

eman ta zabal zazu



**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA
FACULTAD DE CIENCIAS
DPTO. INGENIERIA QUIMICA**

COMBUSTION Y PIROLISIS DE RESIDUOS DE MADERA EN SPOUTED BED CONICO

MEMORIA

**Que para optar al Grado de Doctor en
Ciencias (Sección Químicas) presenta
D. Roberto Aguado Zárraga.**

Enero 1999

*Emandako beroaren eta maitasunaren truke,
Tesi honen garapenean lagundu didaten guztiei.*

Memoria hau argia ikusteko prest dagoen une honetan, urte hauetan zehar beroren garapenean lagundu didaten guztiak datozkit burura. Guzti hauek zerbait eman diote Lanari, eta beraz, lerro hauen bidez nire eskerrik zintzoenak eman nahi nizkieke.

Hasteko, nigan izan duten konfidantza eta emandako aholkuak eskertu gura nizkieke Javier Bilbao eta Martin Olazar katedradunei. Euren zuzendaritza egokia, euren jakintza eta Lan osoaren ikuspuntua, Memoria honen hasieratik bukaeraraino nabari da.

Andrés T. Aguayo, Jose M. Arandes, Ana G. Gayubo, Mari Jose San José eta Astrid Barona: Ikerkuntz Taldeko irakasleen esperientzia eta pazientzia ere eskertu nahiko nuke. Guzti hauen ondoan ikastea gustukoa izan dut, eta emandako aholkuek milaka oztopo gainditzeko ezinbestekoak izan zaizkit.

Eguneroko lanean, nekeak eta pozak batera igarotzeko, beti egon da lagunen bat: Marta, Pedro, Iñaki, Javi E., Manu, Iñigo, Angel, Javi B., Bea, Inma, Ana E., Ani, Mari Luz, Danilo, David, Gorka, Alaitz, Alvaro, Alberto, Sonia, Gotzon, Asier, Clara, Raquel F., Raquel V., Rodrigo... baita Zientzia eta humore ona egiteko asmoz laborategian aritu direnak ere.

Eta bukatzeko, Memoria hau eskaintzen diedan guztiei: Ainhoa, ama, anaiak eta hain zabala bezain zintzoa den familia osoari ere, eskerrik beroenak eman nahi nizkieke. Euren maitasuna, konfidantza, laguntza, une txarrak jasateko pazientzia eta onak ospatzeko alaitasunik gabe Memoria honek inoiz ez zukeen argia ikusiko.

INDICE

OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCION	5
1.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS SPOUTED BEDS	7
1.2. EL SPOUTED BED CONICO	12
1.2.1. Regímenes fluidodinámicos. Factores de diseño y condiciones de operación	12
1.2.2. Correlaciones fluidodinámicas	15
1.2.3. Modelos para el flujo del gas	17
1.2.4. Modelos para el flujo del sólido	20
1.3. APROVECHAMIENTO DE BIOMASA VEGETAL	25
1.3.1. La biomasa vegetal	25
1.3.1.1. Clasificación	25
1.3.1.2. Estructura	29
1.3.2. La biomasa como fuente de energía y como materia prima	30
1.3.3. Combustión	34
1.3.4. Pirólisis	36
1.3.4.1. El producto líquido de la pirólisis	41
1.3.4.2. Valorización de los productos líquidos de pirólisis por transformación catalítica	46
2. PARTE EXPERIMENTAL	55
2.1. CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS DE MADERA	57
2.2. ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO Y CALORIMETRICO DE LA PIROLISIS	63

2.3. PIROLISIS EN MICRORREACTOR	67
2.4. PLANTA PILOTO DE COMBUSTION	71
2.4.1. Descripción	71
2.4.2. Operación	79
2.4.3. Caracterización de los gases de combustión	91
2.5. PLANTA PILOTO DE PIROLISIS	86
2.5.1. Descripción	86
2.5.2. Condiciones y método de operación	96
2.5.3. Caracterización de los productos de pirólisis	101
2.5.3.1. Char	101
2.5.3.2. Producto líquido	101
2.5.3.3. Fracción gaseosa	103
2.6. PIROLISIS CATALITICA	104
2.6.1. Preparación del catalizador	104
2.6.2. Caracterización del catalizador	106
3. HIDRODINAMICA DE MATERIALES DE BIOMASA	113
3.1. HIDRODINAMICA EN SPOUTED BED Y EN SPOUTED BED DILUIDO	115
3.1.1. Spouted bed	115
3.1.2. Spouted bed diluido	116
3.2. REGIMEN DE TRANSICION	117
4. OPERACION DE LA PLANTA PILOTO DE COMBUSTION	125
4.1. EL SPOUTED BED COMO COMBUSTOR	127
4.2. MAPA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION	130
4.2.1. Modelado del combustor	131

4.2.2. Resultados experimentales	133
4.3. PERFILES DE TEMPERATURA EN EL COMBUSTOR	137
4.4. CONDICIONES PARA LA OPTIMACION DEL RENDIMIENTO ENERGETICO	146
4.5. COMPOSICION DE LOS GASES DE COMBUSTION. RESTRICCIONES MEDIOAMBIENTALES	148
5. CINETICA DE LA PIROLISIS	155
5.1. CINETICA DE LA PIROLISIS DE BIOMASA EN LA BIBLIOGRAFIA	157
5.2. CONVERSION DE LA BIOMASA	164
5.2.1. Resultados cinéticos en termobalanza hasta 350 °C	164
5.2.1.1. Fracción pirolizable	165
5.2.1.2. Parámetros cinéticos	167
5.2.2. Resultados cinéticos en microrreactor de pirólisis en el intervalo 350-700 °C	179
5.3. RESULTADOS CINETICOS Y RENDIMIENTOS EN LA PLANTA PILOTO	185
5.3.1. Conversión de biomasa	185
5.3.2. Formación de productos	193
5.3.2.1. Gases	193
5.3.2.2. Líquidos volátiles	199
5.3.2.3. Char	204
6. OPERACION DE LA PLANTA DE PIROLISIS EN CONTINUO	211
6.1. COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS	214
6.1.1. Gases	214
6.1.2. Líquidos	216
6.1.2.1. Fracción líquida ligera	216
6.1.2.2. Fracción líquida pesada	223

6.1.3. Char	225
6.2. RENDIMIENTOS	231
6.3. PIROLISIS CATALITICA CON ZEOLITA HZSM-5	235
6.3.1. Rendimientos globales	236
6.3.2. Composición de los productos	240
7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	249
7.1. RESUMEN	251
7.2. CONCLUSIONES	253
8. NOMENCLATURA	257
9. BIBLIOGRAFIA	267
10. APENDICES	289
APENDICE A	291
APENDICE B	297
APENDICE C	307
APENDICE D	323
APENDICE E	341
APENDICE F	347
APENDICE G	353
APENDICE H	359
APENDICE I	367

OBJETIVOS

Esta Tesis persigue establecer las bases de una investigación que se prevé amplia, sobre la aplicación del contacto gas-sólido en spouted beds cónicos para el aprovechamiento de la biomasa, bien energético, por combustión, o bien integral, vía transformación por pirólisis en productos químicos de síntesis o en hidrocarburos susceptibles de ser utilizados directamente como combustibles o transformados.

Se han adoptado como reacciones de interés la combustión y la pirólisis de serrín, aunque se persigue que la información obtenida pueda servir de fundamento para otros procesos de transformación susceptibles de ser realizados con éxito con la misma tecnología, como la gasificación, y para otros materiales, tanto de biomasa vegetal como de otros orígenes (plásticos y neumáticos de deshecho). Dado que las perspectivas de la pirólisis son mucho más amplias y respetuosas con el medio ambiente que las de la combustión, puede entenderse nuestro primer estudio de la combustión como una primera etapa lógica por su sencillez, aunque nuestro interés ha sido mayor en la pirólisis, cuyas posibilidades, incluso en el aprovechamiento de la biomasa vegetal, aunque muy estudiadas, son aún desconocidas.

La investigación desarrollada pretende dar aplicación al estudio fluidodinámico y de modelado de los spouted beds, estudio realizado por nuestro grupo de investigación desde hace una década y en cuyo marco se han realizado anteriormente 6 Tesis Doctorales. El spouted bed cónico se ha revelado como una tecnología original muy adecuada para el contacto gas-sólido, especialmente cuando el sólido tiene una textura irregular y una apreciable distribución de tamaños (como ocurre con la biomasa), y cuando se requiere una amplia versatilidad en el flujo de gas. La turbulencia en el

lecho ofrece buenas perspectivas para conseguir la elevada velocidad de calentamiento del sólido en un lecho que mantenga la cualidad de la isothermicidad. En suma, el spouted bed cónico, operativo desde la velocidad mínima de spouted bed hasta el régimen de jet spouted bed (o spouted bed diluido), puede ser una alternativa al lecho fluidizado, con la versatilidad en el flujo de gas y en las características del sólido como principales virtudes características.

