *Science.* 245 (1989) 399–401.

- [43] F. Lu, J. Ralph, Chapter 6 - Lignin, in: R.-C. Sun (Ed.), *Cereal Straw Resour. Sustain. Biomater. Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 2010: pp. 169–207.
- [44] P.T. Martone, J.M. Estevez, F. Lu, K. Ruel, M.W. Denny, C. Somerville, et al., Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture, *Curr. Biol. CB.* 19 (2009) 169–175.
- [45] T. Higuchi, Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation, *Wood Sci. Technol.* 24 (1990) 23–63.
- [46] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, Lignin biosynthesis and structure, *Plant Physiol.* 153 (2010) 895–905.
- [47] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, Lignin biosynthesis, *Annu. Rev. Plant Biol.* 54 (2003) 519–546.
- [48] R.R. Sederoff, J.J. MacKay, J. Ralph, R.D. Hatfield, Unexpected variation in lignin, *Curr. Opin. Plant Biol.* 2 (1999) 145–152.
- [49] L. Appels, R. Dewil, Biomass valorization to energy and value added chemicals: The future of chemical industry, *Resour. Conserv. Recycl.* 59 (2012) 1–3.
- [50] L. Catoire, M. Yahyaoui, A. Osmont, I. Gökalp, M. Brothier, H. Lorcet, et al., Thermochemistry of Compounds Formed during Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass, *Energy Fuels.* 22 (2008) 4265–4273.
- [51] A.F. Kirkels, Discursive shifts in energy from biomass: A 30 year European overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4105–4115.
- [52] A. Demirbas, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71 (2004) 803–815.
- [53] A. Demirbas, *Biorefineries*, Springer London, London, 2010.
- [54] B. Kamm, M. Kamm, P.R. Gruber, S. Kromus, *Biorefinery systems – An overview*, in: B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Ind. Process. Prod.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005: pp. 1–40.
- [55] W. De Jong, G. Marcotullio, Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) 1542–6580.
- [56] G. Rødsrud, M. Lersch, A. Sjöde, History and future of world's most advanced biorefinery in operation, *Biomass Bioenergy.* 46 (2012) 46–59.
- [57] S. Xiu, B. Zhang, A. Shahbazi, Biorefinery processes for biomass conversion to liquid fuel, in: M.A. Dos Santos Bernardes (Ed.), *Biofuels Eng. Process Technol.*, InTech, 2011.



- [58] R. Hackl, S. Harvey, Opportunities for process integrated biorefinery concepts in the chemical cluster in stenungsund, Chalmers University of Technology, 2010.
- [59] M. Gavrilescu, Chapter 14 - Biorefinery systems: An overview, in: V.K. Gupta, M.G.T.P. Kubicek, J. Xu, S. Feng (Eds.), *Bioenergy Res. Adv. Appl.*, Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 219–241.
- [60] K. Wagemann, *Biorefineries Roadmap*, DECHEMA, Society for Chemical Engineering and Biotechnology, Germany, 2012.
- [61] E. de Jong, *Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass*, IEA Bioenergy, United Kingdom, 2009.
- [62] WEF, *The Future of Industrial Biorefineries*, World Economic Forum, Cologny/Geneva Switzerland, 2010.
- [63] M. Solecki, A. Dougherty, B. Epstein, *Advanced Biofuel Market Report 2012*, Environmental Entrepreneurs, San Francisco, California, 2012.
- [64] K. Melin, M. Hurme, Lignocellulosic Biorefinery Economic Evaluation, *Cellul. Chem. Technol.* 45 (2011) 443–454.
- [65] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.M. Lasnier, F. Hampichavant, F. Cansell, et al., Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass Bioenergy.* 35 (2011) 298–307.
- [66] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 91 (2011) 1–33.
- [67] T. Abbasi, S.A. Abbasi, Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 919–937.
- [68] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2262–2289.
- [69] F. Sengers, R.P.J.M. Raven, A. Van Venrooij, From riches to rags: Biofuels, media discourses, and resistance to sustainable energy technologies, *Energy Policy.* 38 (2010) 5013–5027.
- [70] K.B. Cantrell, K.C. Stone, P.G. Hunt, K.S. Ro, M.B. Vanotti, J.C. Burns, Bioenergy from Coastal bermudagrass receiving subsurface drip irrigation with advance-treated swine wastewater, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3285–3292.
- [71] G. Carucci, F. Carrasco, K. Trifoni, M. Majone, M. Beccari, Anaerobic digestion of food industry wastes: effect of co-digestion on methane yield, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 1037–1045.

- [72] K. Havlíčková, J. Suchý, Development model for energy crop plantations in the Czech Republic for the years 2008–2030, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 1925–1936.
- [73] J.F. Saldarriaga, R. Aguado, A. Pablos, M. Amutio, M. Olazar, J. Bilbao, Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA), *Fuel*. 140 (2015) 744–751.
- [74] W.T. Tsai, M.K. Lee, Y.M. Chang, Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 22–28.
- [75] R. Aguado, M. Olazar, M.J. San José, G. Aguirre, J. Bilbao, Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1925–1933.
- [76] R. Aguado, M. Olazar, A. Barona, J. Bilbao, Char-formation kinetics in the pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 583–588.
- [77] M. Amutio, G. Lopez, J. Alvarez, R. Moreira, G. Duarte, J. Nunes, et al., Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 512–518.
- [78] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil, *Energy Fuels*. 23 (2009) 4129–4136.
- [79] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 132–144.
- [80] A. Remiro, B. Valle, L. Oar-Arteta, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures in a continuous thermal-catalytic process, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 6889–6898.
- [81] B. Valle, A. Remiro, B. Aramburu, J.Y. Ahn, A.G. Gayubo, Strategies for maximizing the bio-oil valorization by catalytic transformation, *J. Clean. Prod.* 88 (2015) 345–348.
- [82] A.P.C. Faaij, Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy*. 34 (2006) 322–342.
- [83] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy Fuels*. 18 (2004) 590–598.
- [84] P.T. Williams, N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy*. 25 (2000) 493–513.
- [85] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* 30 (1999) 1479–1493.

- [86] T. Chen, C. Wu, R. Liu, W. Fei, S. Liu, Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 6178–6185.
- [87] S. Hu, J. Xiang, L. Sun, M. Xu, J. Qiu, P. Fu, Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1096–1105.
- [88] P. Basu, Chapter 5 - Gasification theory and modeling of gasifiers, in: P. Basu (Ed.), *Biomass Gasif. Pyrolysis*, Academic Press, Boston, 2010: pp. 117–165.
- [89] S. van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1st ed., Earthscan, London, 2008.
- [90] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and  $\gamma$ -alumina as primary catalysts, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 292–299.
- [91] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Fuel*. 109 (2013) 461–469.
- [92] A. Erkiaga, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 259–267.
- [93] A.V. Bridgwater, The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*. 74 (1995) 631–653.
- [94] G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl, H. Hofbauer, Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 71–79.
- [95] S. Heidenreich, P.U. Foscolo, New concepts in biomass gasification, *Prog. Energy Combust. Sci.* 46 (2015) 72–95.
- [96] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel*. 84 (2005) 487–494.
- [97] I. Obernberger, Decentralized biomass combustion: state of the art and future development<sup>1</sup>, *Biomass Bioenergy*. 14 (1998) 33–56.
- [98] R. Bauer, M. Gölles, T. Brunner, N. Dourdoumas, I. Obernberger, Modelling of grate combustion in a medium scale biomass furnace for control purposes, *Biomass Bioenergy*. 34 (2010) 417–427.
- [99] A.P.C. Faaij, Biomass Combustion, in: C.J. Cleveland (Ed.), *Encycl. Energy*, Elsevier, New York, 2004: pp. 175–191.
- [100] R.P. van der Lans, L.T. Pedersen, A. Jensen, P. Glarborg, K. Dam-Johansen, Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace, *Biomass Bioenergy*. 19 (2000) 199–208.