Queda fuera del alcance de un primer trabajo como éste la implantación de una planta piloto cuya información pueda extrapolarse directamente a escala industrial. Sin embargo, se ha decidido realizar la investigación en base a dos plantas de laboratorio versátiles, de operación en continuo, con la escala suficiente para analizar el efecto de las condiciones de operación en un amplio intervalo y para obtener en el caso de la pirólisis, muestras reproducibles de las corrientes de productos gaseosos, líquidos y sólido (char) que posibiliten un análisis detallado. Igualmente en la combustión se persigue el conocimiento del régimen de temperatura para futuras implantaciones, a mayor escala, de los equipos de transmisión de calor. Es por tanto un objetivo aplicado de esta Tesis construir y hacer operativas sendas plantas para combustión y pirólisis de biomasa vegetal, en las que puedan estudiarse aspectos tecnológicos susceptibles de ser extrapolados a escalas superiores.

Tanto la combustión como la pirólisis de biomasa vegetal son procesos de una gran antigüedad. Por esto y por su renovada importancia estratégica en el área de las materias primas alternativas al petróleo y en el campo medioambiental, son procesos ampliamente estudiados en la bibliografía. Es un objetivo de esta Tesis enmarcar la realidad de los resultados de nuestra original técnica en el amplio espectro de los resultados de la aplicación de otras técnicas y tal vez la más utilizada es el lecho fluidizado. Sin embargo, y sobre todo en la reacción de pirólisis existen aún importantes lagunas en aspectos básicos de la cinética de pirólisis, la cual es necesaria para una futura simulación del reactor y para los correspondientes estudios de extrapolación a mayor escala. Es por tanto que hemos considerado conveniente abordar también el estudio de estos aspectos básicos, en primer lugar con el afán de aprender un campo desconocido para nuestro grupo, en segundo lugar para caracterizar la cinética de pirólisis de nuestra materia prima, y en tercer lugar para analizar las posibilidades que nuestra planta de laboratorio puede ofrecer para el estudio cinético, frente a la técnicas termogravimétricas o a otros equipos como el microrreactor de pirólisis.

Entre los aspectos de interés futuro y por otro lado menos conocidos de la pirólisis de la biomasa vegetal está la obtención del producto líquido y el

aprovechamiento del mismo. En este aspecto se ha centrado gran parte de nuestra atención. Igualmente la tecnología posibilita la realización *in situ* de la pirólisis catalítica, aspecto ensayado y en el cual habida cuenta de la experiencia del grupo debe entenderse la contribución de esta Tesis únicamente como un trabajo previo para evaluar las posibilidades de trabajos futuros con mayor extensión.

1. INTRODUCCION

1.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS SPOUTED BEDS

1.2. EL SPOUTED BED CONICO

1.2.1. Regímenes fluidodinámicos. Factores de diseño y condiciones de operación

1.2.2. Correlaciones fluidodinámicas

1.2.3. Modelos para el flujo del gas

1.2.4. Modelos para el flujo del sólido

1.3. APROVECHAMIENTO DE BIOMASA VEGETAL

1.3.1. La biomasa vegetal

1.3.1.1. Clasificación

1.3.1.2. Estructura

1.3.2. La biomasa como fuente de energía y como materia prima

1.3.3. Combustión

1.3.4. Pirólisis

1.3.4.1. El producto líquido de la pirólisis

1.3.4.2. Valoración de los productos líquidos de pirólisis por transformación catalítica

1. INTRODUCCION

1.1. ASPECTOS GENERALES DE LOS SPOUTED BEDS

El régimen de spouted bed es una forma de contacto (generalmente gas-sólido) alternativa a los lechos fijo y fluidizado, que resulta interesante cuando estos regímenes presentan limitaciones, establecidas por las características físicas del sólido y por el tiempo de residencia del gas (Mathur y Epstein, 1974a).

Tras los trabajos pioneros de Mathur y Gishler (1955a,b) utilizando el spouted bed para el secado de grano, las primeras unidades comerciales de las que se tiene conocimiento fueron instaladas en Canadá para el secado de grano y de productos vegetales (guisantes, lentejas, lino), sólidos de tamaño superior al manejable en lechos fluidizados y para cuyo secado el contacto gas-sólido en contracorriente de los spouted beds ofrece un elevado rendimiento a temperaturas reducidas y por tanto sin afectar a las características del material. Es asimismo destacable el éxito inmediato de la técnica para la granulación de fertilizantes (Berquin, 1961, 1964), éxito atribuible a una prestación característica de este régimen, la recirculación y movimiento cíclico del sólido (Bridgwater, 1985) que ofrece un recubrimiento regular. La bibliografía más antigua sobre el spouted bed son los libros de Leva (1959) y de Zabrodsky (editado en inglés en 1966) donde se recogen las grandes diferencias del mecanismo de flujo del sólido y del gas, con respecto a los mecanismos de la fluidización. En estos libros se centra el interés de la técnica en su capacidad de tratamiento de partículas grandes, manteniendo muchas de las ventajas que tiene la fluidización en el tratamiento de partículas pequeñas.

Si bien se entiende que la geometría convencional de un spouted bed es la de un contactor de sección cilíndrica con una base cónica (para evitar zonas muertas y con volumen casi despreciable frente al de la sección cilíndrica), también se han estudiado otras geometrías en aras de conseguir objetivos específicos (Passos y cols., 1987; Nitta y Morgan, 1992). Entre las modificaciones destacaremos: lechos poco profundos donde el volumen de la sección cilíndrica es del orden del de la sección cónica; base plana; dispositivos (tubos internos) para definir el flujo del spout; introducción del fluido también por la zona anular (lecho mixto spouted-fluidizado), o geometría exclusivamente cónica.

Las características básicas de un spouted bed se ilustran en la Figura 1.1 para una geometría convencional. El gas abre una cavidad cilíndrica, "spout" o zona central, en su ascenso desde la abertura de la base hacia la superficie del lecho. Parte del gas asciende por la zona anular que rodea al spout, por la que descende el sólido.

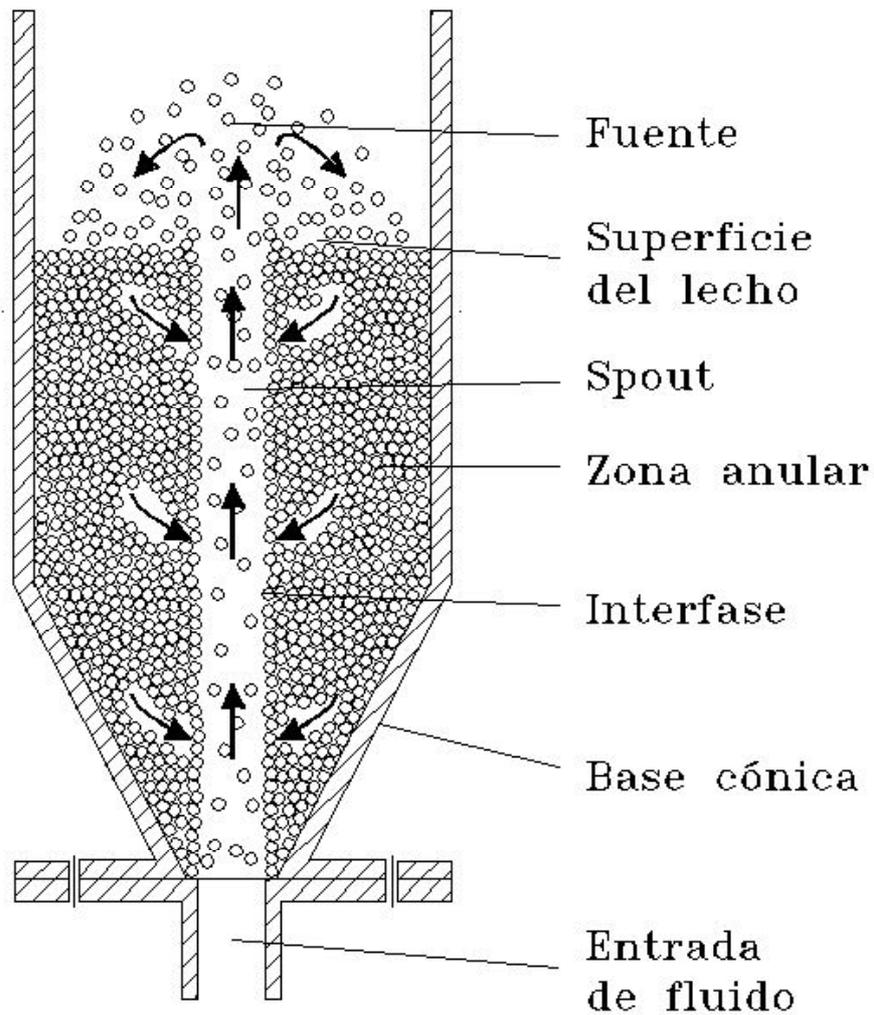


Figura 1.1. Esquema y características del régimen de spouted bed.

Las partículas de sólido describen un movimiento cíclico, de forma que descienden por la zona anular (lecho móvil descendente) y son recogidas por el gas que asciende en el spout, preferentemente en la base (lo que es facilitado por la sección cónica en esta posición) pero también en todas las posiciones longitudinales de la pared del spout. En la región superior del lecho, denominada "fuente", las partículas son "escupidas" en un movimiento "en surtidor" (de aquí la denominación anglosajona del régimen) y pasan a formar parte del lecho móvil anular descendente. Quedan por tanto establecidas en el spouted bed tres zonas características del lecho: spout, anular y fuente.

En los spouted beds convencionales, es generalmente aceptado que utilizando un valor convencional del ángulo de la base próximo a 60° se trabaja en condiciones estables con gran versatilidad y el aumento del volumen útil del contactor que podría conseguirse con un aumento del ángulo de la base, resulta despreciable frente al volumen total del lecho.

Atendiendo a las características del spouted bed y del lecho fluidizado (Bridgwater, 1985; San José, 1991; Peñas, 1993; Llamosas, 1995) podemos hacer la siguiente comparación:

- La pérdida de carga en el spouted bed es inferior a la de un lecho fluidizado, lo que se debe a la generación de una fuerza vertical en la zona de spout, la cual soporta parcialmente el sólido de la zona anular.
- El contacto gas-sólido es superior en el spouted bed para partículas relativamente grandes ($d_p > 500 \mu\text{m}$), debido a que: a) Parte del gas asciende atravesando la zona anular; b) El gas que asciende por el spout desplaza las partículas de la interfase spout-zona anular, favoreciendo la transferencia de calor y de materia. Estaba establecido en la bibliografía que el spouted bed convencional presenta dificultades para trabajar con partículas de tamaño inferior a $500 \mu\text{m}$, con las que el movimiento cíclico del sólido característico del spouted bed es alterado por el movimiento de mezcla característico de la fluidización (Rooney y Harrison, 1974). En trabajos de nuestro grupo se ha comprobado que esta limitación puede corregirse con un adecuado diseño de la entrada del gas (Olazar y cols., 1996a).
- El spouted bed es apropiado para el procesado de materiales que se aglutinan o que en general requieran el movimiento de sus capas superficiales, pues la acción de atrición ejercida en el spout, por el contacto spout-zona anular y por la fuente resulta eficaz en la ruptura de los aglomerados de estos materiales.

- A diferencia del lecho fluidizado, el spouted bed es útil para el procesado de materiales de diferente tamaño, en particular para distribuciones discretas. La operación a velocidad por encima de la de arrastre de las partículas más grandes en el spout, asegura que todas las partículas describen los ciclos completos de desplazamiento en spout-fuente-zona anular. Por otro lado, el diseño de base del contactor (con geometría cónica) impide la formación de zonas muertas para el sólido. El resultado es una menor segregación en el spouted bed que en el lecho fluidizado.
- El desplazamiento en contracorriente del sólido y el gas en el spouted bed evita una variación brusca en la temperatura del sólido, por lo que resulta adecuado para el tratamiento térmico de materiales sensibles (alimentos, productos farmacéuticos, materiales poliméricos), a la vez que permite utilizar aire con una temperatura más elevada.
- La construcción del spouted bed es sencilla, pues no requiere de placa ni otro artefacto distribuidor del gas. Esta simplicidad, que evita la mayor dificultad en el diseño del lecho fluidizado, da al spouted bed construido una gran versatilidad y hace fácil el aumento de escala. En la bibliografía se describen spouted beds de hasta 2.5 m de diámetro, 12.5 m de altura, con un venturi de entrada de 0.5 m de diámetro, para el granulado de 200-300 t/día de fertilizantes.
- El contacto vigoroso gas-sólido, junto con la uniformidad de las trayectorias cíclicas del sólido hace que el spouted bed ofrezca un buen comportamiento en el granulado, encapsulado y recubrimiento de productos, que alcanzan una elevada consistencia y una esfericidad uniforme. Es posible formar gránulos con materiales difíciles de prensar, como por ejemplo el acetato de potasio o el pentaclorofenato de potasio.
- El régimen de spouted bed permite la alimentación continua del sólido, bien directamente a la zona anular, o bien desde la base, conjuntamente con el flujo de gas, lo cual no es factible en el lecho fluidizado.

En la bibliografía se puede recoger información sobre las diferentes aplicaciones de los spouted beds:

- A) *Procesos físicos*: mezclado de sólidos; granulado; secado de suspensiones y de materiales granulados (productos agrícolas y polímeros); recubrimiento de comprimidos; precalfacción de carbón; recuperación de aerosoles y regeneración de adsorbentes; refrigeración de fertilizantes; y pulverizado.

B) *Procesos químicos*: recubrimiento de partículas de combustibles nucleares; reacción-granulación; pirólisis de carbón y de pizarras bituminosas; gasificación de carbón y de biomasa; activación de carbón; producción de coque a partir de turba; reducción de mineral de hierro y de vanadio; producción de clinker de cemento; combustión de residuos agrícolas y de combustibles no gaseosos; intercambio iónico; y craqueo térmico de fracciones pesadas del petróleo.

A pesar de las importantes aplicaciones y perspectivas esperanzadoras de los spouted beds, puede considerarse que el conocimiento de su hidrodinámica es peor que la del lecho fluidizado. Existen importantes lagunas en el conocimiento de los spouted beds, entre las que Zabala (1997) destaca:

- Precariedad en la descripción del flujo de gas. El gas se distribuye ascendiendo en la zona de spout y en la zona anular. El resultado será una distribución de tiempos de residencia, para cuyo conocimiento será necesario conocer los perfiles de velocidad en las dos zonas de ascenso. Los modelos para caracterizar el flujo de gas, son escasos y con una fuerte dosis de empirismo (Lim y Mathur, 1976; Peñas, 1993).
- Simplificación en la definición del spout. A pesar de las observaciones experimentales de que la situación real es más compleja, el diseño se realiza bien considerando el diámetro del spout igual al diámetro de la entrada al contactor, o bien adoptando un diámetro medio deducido empíricamente (Mc Nab, 1972).
- Precariedad en la descripción del flujo de sólido. Se considera simplificada que el sólido describe un ciclo perfecto, incorporándose en la base del spout (Benkrif y Caram, 1989), o que la incorporación es lineal con la altura del spout (Mathur y Epstein, 1974b). Asimismo se considera que la fuente distribuye uniformemente el sólido en las posiciones radiales de la parte superior del lecho, y que el sólido desciende por la zona anular con velocidad uniforme en todas las posiciones radiales.

Las desviaciones de las simplificaciones comentadas con respecto a la realidad son especialmente importantes cuando se aplican los spouted beds cilíndricos de base cónica en condiciones no convencionales. Así se ha comprobado que con lechos poco profundos la hidrodinámica está afectada por la geometría de la base cónica del contactor (San José y cols., 1996) y que el diámetro del spout presenta una acusada evolución con la posición longitudinal en el contactor, que es diferente según las

condiciones de operación (factores geométricos del sistema contactor-partícula y velocidad del fluido) (San José y cols., 1995).

1.2. EL SPOUTED BED CONICO

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 contacto. Esta es la situación requerida cuando el sólido es adherente, como en la combustión de carbones grasos (Uemaki y Mathur, 1976), encapsulado de sólidos (Kucharski y Kmiec, 1989), o en polimerización catalítica (Zabala, 1997), la cual fue la primera aplicación del spouted bed cónico ensayada por nuestro grupo de investigación. Para nuestro objetivo la situación es similar, pues los residuos de madera 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 resumimos a continuación.

1.2.1. Regímenes fluidodinámicos. Factores de diseño y condiciones de operación

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

Para ilustrar la génesis y posterior expansión de un spouted bed cónico, en la Figura 1.2 se muestra la evolución con la velocidad del gas de la pérdida de carga (San José, 1991). Inicialmente en el lecho fijo, la pérdida de carga aumenta con 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 entre las zonas anular y de spout.

Cuando se sigue aumentando la velocidad del gas, ambas zonas se empiezan a confundir entre sí, y la pérdida de carga disminuye, situación que puede considerarse de "transición" (zona c). La transición evoluciona hasta que resulta imposible distinguir entre las zonas 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) (Olazar y cols., 1992).