- [101] Y.B. Yang, C. Ryu, J. Goodfellow, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, Modelling Waste Combustion in Grate Furnaces, *Process Saf. Environ. Prot.* 82 (2004) 208–222.
- [102] V. Karkania, E. Fanara, A. Zabaniotou, Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural residues pellets’ market in Greece, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 1426–1436.
- [103] M.R.I. Purvis, E.L. Tadulan, A.S. Tariq, NO<sub>x</sub> emissions from the underfeed combustion of coal and biomass, *J. Inst. Energy.* 73 (2000) 70–77.
- [104] P. Chaivatamaset, S. Tia, The characteristics of bed agglomeration during fluidized bed combustion of eucalyptus bark, *Appl. Therm. Eng.* 75 (2015) 1134–1146.
- [105] M. Horio, 1 - Overview of fluidization science and fluidized bed technologies, in: F. Scala (Ed.), *Fluid. Bed Technol. -Zero Emiss. Combust. Gasif.*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 3–41.
- [106] A. Fuller, M. Carbo, P. Savat, J. Kalivodova, J. Maier, G. Scheffknecht, Results of fly ash quality for disposal options from high thermal shares up to pure biomass combustion in a pilot-scale and large scale pulverized fuel power plants, *Renew. Energy.* 75 (2015) 899–910.
- [107] D. Nordgren, H. Hedman, N. Padban, D. Boström, M. Öhman, Ash transformations in pulverised fuel co-combustion of straw and woody biomass, *Fuel Process. Technol.* 105 (2013) 52–58.
- [108] M. Olazar, R. Aguado, M.J. San José, J. Bilbao, Kinetic study of fast pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor in the range 400–500 °C, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 469–476.
- [109] M.J. San José, Regímenes de operación en spouted beds cónicos. Condiciones de estabilidad y fluidodinámica, Universidad del País Vasco, 1991.
- [110] M. Olazar, M.J. San Jose, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1784–1792.
- [111] J. Kucharski, A. Kmiec, Hydrodynamics, heat and mass transfer during coating of tablets in a spouted bed, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 435–439.
- [112] K.B. Mathur, N. Epstein, *Spouted beds*, Academic Press, New York, 1974.
- [113] R. Aguado, *Combustión y pirólisis de residuos de madera en spouted bed cónico*, Universidad del País Vasco, 1999.
- [114] K.B. Mathur, P.E. Gishler, A technique for contacting gases with coarse solid particles, *AIChE J.* 1 (1955) 157–164.

- [115] M. Olazar, M.J. San José, J. Bilbao, Conical spouted beds, in: N. Epstein, J. Grace (Eds.), *Spouted Spout-Fluid Beds Fundam. Appl.*, 1st ed., Cambridge, 2011: pp. 82–104.
- [116] A.E. Gorshtein, I.P. Mukhlenov, Hydraulic resistance of a fluidized bed in a cyclone without a grate. ii. Critical gas rate corresponding to the beginning of jet formation, *Zh Prikl Khim.* 37 (1964) 1887–1893.
- [117] A.M. Nikolaev, L.G. Golubev, Basic hydrodynamic characteristics of a spouting bed, *Izv Vyssh Ucheb Khim Tekhnol.* 7 (1964) 855–857.
- [118] A.D. Goltsiker, Thesis dissertation, Lensovet Technology Inst., 1967.
- [119] A. Markowski, W. Kaminski, Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 61 (1983) 377–381.
- [120] M. Choi, A. Meisen, Hydrodynamics of shallow, conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 916–924.
- [121] M.Z. Tsvik, M.N. Nabiev, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, V.Z. Vyzgo, External flow rates in composite production of granulated fertilizers, *Uzb Khim Zh.* (1967) 50–51.
- [122] M. Olazar, M.J. San Jose, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1245–1250.
- [123] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San Jose, M. Olazar, Hydrodynamics of Conical Spouted Beds Using Different Types of Internal Devices, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 463–469.
- [124] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2995–3006.
- [125] M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2877–2884.
- [126] A. Kmiec, W. Ludwig, R. Szafran, Minimum circulation velocity in a spouted bed apparatus with draft tube, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 450–453.
- [127] M. Olazar, M.J. San José, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, Pressure drop in conical spouted beds, *Chem. Eng. J.* 51 (1993) 53–60.
- [128] M. Olazar, M.J. San Jose, R. LLamosas, J. Bilbao, Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 993–1000.
- [129] M.J. San Jose, M. Olazar, F.J. Penas, J. Bilbao, Segregation in conical spouted beds with binary and ternary mixtures of equidensity spherical particles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1838–1844.

- [130] C.J. Lim, K.B. Mathur, Fluidization, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [131] M. Olazar, M.J. San José, J.M. Arandes, J. Bilbao, Mixed-flow hydrodynamics. advances in engineering, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1996.
- [132] M. Olazar, M.J. San Jose, F.J. Penas, J.M. Arandes, J. Bilbao, Gas Flow dispersion in jet-spouted beds. Effect of Geometric Factors and Operating Conditions, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 3267–3273.
- [133] S. Alvarez, Flujo del sólido en spouted beds cónicos, Universidad del País Vasco, 1997.
- [134] M.J. San José, M. Olazar, S. Alvarez, J. Bilbao, Local bed voidage in conical spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2553–2558.
- [135] M. Olazar, M.J. San Jose, S. Alvarez, A. Morales, J. Bilbao, Measurement of particle velocities in conical spouted beds using an optical fiber probe, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4520–4527.
- [136] M. Olazar, M.J. San José, R. Aguado, J. Bilbao, Solid flow in jet spouted beds, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2716–2724.
- [137] G.K. Khoe, Mechanics of spouted beds, Dissertation, Delft University, 1980.
- [138] D. Kürsad, B. Kilkis, Numerical analysis of spouted-bed hydrodynamics, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 297–302.
- [139] J. Day, M. Morgan, H. Littman, Measurements of spout voidage distributions, particle velocities and particle circulation rates in spouted beds of coarse particles .2. Experimental-verification, Chem. Eng. Sci. 42 (1987) 1461–1470.
- [140] R.S. Krzywanski, N. Epstein, B.D. Bowen, Multi-dimensional model of a spouted bed, Can. J. Chem. Eng. 70 (1992) 858–872.
- [141] F. Rabier, M. Temmerman, T. Böhm, H. Hartmann, P. Daugbjerg Jensen, J. Rathbauer, et al., Particle density determination of pellets and briquettes, Biomass Bioenergy. 30 (2006) 954–963.
- [142] P. Lehtikangas, Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark, Biomass Bioenergy. 19 (2000) 287–293.
- [143] J.F. Saldarriaga, A. Pablos, A.T. Aguayo, R. Aguado, M. Olazar, Determinación de la densidad de partícula mediante porosimetría de mercurio para el estudio fluidodinámico de biomasa en lechos móviles, Av. En Cienc. E Ing. 5 (2014) 63–71.
- [144] R.L. Brown, J.C. Richards, Principles of powder mechanics, Pergamon Press, 1970.
- [145] H. Altzibar, G. Lopez, R. Aguado, S. Alvarez, M.J. San Jose, M. Olazar, Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 463–469.

- [146] H. Altzibar, G. Lopez, M. Olazar, J. Bilbao, Effect of temperature on fine particle drying in a draft-tube conical spouted bed, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 1130–1135.
- [147] H. Altzibar, G. Lopez, S. Alvarez, M.J. San José, A. Barona, M. Olazar, A draft-tube conical spouted bed for drying fine particles, *Dry. Technol.* 26 (2008) 308–314.
- [148] M. Olazar, G. Lopez, H. Altzibar, M. Amutio, J. Bilbao, Drying of biomass in a conical spouted bed with different types of internal devices, *Dry. Technol.* 30 (2011) 207–216.
- [149] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Operating and peak pressure drops in conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 415–427.
- [150] H. Altzibar, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, Effect of draft tube geometry on pressure drop in draft tube conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1865–1870.
- [151] N.M. Catipovic, Heat transfer to horizontal tubes in fluidized beds: experiment and theory, Oregon State University, 1979.
- [152] J. Tuot, R. Clift, Heat transfer around single bubbles in a two-dimensional fluidized bed, *AIChE J.* 69 (1973) 78–84.
- [153] R. Wu, Heat transfer in circulating fluidized beds, University of British Columbia, 1989.
- [154] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, J. Yvon, The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 84 (2009) 1–17.
- [155] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The change of the rate limitation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 80 (2007) 141–150.
- [156] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 80 (2007) 151–165.
- [157] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel.* 95 (2012) 305–311.
- [158] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 42 (1997) 159–175.
- [159] C.A. Koufopoulos, A. Lucchesi, G. Maschio, Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, *Can. J. Chem. Eng.* 67 (1989) 75–84.

- [160] G. Várhegyi, M.J. Antal Jr., E. Jakab, P. Szabó, Kinetic modeling of biomass pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 42 (1997) 73–87.
- [161] Y.C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber, Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20097–20107.
- [162] W.H. Chen, P.C. Kuo, Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis, *Energy*. 36 (2011) 6451–6460.
- [163] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy Fuels*. 20 (2006) 848–889.
- [164] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78 (2007) 328–336.
- [165] A. Castro, D. Soares, C. Vilarinho, F. Castro, Kinetics of thermal dechlorination of PVC under pyrolytic conditions, *Waste Manag.* 32 (2012) 847–851.
- [166] F. Ding, L. Xiong, C. Luo, H. Zhang, X. Chen, Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 94 (2012) 83–90.
- [167] A.N. Hayhurst, The kinetics of the pyrolysis or devolatilisation of sewage sludge and other solid fuels, *Combust. Flame*. 160 (2013) 138–144.
- [168] G. Lopez, R. Aguado, M. Olazar, M. Arabiourrutia, J. Bilbao, Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions, *Waste Manag.* 29 (2009) 2649–2655.
- [169] J. Bourgois, M.C. Bartholin, R. Guyonnet, Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product, *Wood Sci. Technol.* 23 (1989) 303–310.
- [170] M.M. Nassar, G.D. MacKay, Mechanism of thermal decomposition of lignin, *Wood Fiber Sci.* 16 (1984) 441–453.
- [171] T. Sebío-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarrío-Saavedra, R. Artiaga, Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1163–1167.
- [172] H. Teng, H.C. Lin, J.A. Ho, Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3974–3977.
- [173] H. Teng, Y.C. Wei, Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3806–3811.