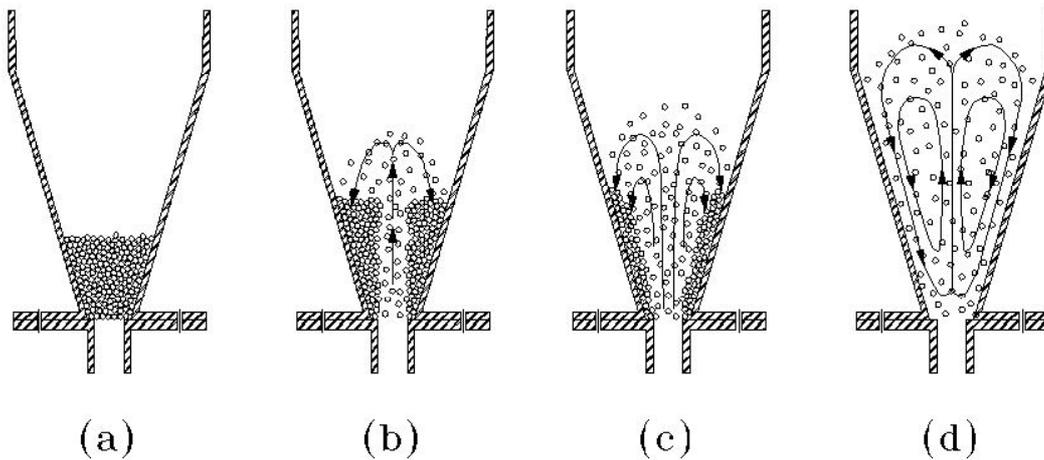
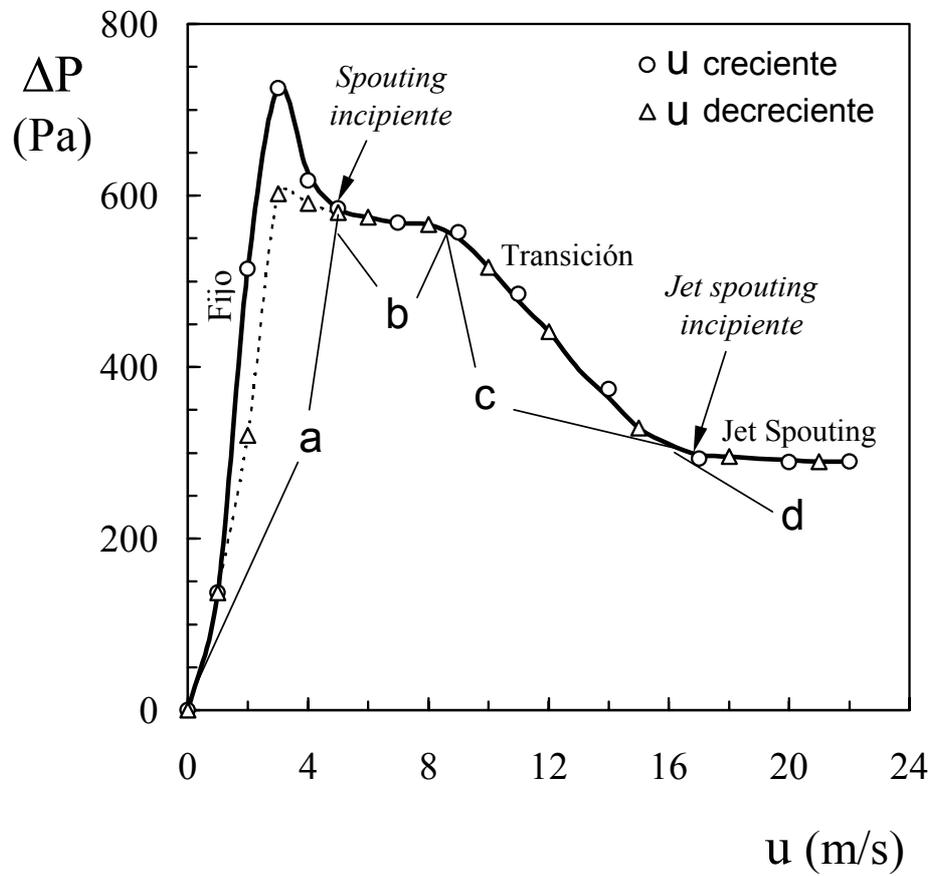


Figura 1.2. Evolución de la pérdida de carga y del movimiento de las partículas al aumentar la velocidad del gas en un lecho cónico (San José, 1991).

En la Figura 1.2 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 de spouted bed (velocidad mínima de spouting) se realiza con mayor precisión y reproducibilidad a partir de los valores de pérdida de carga en la deceleración (Mathur y Epstein, 1974b; Kucharski y Kmiec, 1983; San José, 1991).

En trabajos previos de nuestro 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 comprendidos 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 la entrada/diámetro de la base del cono, D_0/D_i

Para spouted bed y spouted bed diluido, D_0/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 aumento de la inestabilidad debido a movimientos de rotación.

Angulo del cono, γ

Para spouted bed no existe límite superior del ángulo del cono, γ , que podría aumentarse hasta la geometría cilíndrica. El límite inferior es de 25° , dado que para ángulos menores el lecho es inevitablemente inestable, y la relación D_0/D_i debiera ser considerablemente inferior a los valores del intervalo estudiado, entrando en las dimensiones óptimas 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.

En spouted bed diluido, γ debe estar comprendido entre 25° y 45° . Para ángulos más pequeños, las partículas pequeñas alcanzan un régimen básicamente de mezcla, sin que exista el movimiento cíclico característico del régimen del 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. Para ángulos superiores a los de este intervalo, 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_0/d_p

Mientras en spouted bed con contactores cilíndricos, la estabilidad del lecho aconseja una relación D_0/d_p próxima a 20 (Mathur y Gishler, 1955a; Passos y cols., 1987), con contactores cónicos se consiguen operaciones estables con un amplio intervalo de valores de D_0/d_p , que puede estar comprendido entre 2 y 60.

En spouted bed diluido, D_0/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 0.70, para las que se alcanza la homogeneidad del lecho. El límite superior corresponde a porosidades de al menos 0.99.

1.2.2. 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 propuesto las siguientes correlaciones:

* Para el cálculo de la velocidad mínima (Olazar y cols., 1992):

- En spouted bed:

$$(Re_o)_{ms} = 0.126 Ar^{0.5} (D_b/D_o)^{1.68} [\tan(\gamma/2)]^{-0.57} \quad (1.1)$$

- En spouted bed diluido:

$$(Re_o)_{mj} = 6.891 Ar^{0.35} (D_b/D_o)^{1.46} [\tan(\gamma/2)]^{-0.53} \quad (1.2)$$

* Para el cálculo de la pérdida de carga máxima (Olazar y cols., 1993a):

- Referida a la pérdida de carga en spouted bed:

$$\Delta P_M / \Delta P_S = 1 + 0.116 (H_O/D_O)^{0.50} [\tan(\gamma/2)]^{-0.80} Ar^{0.0125} \quad (1.3)$$

- Referida a la pérdida de carga en spouted bed diluido:

$$\Delta P_M / \Delta P_j = 24 [\tan(\gamma/2)]^{-0.41} (Re_o)_{mj}^{-0.36} (H_O/D_O)^{0.047} \{1 + 6.65 Ar^{0.2} (H_O/D_O)^{1.2} [\tan(\gamma/2)]^{0.5}\} \quad (1.4)$$

* Para el cálculo de la pérdida de carga en operación (Olazar y cols., 1993a):

- En spouted bed:

$$\Delta P_S / H_O \rho_b g = 1.20 [\tan(\gamma/2)]^{-0.11} Re_o^{-0.06} (H_O/D_O)^{0.08} \quad (1.5)$$

- En spouted bed diluido:

$$\Delta P_j / H_O \rho_b g = 0.05 [\tan(\gamma/2)]^{0.30} Re_o^{0.30} (H_O/D_O)^{0.033} \quad (1.6)$$

* Para el cálculo de la expansión del lecho (porosidad) (San José y cols., 1993):

$$(\varepsilon - \varepsilon_o) / (1 - \varepsilon) = 215 (F_D / F_G)^{1.74} (D_b / D_o)^{1.35} \gamma^{1.95} \quad (1.7)$$

Se ha deducido una correlación para el dimensionado del diámetro superior del contactor en función de la altura de lecho a tratar (Olazar y cols., 1993b):

$$D_c^3 = D_b^3 (1 + \psi) - D_i^3 \psi \quad (1.8)$$

donde:

- Para spouted bed:

$$\psi = \psi_s = 8.94 \cdot 10^2 u_r^{1.74} Ar^{-0.87} (D_b/D_o)^{0.793} [\tan(\gamma/2)]^{-0.992} \gamma^{1.95} \left\{ 1 + 0.036 u_r^{0.687} Ar^{0.344} (D_b/D_o)^{-0.22} [\tan(\gamma/2)]^{-0.392} \right\}^{1.74} \quad (1.9)$$

- Para spouted bed diluido:

$$\psi = \psi_j = 2.58 \cdot 10^4 u_r^{3.48} Ar^{-0.522} (D_b/D_o)^{-0.529} [(\tan(\gamma/2))]^{-1.844} \gamma^{1.95} \quad (1.10)$$

En los spouted beds cónicos, la velocidad media del fluido referida al diámetro del contactor varía con la altura, y como consecuencia existe una altura mínima del lecho estancado, $(H_o)_m$, por debajo de la cual la velocidad en la parte superior es superior a la mínima de fluidización. Esta situación es una de las causas de la inestabilidad apreciada experimentalmente. La ecuación deducida para el cálculo de la altura mínima es (Olazar y cols., 1993b):

$$(H_o)_m = 1.41 \cdot 10^{-11} [(\rho_s - \rho)/\rho]^{2.75} (D_i/D_o)^{-0.47} (D_o/d_p)^{0.63} [\tan(\gamma/2)]^{-0.30} \quad (1.11)$$

1.2.3. 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 y cols. (1994) con la propuesta de un modelo, Figura 1.3, 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 1.3 y cuya geometría es consecuencia de la geometría entrada-contacto.

La posición en el flujo de gas y los tubos de corriente en los modelos para spouted bed y para spouted bed diluido, Figuras 1.3 y 1.4, quedan definidos por el trazado de M arcos o isoclinas de radio esférico ρ (que define la posición longitudinal) y de N líneas rectas o isoclinas de coordenada angular θ (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 (1978), 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 Figuras 1.3 y 1.4 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.