- [174] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel*. 94 (2012) 1–33.
- [175] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials, *Fuel*. 86 (2007) 1710–1719.
- [176] S.A. Channiwala, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*. 81 (2002) 1051–1063.
- [177] S. Link, S. Arvelakis, A. Paist, A. Martin, T. Lilledahl, K. Sjöström, Atmospheric fluidized bed gasification of untreated and leached olive residue, and co-gasification of olive residue, reed, pine pellets and Douglas fir wood chips, *Appl. Energy*. 94 (2012) 89–97.
- [178] T. Cordero, F. Marquez, J. Rodriguez-Mirasol, J.J. Rodriguez, Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis, *Fuel*. 80 (2001) 1567–1571.
- [179] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*. 89 (2010) 913–933.
- [180] J.R. Muir, F. Berruti, L.A. Behie, Solids circulation in spouted and spout-fluid beds with draft-tubes, *Chem. Eng. Commun.* 88 (1990) 153–171.
- [181] R.K. Konduri, E.R. Altwicker, M.H. Morgan III, Design and scale-up of a spouted-bed combustor, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 185–204.
- [182] B. Luo, C.J. Lim, L. a. P. Freitas, J.R. Grace, Flow Characteristics in Slot-Rectangular Spouted Beds with Draft Plates, *Can. J. Chem. Eng.* 82 (2004) 83–88.
- [183] S.H. Hosseini, M. Zivdar, R. Rahimi, CFD simulation of gas–solid flow in a spouted bed with a non-porous draft tube, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 1539–1548.
- [184] S. Azizi, S.H. Hosseini, M. Moraveji, G. Ahmadi, CFD modeling of a spouted bed with a porous draft tube, *Particuology*. 8 (2010) 415–424.
- [185] W. Shuyan, L. Yongjian, L. Yikun, W. Lixin, D. Qun, W. Chunsheng, Simulations of flow behavior of gas and particles in spouted bed with a porous draft tube, *Powder Technol.* 199 (2010) 238–247.
- [186] W. Shuyan, H. Zhenghua, S. Dan, L. Yikun, W. Lixin, W. Shuai, Hydrodynamic simulations of gas–solid spouted bed with a draft tube, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 1322–1333.
- [187] R.K. Stocker, J.H. Eng, W.Y. Svrcek, L.A. Behie, UltrapYROLYSIS of propane in a spouted-bed reactor with a draft tube, *AIChE J.* 35 (1989) 1617–1624.

- [188] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, L. Díaz, G. Lopez, M. Olazar, Pilot scale conical spouted bed pyrolysis reactor: Draft tube selection and hydrodynamic performance, *Powder Technol.* 219 (2012) 49–58.
- [189] T. Ishikura, H. Nagashima, M. Ide, Hydrodynamics of a spouted bed with a porous draft tube containing a small amount of finer particles, *Powder Technol.* 131 (2003) 56–65.
- [190] X.L. Zhao, Q. Yao, S.Q. Li, Effects of draft tubes on particle velocity profiles in spouted beds, *Chem. Eng. Technol.* 29 (2006) 875–881.
- [191] J.L.V. Neto, C.R. Duarte, V.V. Murata, M.A.S. Barrozo, Effect of a draft tube on the fluid dynamics of a spouted bed: experimental and CFD studies, *Dry. Technol.* 26 (2008) 299–307.
- [192] H. Nagashima, T. Ishikura, M. Ide, Effect of the tube shape on gas and particle flow in spouted beds with a porous draft tube, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 228–236.
- [193] H. Nagashima, K. Suzukawa, T. Ishikura, Hydrodynamic performance of spouted beds with different types of draft tubes, *Particuology.* 11 (2013) 475–482.
- [194] H. Cui, J.R. Grace, Spouting of biomass particles: A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 4008–4020.
- [195] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46.
- [196] H. Cui, J.R. Grace, Fluidization of biomass particles: A review of experimental multiphase flow aspects, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 45–55.
- [197] A. Kmiec, S. Englart, A. Ludwinska, Mass Transfer during air humidification in spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 163–168.
- [198] H. Altzibar, G. Lopez, I. Estiati, J. Bilbao, M. Olazar, Particle cycle times and solid circulation rates in conical spouted beds with draft tubes of different configuration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15959–15967.
- [199] K. Ijichi, M. Miyauchi, Y. Uemura, Y. Hatate, Characteristics of flow behavior in semi-cylindrical spouted bed with draft tube, *J. Chem. Eng. Jpn.* 31 (1998) 677–682.
- [200] K. Ijichi, Y. Tanaka, Y. Uemura, Y. Hatate, K. Yoshida, Solids Circulation rate and holdup within the draft tube of a spouted bed, *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 16 (1990) 924–930.
- [201] K.C. Ijichi, Y. Tanaka, K. Yoshida, Hydrodynamics of a spouted bed with a draft tube, *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 14 (1988) 566–570.

- [202] B. Ye, C.J. Lim, J. Grace, Hydrodynamics of spouted and spout fluidized-beds at high-temperature, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 840–847.
- [203] J. Zhao, C.J. Lim, J. Grace, Flow regimes and combustion behavior in coal-burning spouted and spout fluid beds, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 2865–2875.
- [204] M. Olazar, G. López, H. Altzibar, R. Aguado, J. Bilbao, Minimum spouting velocity under vacuum and high temperature in conical spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 541–546.
- [205] L. a. P. Freitas, J.T. Freire, Gas-to-particle heat transfer in the draft tube of a spouted bed, *Dry. Technol.* 19 (2001) 1065–1082.
- [206] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, I. Alava, F. Cueva, G. Lopez, M. Olazar, Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. Process.* 50 (2011) 790–798.
- [207] S. Prachayawarakorn, S. Ruengnarong, S. Soponronnarit, Characteristics of heat transfer in two-dimensional spouted bed, *J. Food Eng.* 76 (2006) 327–333.
- [208] R.G. Szafran, A. Kmiec, CFD modeling of heat and mass transfer in a spouted bed dryer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1113–1124.
- [209] T. Tulasidas, T. Kudra, G. Raghavan, A. Mujumdar, Effect of bed height on simultaneous heat and mass-transfer in a 2-dimensional spouted bed dryer, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 20 (1993) 79–88.
- [210] S. Devahastin, A.S. Mujumdar, G.S.V. Raghavan, Diffusion-controlled batch drying of particles in a novel rotating jet annular spouted bed, *Dry. Technol.* 16 (1998) 525–543.
- [211] H. Feng, J. Tang, R.P. Cavalieri, O.A. Plumb, Heat and mass transport in microwave drying of porous materials in a spouted bed, *Aiche J.* 47 (2001) 1499–1512.
- [212] B. Heyd, B. Broyart, J.A. Hernandez, B. Valdovinos-Tijerino, G. Trystram, Physical model of heat and mass transfer in a spouted bed coffee roaster, *Dry. Technol.* 25 (2007) 1243–1248.
- [213] R.Y. Jumah, G.S.V. Raghavan, Analysis of heat and mass transfer during combined microwave-convective spouted-bed drying, *Dry. Technol.* 19 (2001) 485–506.
- [214] A. Kmiec, E. Englart, Heat and mass transfer, in: N. Epstein, J.R. Grace (Eds.), *Spouted Spout-Fluid Beds Fundam. Appl.*, First, Cambridge, Cambridge, 2011: pp. 161–174.
- [215] A. Markowski, Drying characteristics in a jet-spouted bed dryer, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 938–944.

- [216] S. Englart, A. Kmiec, A. Ludwinska, Heat transfer in sprayed spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 185–192.
- [217] A. Kmiec, J. Kucharski, Heat and mass-transfer during coating of tablets in a spouted bed, *Inzynieria Chem. Proces.* 14 (1993) 47–58.
- [218] S.S. Zabrodsky, V.D. Mikhalik, The heat exchange of the spouting bed with a submerged heating surface, in: B.N. i T. Minsk (Ed.), *Intensif. Transf. Heat Mass Dry. Therm. Process.*, 1967.
- [219] L. a. P. Freitas, J.T. Freire, Heat transfer in a draft tube spouted bed with bottom solids feed, *Powder Technol.* 114 (2001) 152–162.
- [220] M.A. Brich, V.L. Ganzha, S.C. Saxena, On the design of heat-transfer probes, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 24 (1997) 151–159.
- [221] Y. Cheng, G. Guan, M. Ishizuka, C. Fushimi, A. Tsutsumi, C.H. Wang, Numerical simulations and experiments on heat transfer around a probe in the downer reactor for coal gasification, *Powder Technol.* 235 (2013) 359–367.
- [222] V.L. Ganzha, S.C. Saxena, Heat-transfer rate variations from the surface of a heater probe in a magnetofluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 41 (1998) 203–208.
- [223] Z. Salim, E. Johnson, Heat-flux gauge and bubble probe for fluidized-bed system, *Powder Technol.* 73 (1992) 163–168.
- [224] A.K. Jhavar, A. Prakash, Analysis of local heat transfer and hydrodynamics in a bubble column using fast response probes, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 7274–7281.
- [225] H. Li, A. Prakash, Heat transfer and hydrodynamics in a three-phase slurry bubble column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4688–4694.
- [226] H. Li, A. Prakash, Survey of heat transfer mechanisms in a slurry bubble column, *Can. J. Chem. Eng.* 79 (2001) 717–725.
- [227] K. Pisters, A. Prakash, Investigations of axial and radial variations of heat transfer coefficient in bubbling fluidized bed with fast response probe, *Powder Technol.* 207 (2011) 224–231.
- [228] C. Lockhart, J. Zhu, C.M.H. Brereton, C.J. Lim, J.R. Grace, Local heat transfer, solids concentration and erosion around membrane tubes in a cold model circulating fluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 38 (1995) 2403–2410.
- [229] R. Wu, J. Grace, C.J. Lim, C. Brereton, Suspension-to-surface heat-transfer in a circulating-fluidized-bed combustor, *Aiche J.* 35 (1989) 1685–1691.
- [230] R. Wu, C.J. Lim, J. Grace, C. Brereton, Instantaneous local heat-transfer and hydrodynamics in a circulating fluidized-bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 34 (1991) 2019–2027.

- [231] J.S. Bendat, A.G. Piersol, *CFD Modeling of heat and mass transfer in a spouted bed dryer*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [232] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Effect of biomass blending on hydrodynamics and heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 60 (2013) 531–541.
- [233] P. Kalita, U.K. Saha, P. Mahanta, Parametric study on the hydrodynamics and heat transfer along the riser of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 44 (2013) 620–630.
- [234] A. Gupta, P.K. Nag, Bed-to-wall heat transfer behavior in a pressurized circulating fluidized bed, *Int. J. Heat Mass Transf.* 45 (2002) 3429–3436.
- [235] C.E. Baukal, *Heat transfer in industrial combustion*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.
- [236] P. Kalita, P. Mahanta, U.K. Saha, Study of bed-to-wall heat transfer with twisted tape at the upper splash region of a pressurized circulating fluidized bed unit, *Int. J. Heat Mass Transf.* 78 (2014) 260–266.
- [237] S.W. Kim, S.D. Kim, Heat transfer characteristics in a pressurized fluidized bed of fine particles with immersed horizontal tube bundle, *Int. J. Heat Mass Transf.* 64 (2013) 269–277.
- [238] B.A. Abid, J.M. Ali, A.A. Alzubaidi, Heat transfer in gas-solid fluidized bed with various heater inclinations, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 2228–2233.
- [239] D. Zhang, M. Koksai, Heat transfer in a pulsed bubbling fluidized bed, *Powder Technol.* 168 (2006) 21–31.
- [240] S.W. Kim, J.Y. Ahn, S.D. Kim, D.H. Lee, Heat transfer and bubble characteristics in a fluidized bed with immersed horizontal tube bundle, *Int. J. Heat Mass Transf.* 46 (2003) 399–409.
- [241] S.N. Oka, E.J. Anthony, *Fluidized bed combustion*, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004.
- [242] A. Kmieć, Simultaneous heat and mass transfer in spouted beds, *Can. J. Chem. Eng.* 53 (1975) 18–24.
- [243] A. Kmieć, Bed expansion and heat and mass transfer in fluidized beds, in: *Sci. Pap. Inst. Chem. Eng. Heat. Equip. Wroclaw Tech. Univ.*, Publishing House of Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland, 1980.
- [244] A. Kmieć, N.A. Jabarin, Hydrodynamics, heat and mass transfer during coating of rings in a spouted bed, in: *Noodwijkerhout*, Netherlands, 2000: pp. 1–13.

- [245] H.S. Mickley, D.F. Fairbanks, Mechanism of heat transfer to fluidized beds, *AIChE J.* 1 (1955) 374–384.
- [246] N. Epstein, K.B. Mathur, Heat and mass transfer in spouted beds - A review, *Can. J. Chem. Eng.* 49 (1971) 467–476.
- [247] G.F. Froment, K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd ed., Wiley Interscience, 1990.
- [248] C. Di Blasi, Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 19 (1993) 71–104.
- [249] M.G. Grønli, M.C. Melaaen, Mathematical model for wood pyrolysis-comparison of experimental measurements with model predictions, *Energy Fuels.* 14 (2000) 791–800.
- [250] K.M. Bryden, M.J. Hagge, Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle☆, *Fuel.* 82 (2003) 1633–1644.
- [251] C. Di Blasi, Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 1121–1132.
- [252] B.V. Babu, A.S. Chaurasia, Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1999–2012.
- [253] J. Ballester, S. Jiménez, Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests, *Combust. Flame.* 142 (2005) 210–222.
- [254] S. Jiménez, P. Remacha, J.C. Ballesteros, A. Giménez, J. Ballester, Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions, *Combust. Flame.* 152 (2008) 588–603.
- [255] I.W. Smith, Kinetics of combustion of size-graded pulverized fuels in the temperature range 1200–2270°K, *Combust. Flame.* 17 (1971) 303–314.
- [256] I.W. Smith, The kinetics of combustion of pulverized semi-anthracite in the temperature range 1400–2200°K, *Combust. Flame.* 17 (1971) 421–428.
- [257] A. Bharadwaj, L.L. Baxter, A.L. Robinson, Effects of Intraparticle Heat and Mass Transfer on Biomass Devolatilization: Experimental Results and Model Predictions, *Energy Fuels.* 18 (2004) 1021–1031.
- [258] J. Porteiro, J.L. Míguez, E. Granada, J.C. Moran, Mathematical modelling of the combustion of a single wood particle, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 169–175.
- [259] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 6th ed., Wiley John and Sons, 2006.

- [260] R. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., McGraw Hill, 1997.





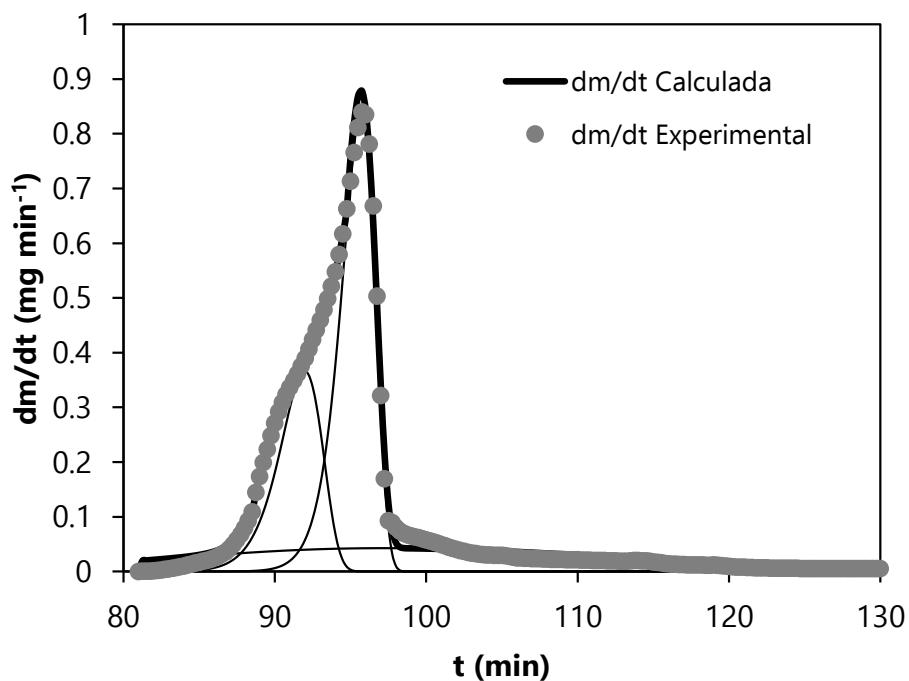
A horizontal banner featuring a close-up of autumn leaves with vibrant red, orange, and yellow colors. The leaf veins are clearly visible, creating a textured pattern.