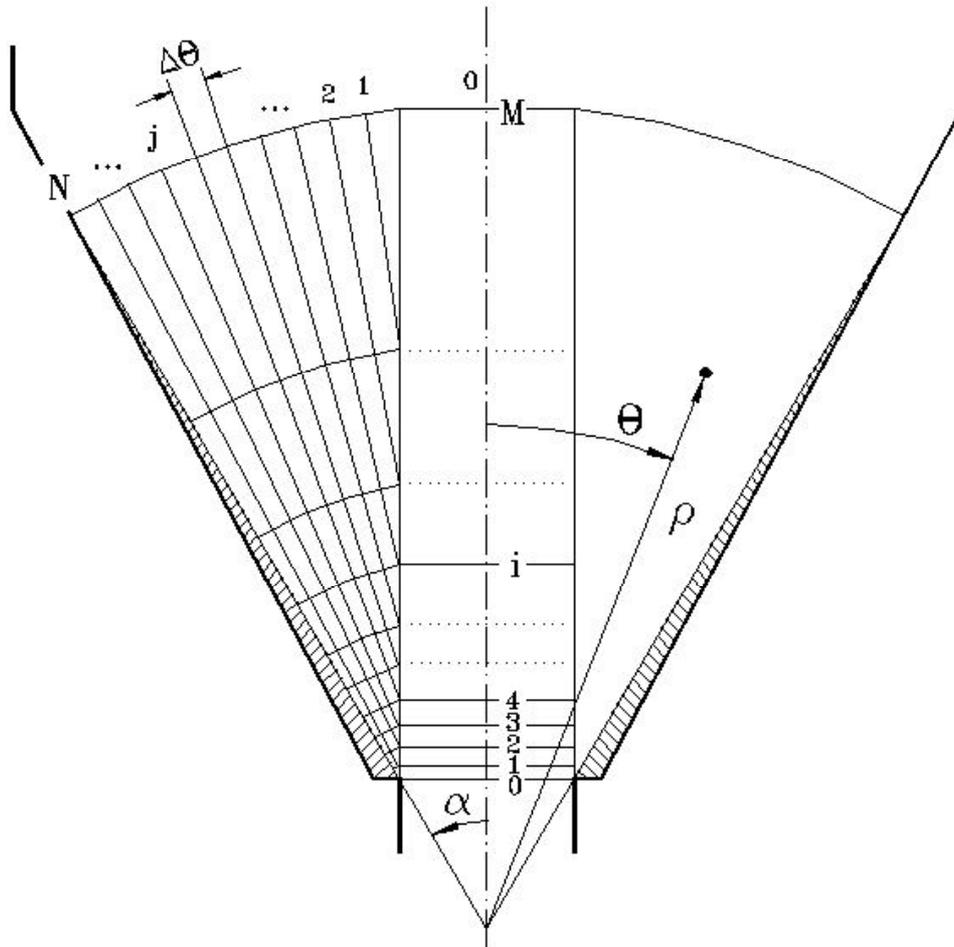


Figura 1.3. Geometría del modelo de flujo de gas para spouted bed. Elementos de volumen y tubos de corriente (San José y cols., 1994).

Para spouted bed diluido Olazar y cols. (1994b, 1996a) han propuesto un modelo cuya geometría de los tubos de corriente, Figura 1.4, es igualmente establecida en relación directa con la geometría de la entrada-contactador.

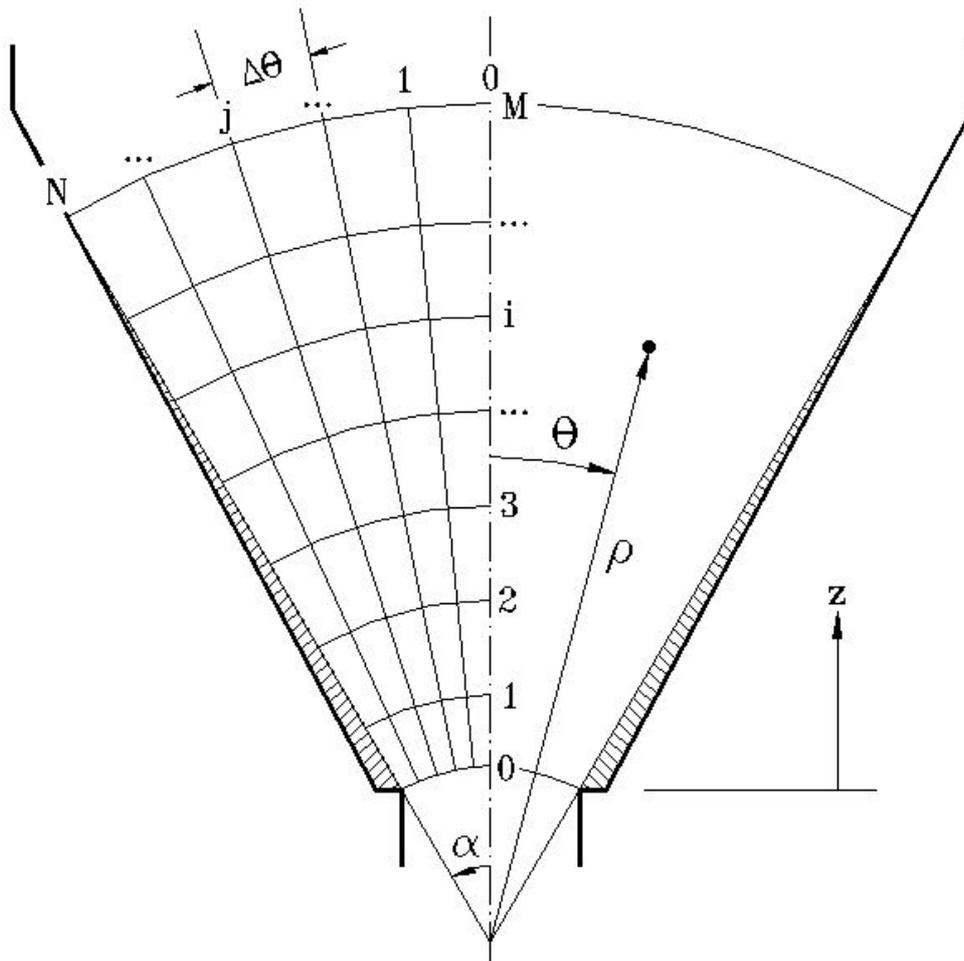


Figura 1.4. Geometría del modelo de flujo de gas para jet spouted bed. Elementos de volumen y tubos de corriente (Olazar y cols., 1994b, 1996a).

Las ecuaciones de conservación para el cálculo de la distribución del tiempo de residencia del fluido en el reactor se establecen en base a los modelos de la Figuras 1.3 y 1.4 e introduciendo las siguientes suposiciones:

En el spouted bed, Figura 1.3:

- 1) El gas circula en la zona de spout en flujo de pistón.
- 2) En cada elemento de fluido hay transferencia de materia hacia la zona anular.
- 3) El caudal de gas se mantiene constante en cada tubo de corriente de la zona anular.
- 4) En cada tubo de corriente, la desviación del flujo de pistón se cuantifica con un coeficiente de dispersión, D , igual para todos los tubos de corriente.
- 5) El gradiente de concentración cumple la ley de Fick.

En el spouted bed diluido, Figura 1.4: Suposiciones 4 y 5.

La resolución de estos modelos para el flujo del gas puede ser considerablemente mejorada considerando aspectos reales de cada sistema particular, como las porosidades locales en el lecho (San José y cols., 1998) y la evolución de la geometría del spout con la posición longitudinal (Olazar y cols., 1995).

1.2.4. Modelos para el flujo del sólido

Recientemente, se ha propuesto (Alvarez, 1997; Olazar y cols., 1999a) y comprobado con una sólida base experimental (Olazar y cols., 1999b) un modelo para describir el flujo de sólido en spouted beds cónicos, cuyas ecuaciones fundamentales y auxiliares se han relacionado en la Tabla 1.1.

El modelo integra el flujo en las zonas de 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. Asimismo 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 (San José y cols., 1998) y la velocidad de ascenso de las partículas en el spout (Olazar y cols., 1998). 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 de 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 1.1. Modelo para describir el flujo de sólido en spouted beds cónicos (Alvarez, 1997; Olazar y cols., 1999a)

ECUACIONES FUNDAMENTALES

ZONA DE SPOUT

Balances de materia

Para el gas:
$$\frac{\partial}{\partial z} [\varepsilon \rho u_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \varepsilon \rho u_r] = 0 \quad (1.12)$$

Para el sólido:
$$\frac{\partial}{\partial z} [(1-\varepsilon)\rho_s v_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r (1-\varepsilon)\rho_s v_r] = 0 \quad (1.13)$$

Balance de cantidad de movimiento

Para el conjunto gas-sólido:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} [\varepsilon \rho u_z u_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \varepsilon \rho u_z u_r] + \frac{\partial}{\partial z} [(1-\varepsilon)\rho_s v_z v_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r (1-\varepsilon)\rho_s v_z v_r] \\ & = - \frac{\partial P}{\partial z} - \rho g - (\rho_s - \rho)(1-\varepsilon)g - G(\varepsilon) \frac{\partial(1-\varepsilon)}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.14)$$

ZONA ANULAR

Balance de fuerzas

Para el sólido:
$$\tan(2\beta) = \frac{\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}}{\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{\partial v_r}{\partial r}} \quad (1.15)$$

Balance de materia

Para el sólido:
$$\frac{\partial}{\partial z} [(1-\varepsilon)\rho_s v_z] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r (1-\varepsilon)\rho_s v_r] = 0 \quad (1.16)$$

Tabla 1.1. Continuación

ECUACIONES AUXILIARES

PARA EL CALCULO DE LA POROSIDAD

En el eje:
$$\varepsilon = 1 - E \left(\frac{z}{H} \right)^2 \quad (1.17)$$

donde
$$E = 1.20 \left(\frac{D_b}{D_o} \right)^{-0.117} \left(\frac{H_o}{D_i} \right)^{-0.969} \left(\frac{u}{u_{ms}} \right)^{-0.710} \gamma^{-0.192} \quad (1.18)$$

En la pared:
$$\varepsilon_w = \varepsilon_o \left(1 + \frac{H-z}{H} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

Perfil radial:
$$\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_w}{1 + \exp \frac{r-r_s}{f(r_s)}} + \varepsilon_w \quad (1.20)$$

donde
$$f(r_s) = 27.81 r_s^{2.41}$$

PARA EL CALCULO DE LA VELOCIDAD DEL SOLIDO

Zona de spout:
$$v_z = v_o \left[1 - \left(\frac{r}{r_s} \right)^{m_z} \right] \quad (1.21)$$

donde
$$\frac{dv_o}{dz} v_o = \frac{3}{4} \frac{C_D \rho (u_o - v_o) |(u_o - v_o)|}{\rho_s d_p} - \frac{(\rho_s - \rho)g}{\rho_s} \quad (1.22)$$

$$m_z = 1 + (m_o - 1) \exp(-100 z^2) \quad (1.23)$$

$$m_o = 1.41 \left(\frac{d_p}{D_i} \right)^{-0.31} \left(\frac{H_o}{D_i} \right)^{0.77} \left(\frac{u}{u_{ms}} \right)^{0.80} \gamma^{0.50} \exp \left(\frac{-1.87 D_o}{D_i} \right) \quad (1.24)$$

Tabla 1.1. Continuación

ECUACIONES AUXILIARES

PARA EL CALCULO DE LA VELOCIDAD DEL GAS

$$\text{En el eje: } u_0 = 8.0 \left(1 + 300 H_0 + 3.8 \frac{H_0}{D_0^2} \right) \gamma^{0.60} (d_p \phi)^{0.80} \left(\frac{K}{1+K} \right) Q_g^* \quad (1.25)$$

$$\text{donde } K = \exp \left[-C_3 (\rho - C_2) / \rho \right] \quad (1.26)$$

$$C_2 = 6.2 D_0 - (d_p \phi)^{0.33} + (0.10 - 1.69 \cdot 10^{-5} \rho_s) \quad (1.27)$$

$$C_3 = (3.68 - 1.42 \cdot 10^{-3} \rho_s) \left(\frac{D_0}{d_p} \right)^{0.70} \left(\frac{D_c}{D_0} \right)^{3.38} \gamma^{1.54} \quad (1.28)$$

$$\text{En la pared: } u_w = 20 \rho^{*2} \exp(-1.4 \rho^{*2}) \quad (1.29)$$

$$\text{donde } \rho^* = \frac{\rho - \rho_0}{\rho - \rho_N} \quad (1.30)$$

$$\text{Perfil radial: } u_z = (u_0 - u_w) f(r,z) + u_w \quad (1.31)$$

$$\text{donde } f = \frac{1}{2} \left\{ a_1 + \left(a_2 + a_3 \frac{r^2}{r_w^2} \right) \cos \left(\frac{\pi r}{r_w} \right) \right\} \quad (1.32)$$

$$a_1 = 2.9317 \frac{\overline{u_z - u_w}}{u_0 - u_w} + 0.1282 \quad (1.33)$$

$$a_2 = 2 - a_1 \quad (1.34)$$

$$a_3 = 2 (a_1 - 1) \quad (1.35)$$

$$\bar{u}_z = \frac{Q_g}{\frac{\pi}{4} \left\{ \bar{\epsilon}_s D_o^2 + \bar{\epsilon}_a \left[(D_i + 2z \tan(\gamma/2))^2 - D_o^2 \right] \right\}} \quad (1.36)$$

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 sólo 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 (Mathur y Epstein, 1974a,b; Lim y Mathur, 1978), en criterios de estabilidad (Khoe, 1980), o por cálculo, bien a partir de restricciones impuestas por la distribución de porosidad y por la pérdida de carga (Kursad y Kilgis, 1983), o simplemente a partir del ajuste empírico al modelo (Day y cols., 1987). El modelo de Krzywansky y cols. (1992) supuso una considerable mejora respecto a los modelos anteriores, considerando la evolución del diámetro del spout con la altura.

1.3. APROVECHAMIENTO DE BIOMASA VEGETAL

1.3.1. La biomasa vegetal

Desde un punto de vista genérico, se define como biomasa, a cualquier tipo de materia orgánica, vegetal o animal originada en un proceso biológico. En el campo energético se acota esta definición, centrándola en las materias primas orgánicas renovables formadas por vía biológica.

Al referirnos al aprovechamiento energético de la biomasa, debemos distinguir entre la biomasa residual, generada bien de forma natural (en bosques, matorrales, herbazales, etc...) o bien asociada a la actividad humana (en explotaciones forestales, agrícolas, ganaderas, industriales, o como basuras y residuos orgánicos urbanos) y la biomasa producida en cultivos energéticos, lo que es una realidad en Brasil y Estados Unidos donde los cultivos de caña de azúcar y de maíz están dirigidos a la obtención de etanol como combustible de automoción. En ambos casos, queda patente la indivisible doble vertiente, energética y medioambiental, del aprovechamiento de la biomasa.

Los principales componentes de la biomasa (carbohidratos, lípidos y proteínas) están en diferente proporción en la biomasa animal y vegetal. En consecuencia, es más viable el aprovechamiento energético de la biomasa vegetal constituida mayoritariamente por carbohidratos cuya eficacia energética de síntesis es superior a la de lípidos y compuestos orgánicos nitrogenados (proteínas), los cuales están presentes en mayor proporción en la biomasa animal, se sintetizan con menor eficacia energética y tienen por otro lado un valor añadido superior al de los carbohidratos.

1.3.1.1. Clasificación

Tras una clasificación primaria en base al contenido de humedad (biomasa seca, < 13%; y semiseca o fresca, > 13%), puede hacerse una clasificación de la biomasa vegetal atendiendo al estado de los carbohidratos, componentes mayoritarios:

- Lignocelulósica, la más abundante y constituida mayoritariamente por holocelulosa (hemicelulosa y celulosa) y lignina.
- Amilácea, con los carbohidratos en forma de polisacáridos como almidón o inulina.
- Azucarada, constituida por azúcares, mono o disacáridos.

Quedan fuera de esta clasificación pero deben considerarse por su importancia desde la perspectiva de una agricultura dirigida al aprovechamiento energético, los siguientes tipos de biomasa vegetal:

- Oleaginosa, con elevado contenido de lípidos (girasol, colza, maíz, cardos, oliva, etc...).
- Laticífera, que tienen hidrocarburos y esteroides como productos de su metabolismo.

Una clasificación útil para la explotación, pues atiende al origen y a las posibilidades de suministro, es (Puig, 1980):

- Forestal. La constituyen los residuos de la explotación de los bosques y los residuos de la transformación mecánica de la madera (cortezas, virutas, serrín). Este material está caracterizado por un alto contenido en lignina (del orden del 40%) y un contenido en humedad menor del 50%.
 - Residuos de la explotación de los bosques. Pueden distinguirse los de tratamientos selvícolas, y los de corta de pies maderables. Las labores selvícolas de entresacas, clareos y podas, así como la limpieza de matorrales o desbroce, son el origen de los residuos de tratamiento selvícola. Como dato, se puede indicar que bajo el supuesto de una labor de desbroce de 200.000 H/año, se podrían obtener 4 M t/año de residuos. Los residuos de corta de pies maderables o residuos de la corta y obtención de la madera en rollo, son otra fuente de residuos de biomasa, pues la fusta maderable es un 60% del árbol, correspondiendo el resto a: rabeón (5%); ramas (15%); tocones y raíces (20%).
 - De industrias de transformación de la madera. La Figura 1.5 muestra el esquema de la elaboración industrial de un tronco, en cuyo proceso deben distinguirse:
 - a) Los residuos de la industria de primera transformación de la madera (aserraderos, fábricas de tableros, fábricas de pasta de papel), en las que la proporción de productos y de residuos se muestra en la Figura 1.6. Considerando el aprovechamiento del costero sin corteza en la fabricación de pastas químicas o en tableros aglomerados, por cada m³ de rollo aserrado se obtienen 160 kg de residuo.
 - b) Los residuos de la industria de la segunda transformación (carpintería, muebles, embalajes,...), cuya producción estimada por puesto de trabajo y en

la Comunidad Autónoma Vasca es de 41 t/operario año en trabajos de carpintería y 3 t/operario año en fabricación de muebles (Bonfill, 1983).