## **10. APÉNDICES**

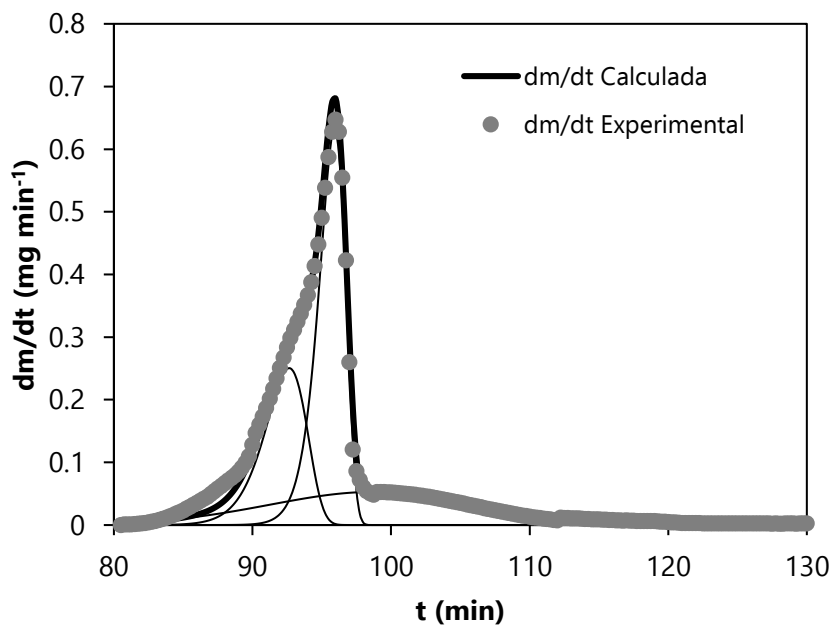


## 10. APÉNDICES

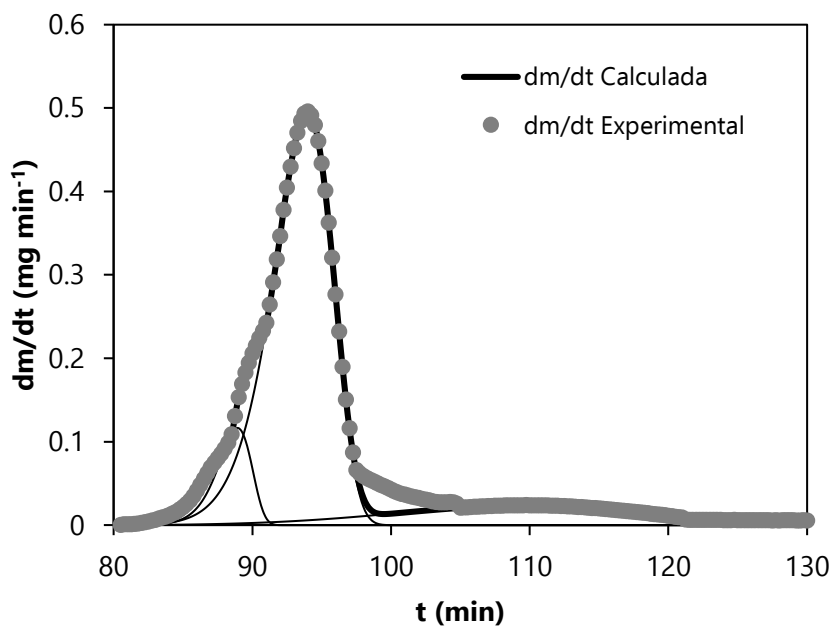
### 10.1. Apéndice A



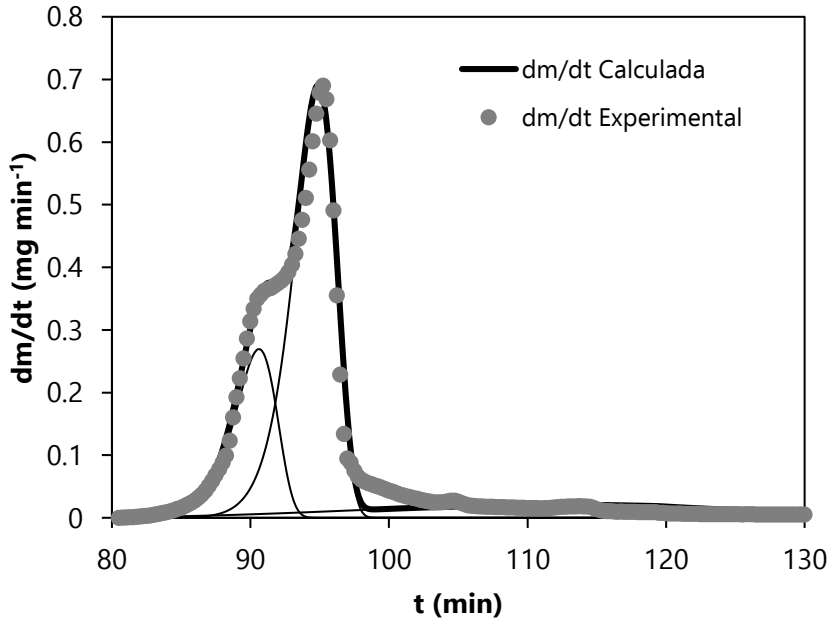
**Figura 10.1.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de pellets.



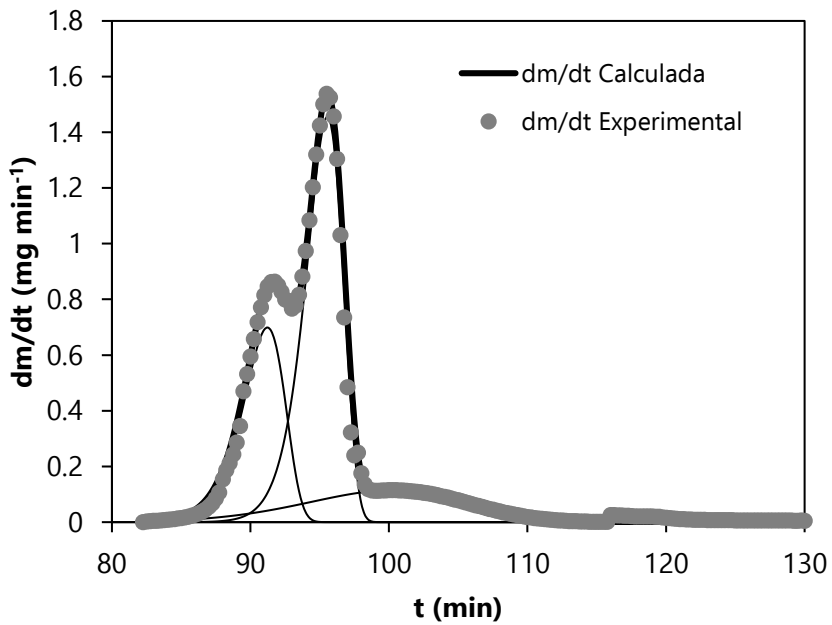
**Figura 10.2.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Pinus insignis*.



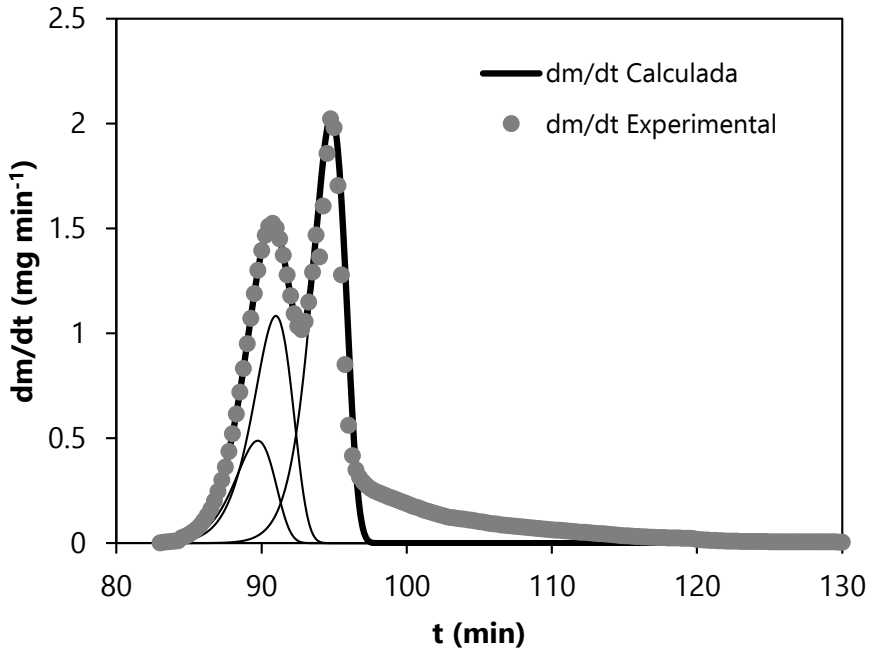
**Figura 10.3.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Acacia dealbata*.



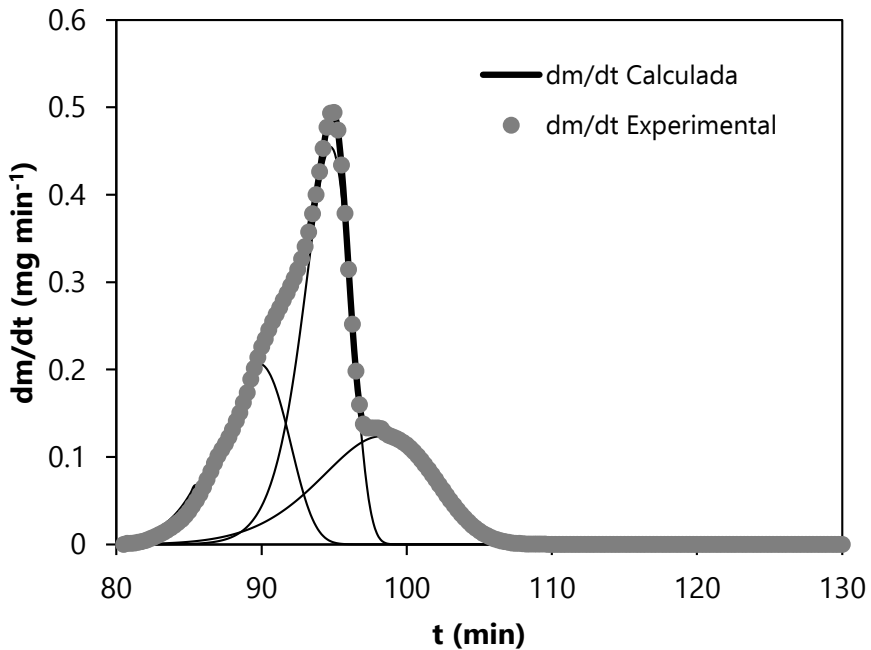
**Figura 10.4.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Eucalyptus plantatio*.



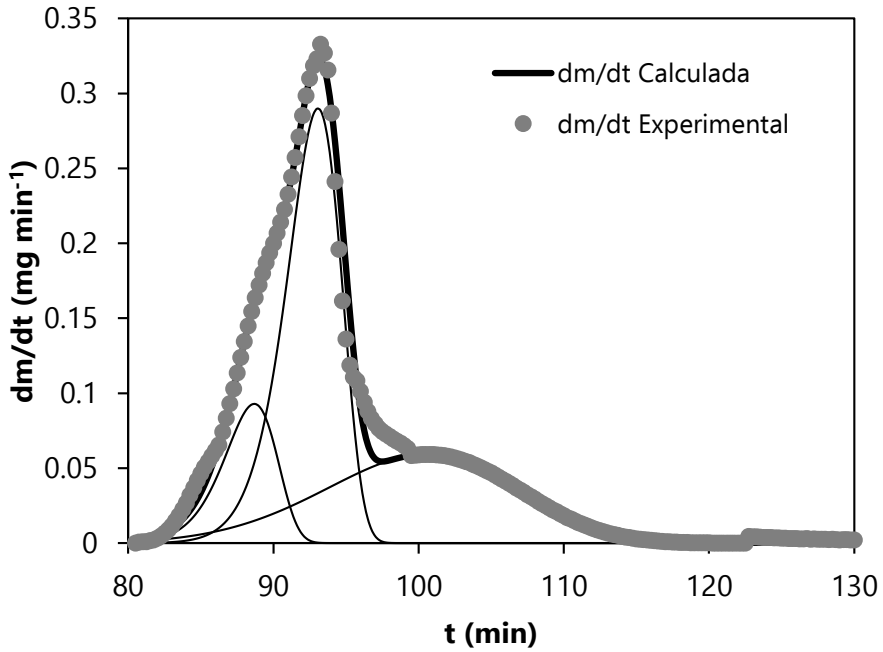
**Figura 10.5.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de cáscara de nuez.



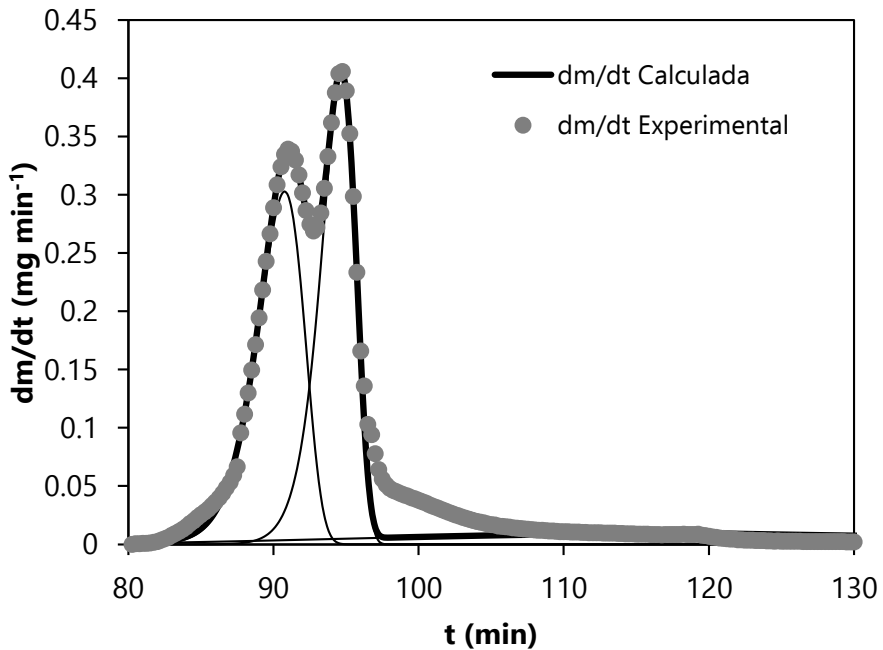
**Figura 10.6.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de hueso de aceituna.



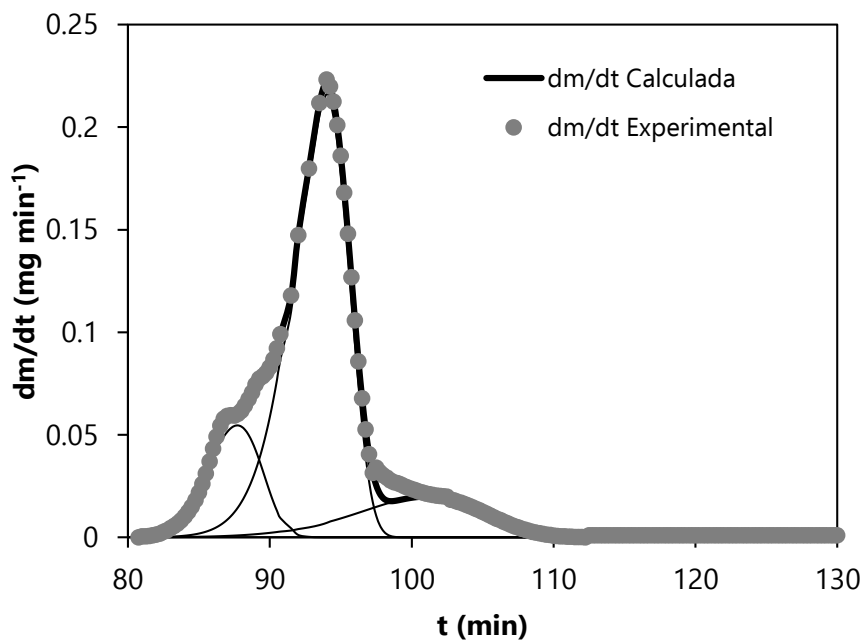
**Figura 10.7.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Pterospartum tridentatum*.