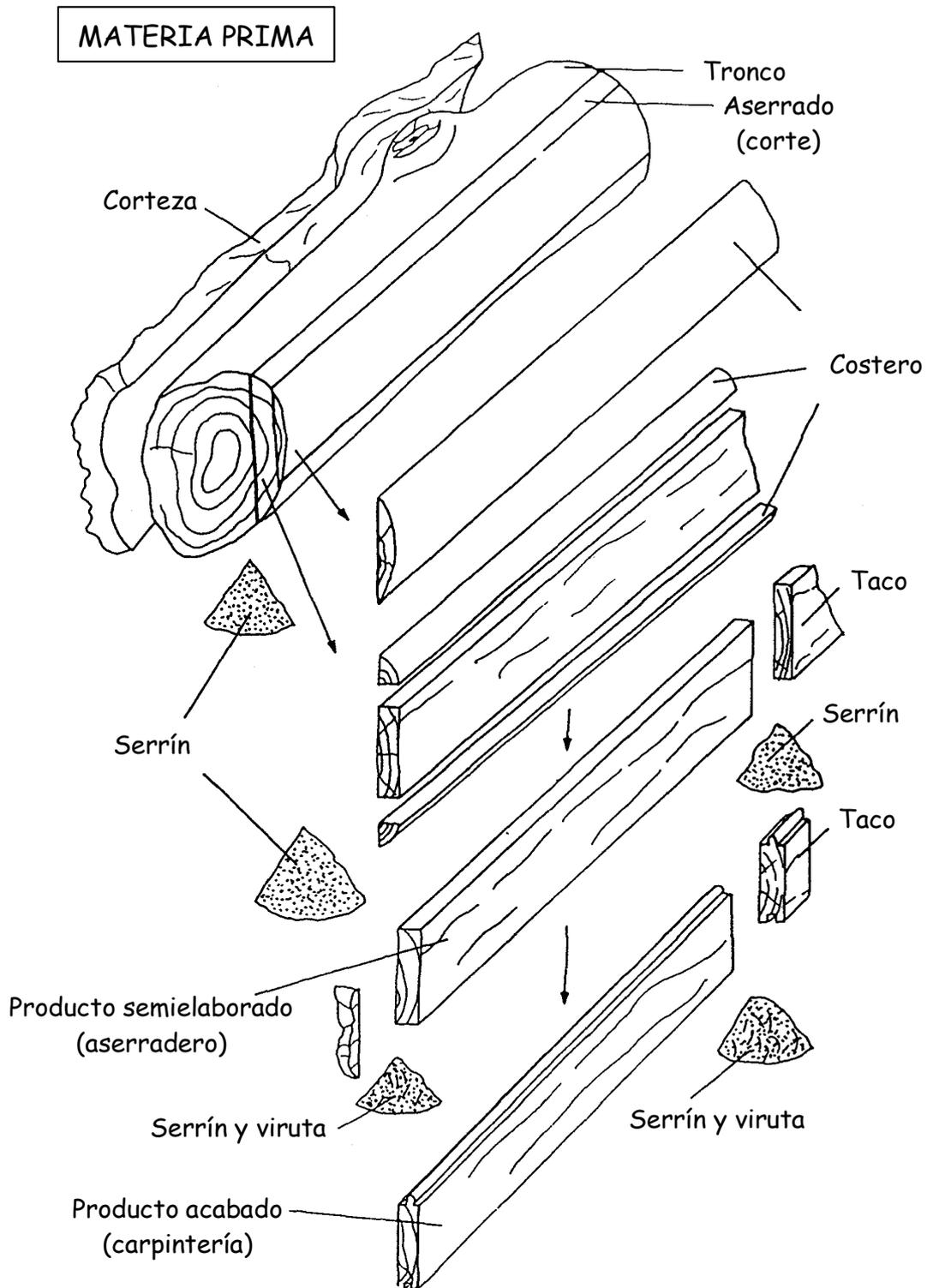


Figura 1.5. Elaboración industrial de un tronco.

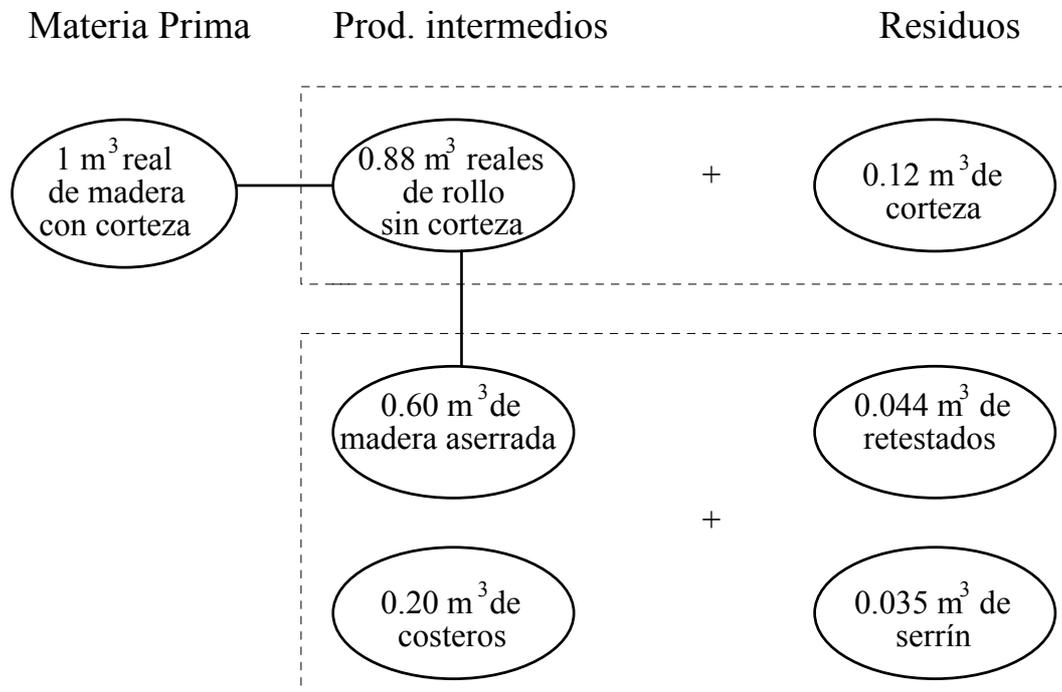


Figura 1.6. Residuos en la manipulación de la madera.

- Agrícola. Procedente de actividades agrícolas o agroalimentarias (residuos de algodón, paja,...). El contenido en lignina es relativamente bajo (0-20%) y el contenido de humedad es muy variable, siendo muy elevado antes del proceso de secado. Puede clasificarse, atendiendo a su origen, en procedente de podas de cultivos leñosos (árboles frutales y vid) y de cultivos herbáceos. Estos últimos son bien cultivos de interés industrial, textil u oleíca (algodón, tabaco, girasol, remolacha,...) o bien de cereales, tanto de invierno como de primavera (trigo, cebada, avena, centeno, arroz, maíz, sorgo,...).
- Acuática. Las algas marinas, con un alto contenido en humedad, son la biomasa acuática más habitual. Algunos autores incluyen los residuos urbanos en este grupo debido a su gran cantidad de materia orgánica.

1.3.1.2. Estructura

Uno de los problemas inherentes a la utilización de la biomasa lignocelulósica es su compleja estructura, la cual evoluciona durante el ciclo vital para desempeñar las funciones de la planta. Dependiendo de la fuente de biomasa, consta de elementos estructurales de soporte o fibras, elementos vasculares para la conducción de líquidos (como los vasos de maderas duras), células de almacenamiento y células especializadas. La mayor parte del contenido lignocelulósico está presente en las fibras que, debido a su función, tienden a tener paredes celulares más gruesas, sobre todo hacia el final de cada anillo de crecimiento. Según esto, en la madera, con una fórmula media $CH_{1.44}O_{0.66}$, con una considerable cantidad de agua (entre el 20 y el 50%) y con baja densidad (entre 400 y 600 $kg\ m^{-3}$) se pueden distinguir tres partes: extractos, constituyentes de las paredes celulares de la madera (madera viva) y cenizas.

Los extractos están presentes en cantidades variables entre el 4% y el 15% y son productos provenientes de las células vivas, principalmente terpenos, resinas, ácidos grasos, taninos, pigmentos y carbohidratos. El contenido de estos compuestos se reduce con el almacenaje debido al arrastre por el agua de lluvia, evaporación de volátiles y reacciones bioquímicas producidas por microorganismos (Jirjis y Theander, 1990; Agblevor y cols., 1995).

Los constituyentes de las paredes celulares de la madera (la mayor parte de la madera) son fundamentalmente los materiales poliméricos lignina y holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) (Cozzani y cols., 1997).

El contenido de lignina varía entre el 25 y el 40% del total de la madera, dependiendo de la especie, y el contenido de holocelulosa entre el 40 y el 60% (Deglise y Ledé, 1982). La lignina es el medio que fija las fibras de celulosa entre sí; es un polímero tridimensional de unidades de fenilpropano y contiene un gran número de anillos aromáticos enlazados entre sí por anillos de furano o enlaces éteres (Figura 1.7a) (Pearl, 1967; Adler, 1977; Glasser y Glasser, 1981). La estructura tridimensional ha sido estudiada por diferentes autores (Elder, 1989, 1992), comprobándose que tiene una estructura helicoidal (Faulon y Hatcher, 1994).

La celulosa es un polímero lineal en base a glucosa como monómero (Figura 1.7b).

La hemicelulosa es un polímero ramificado en base a monómeros de pentosano, como la xilosa (Figura 1.7c).