**Figura 10.8.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Pteridium aquilinum*.



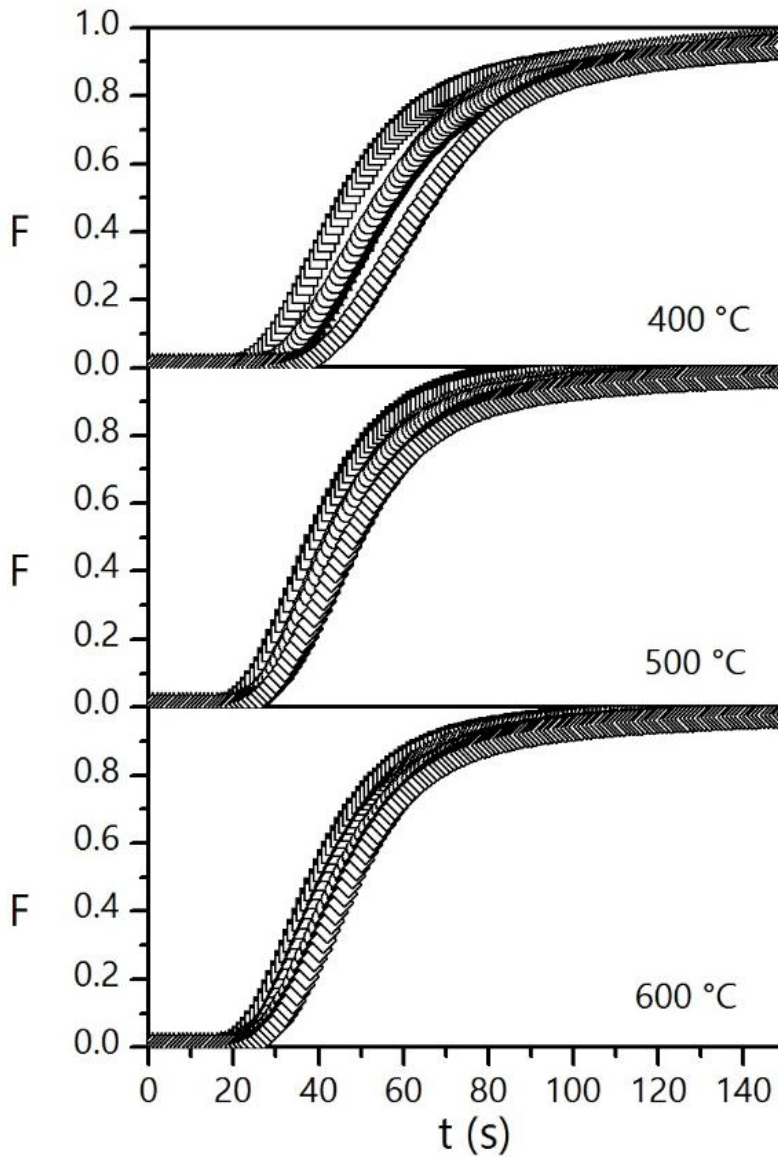
**Figura 10.9.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Miscanthus sinensis*.



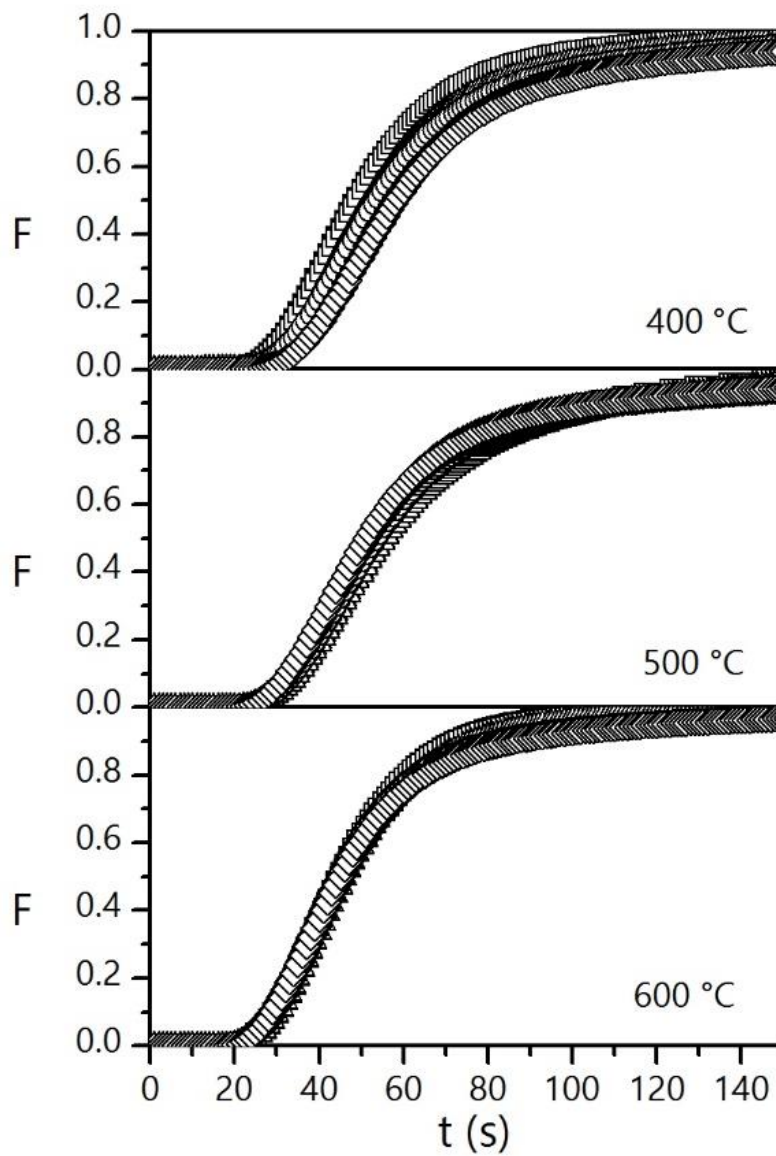
**Figura 10.10.** Deconvolución de la curva DTG correspondiente a la degradación de *Rumex tianschanicus*.



## 10.2. Apéndice B

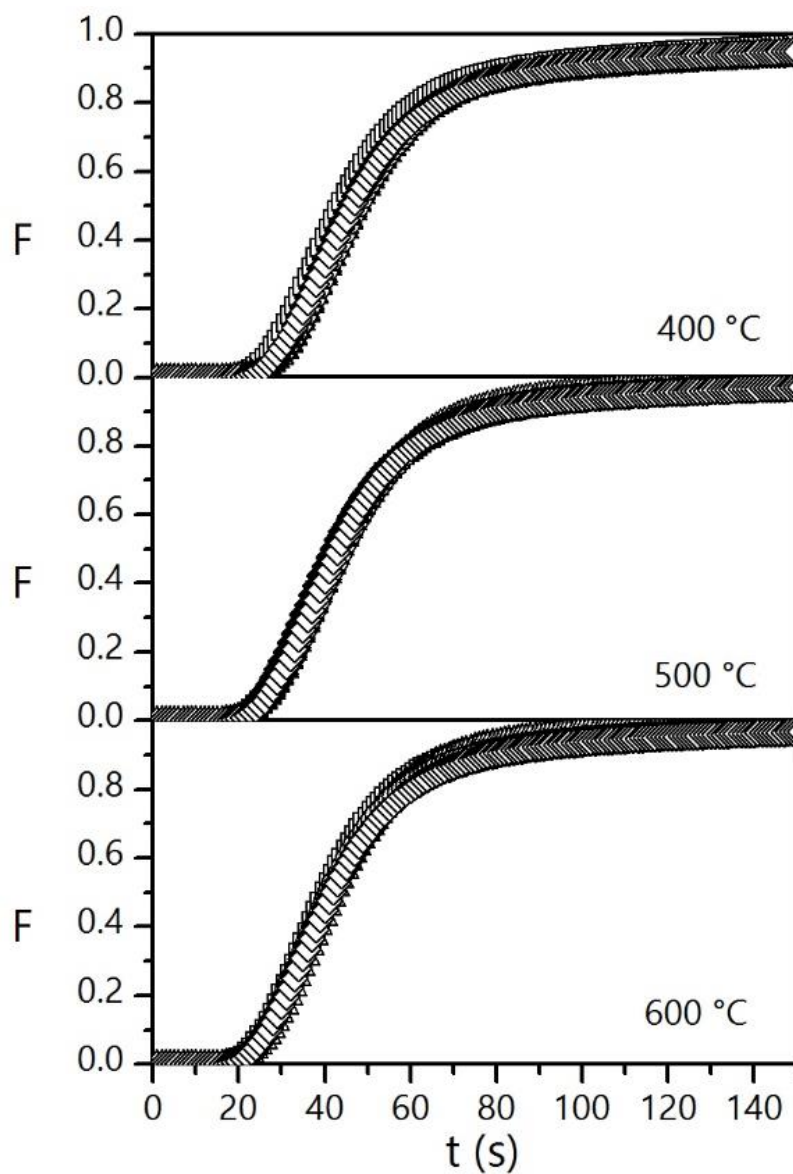


**Figura 10.11.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . Algas. ■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.

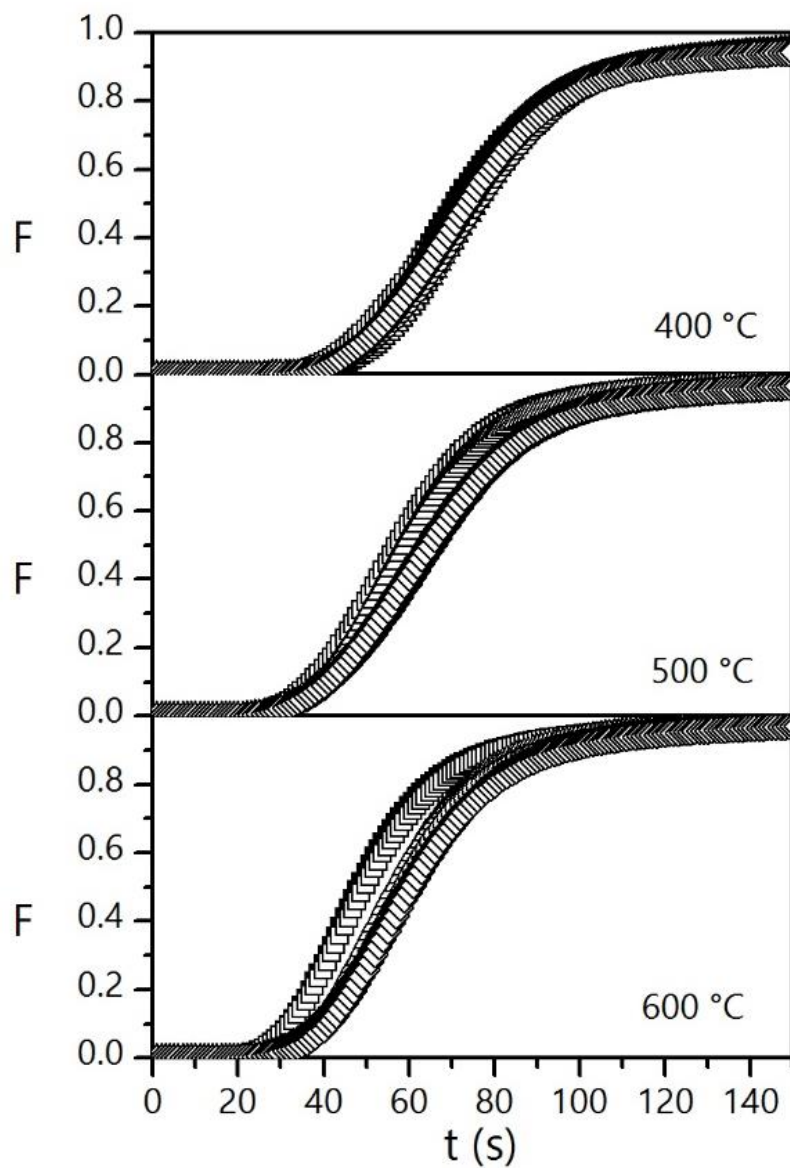


**Figura 10.12.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . Cáscara de arroz.

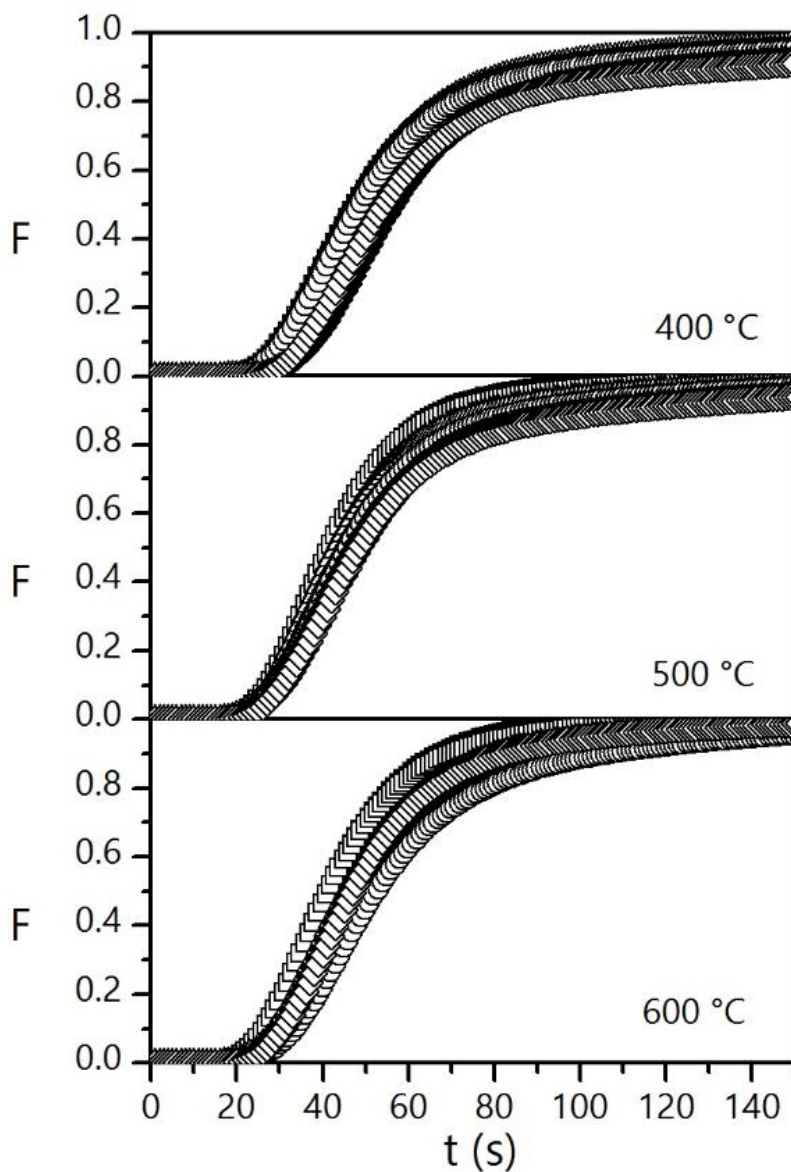
■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.



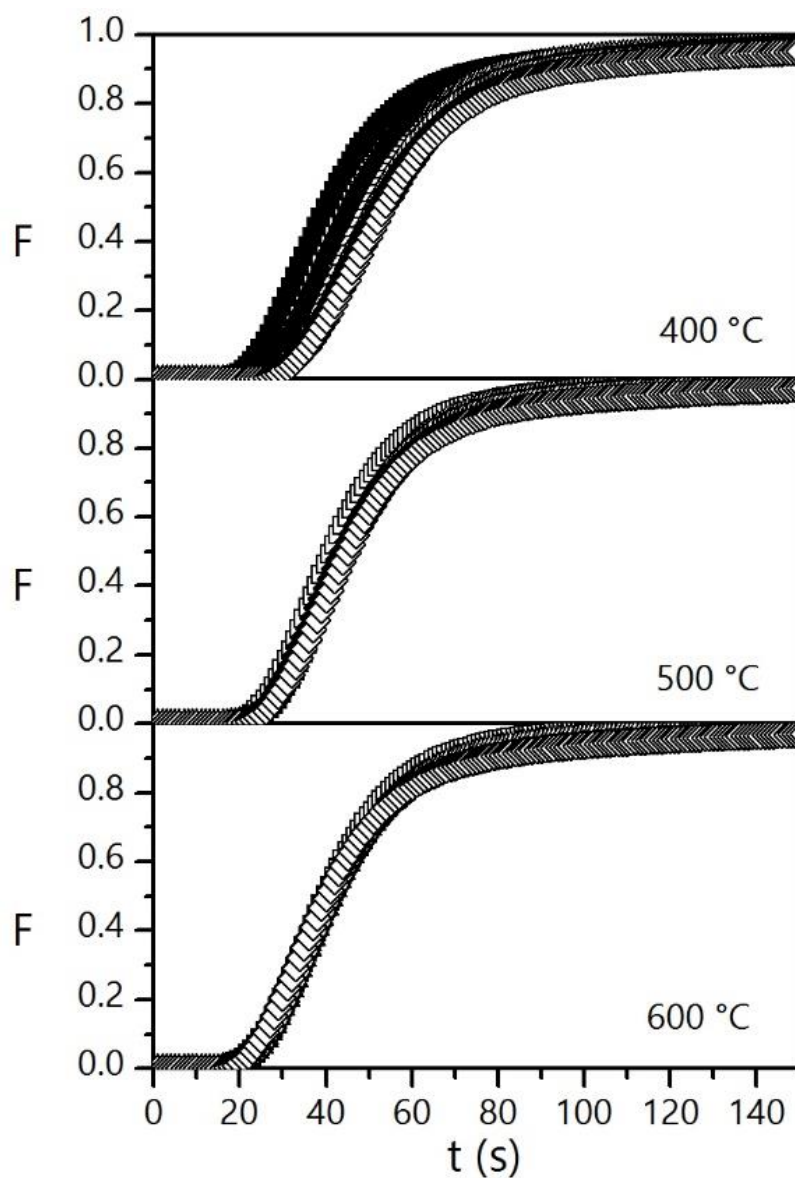
**Figura 10.13.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . Miscanthus. ■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.



**Figura 10.14.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . Hueso de aceituna. ■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.



**Figura 10.15.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . Rumex. ■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.



**Figura 10.16.** Evolución con el tiempo de la concentración de CO en la corriente de salida de gases expresada como curva  $F(t)$ . Serrín. ■, □ 0.1 g, ▲, △ 0.2 g, ◆, ◇ 0.3 g, ●, ○ 0.4 g.