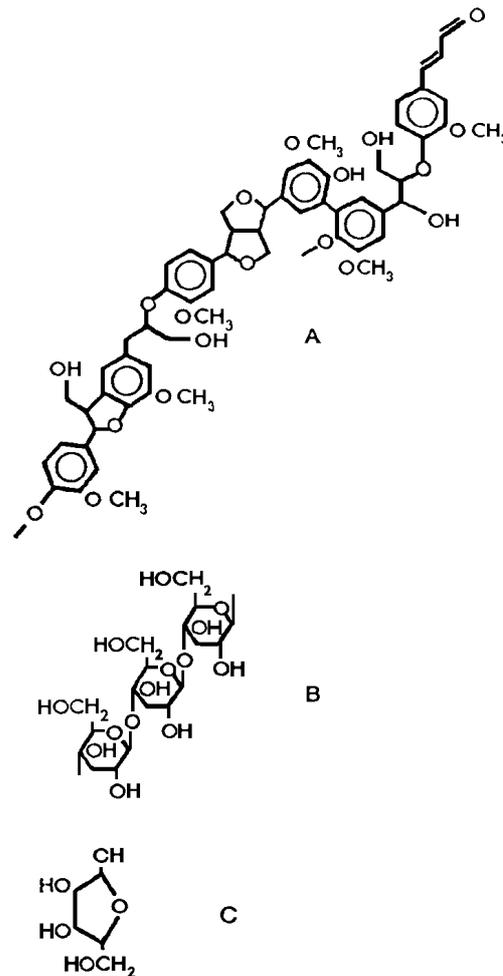


Figura 1.7. Constituyentes principales de la madera (Deglise y Lede, 1982).

Para la mayor parte de las maderas, las cenizas representan menos del 1% de la masa total. Estas cenizas consisten fundamentalmente en óxidos de calcio, potasio, sodio, magnesio, sílice, hierro y fósforo y pueden tener un efecto catalítico en las reacciones de degradación (Agblevor y Besler, 1996).

1.3.2. La biomasa vegetal como fuente de energía y como materia prima

Grassi (1994) ofrece una visión general del interés de utilización de la biomasa vegetal, con especial hincapié en la importancia socioeconómica de la explotación de esta materia prima en países subdesarrollados. El cultivo de especialidades agrícolas y forestales con el fin último de su aprovechamiento energético, es una vía lógica y rentable de solución al problema medioambiental asociado al balance de CO₂, que por otro lado implica una mejora del estado de la naturaleza del planeta. Desde una

perspectiva no tan general y más directa, la Unión Europea en base a las plantas y proyectos en curso estima la contribución de la biomasa en el año 2000, en los siguientes porcentajes para los diferentes mercados: Electricidad (13%); transporte (8%); calor (7%); productos químicos (2%); madera (40%).

Se expone a continuación una breve perspectiva de las posibilidades actuales de explotación de la biomasa de origen vegetal centrándola en los objetivos de producción de energía y de obtención de productos químicos.

Los procesos para el aprovechamiento de biomasa pueden clasificarse en:

- Químicos, de vía húmeda, como la hidrólisis.
- Bioquímicos, como la fermentación y la metanación.
- Termoquímicos, más eficaces para residuos de madera como los estudiados en esta Tesis.

En la Figura 1.8 se han esquematizado las líneas de actuación y los productos primarios y secundarios de los cuatro métodos termoquímicos de tratamiento de la biomasa vegetal: pirólisis, licuefacción, gasificación y combustión.

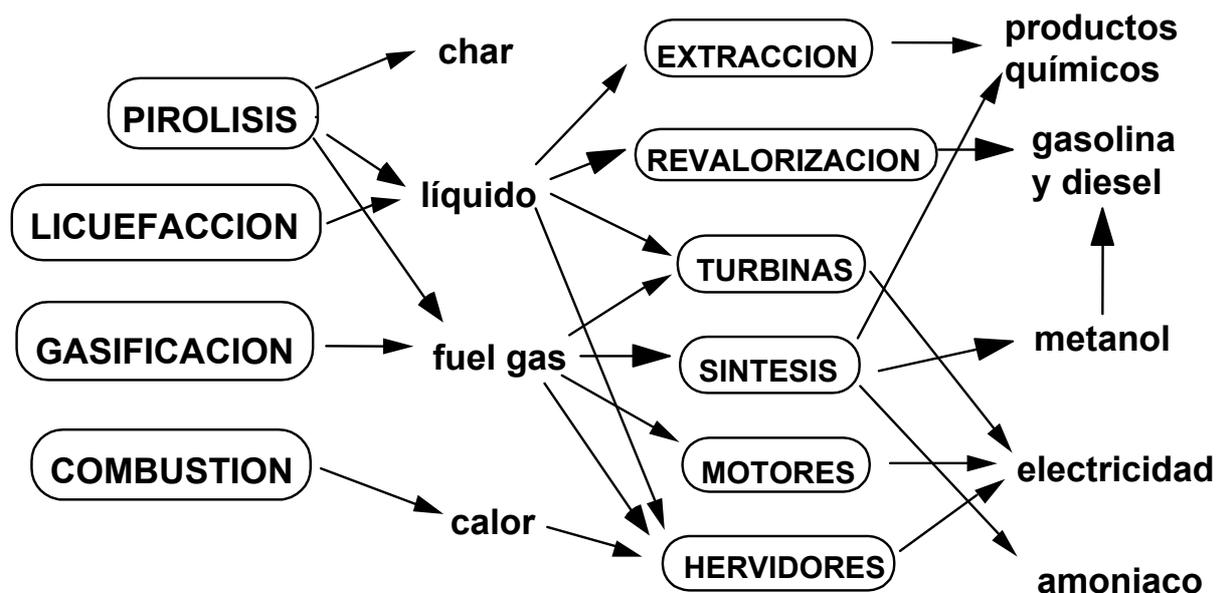


Figura 1.8. Métodos de tratamiento primario y secundario de biomasa vegetal (Bridgwater, 1994).

La licuefacción es la tecnología de conversión termoquímica menos desarrollada (debido al elevado coste y a las dificultades técnicas inherentes a la operación a elevadas presiones) y cuya implantación a gran escala es factible sólo a largo plazo, dado que los estudios realizados superan ligeramente la escala de laboratorio con instalaciones con capacidad inferior a 1 kg h^{-1} . Se realiza a baja temperatura (250-400 °C) y elevada presión (hasta 150 bar), con la alimentación en "slurry" en un disolvente, mediante adición de un gas reductor (usualmente H_2) y un catalizador. Se utiliza un disolvente que también hace la función de portador (Meier y Faix, 1988a,b, 1990; Faix y Meier, 1989; Meier y Rupp, 1991; Meier y cols., 1994). El catalizador puede ser bien las cenizas alcalinas componentes de la madera, las cuales pueden ser complementadas por cargas adicionales de carbonatos de sodio y potasio, o bien puede utilizarse un catalizador convencional de hidrogenación, de Ni, Ru o Pd (Davies, 1985; Eskamani, 1988; Meier y Faix, 1988a,b).

Hay varios procesos relacionados con la licuefacción entre los que destacaremos:

- La utilización de agua como portador. Tiene un importante atractivo económico y en la transformación de madera ofrece un rendimiento del 45% en líquido con contenido en oxígeno entre el 20 y el 25% (Boocock y cols., 1988, 1989; Krochta y cols., 1988; Allen y cols., 1992). La Shell ha desarrollado un proceso hidrotérmico que utiliza agua como disolvente y portador (Goudriaan y Peferoen, 1990).
- La solvólisis. Es un proceso a alta presión que utiliza un portador líquido reactivo como aceite de creosota (Vanasse y cols., 1988), etilenglicol (Bouvier y cols., 1988), alcoholes (Heitz y cols., 1988) o fenol (Elamin, y cols., 1992).
- La hidropirólisis. Es una licuefacción en ausencia de líquido disolvente o portador, que consiste en una hidrogenación directa de la biomasa a alta presión (Meier y Faix, 1990; Meier y cols., 1994; Snape y cols., 1994).
- La licuefacción a baja presión (1 atm). Ha sido estudiada a 125 °C con HI como agente hidrogenante con un rendimiento de líquido de hasta el 80%.

El producto de la licuefacción es un líquido viscoso con un relativamente bajo contenido en oxígeno (alrededor del 15% en peso) y por tanto más fácilmente hidrogenable que el líquido de pirólisis y con un poder calorífico entre 35 y 40 MJ/kg.

La gasificación es la tecnología más desarrollada de aprovechamiento de biomasa (Parkinson y Fouhy, 1996), lo que se explica por el amplio desarrollo tecnológico de la gasificación de carbón.

La gasificación es una oxidación parcial en la que se utiliza aire, oxígeno o aire enriquecido con oxígeno, junto con vapor de agua. Con aire, a temperaturas entre 900 y 1100 °C, se obtiene un gas con un 60% de nitrógeno y de bajo poder calorífico (4-6 MJ/Nm³). El gas obtenido con vapor de agua tiene un poder calorífico entre 14 y 20 MJ/Nm³ y está constituido por monóxido de carbono e hidrógeno, junto con anhídrido carbónico, agua, hidrocarburos como el metano y líquidos pesados arrastrados por el gas. La relación H₂/CO puede ser regulada para su utilización como gas de síntesis (de metanol, metano, hidrocarburos líquidos) con la utilización de catalizadores, bien en el propio gasificador o en una posterior etapa de transformación de los gases. En paralelo, se consigue la reducción del contenido de líquidos arrastrados, cuya eliminación por combustión requiere elevadas temperaturas.

En la actualidad, el objetivo de la gasificación de biomasa es la producción de energía eléctrica en turbinas en un ciclo combinado: combustión del gas y aprovechamiento del calor del vapor. La operación de las turbinas exige la eliminación de los líquidos arrastrados, mediante craqueo térmico o catalítico. La tecnología de las plantas de demostración en funcionamiento (de entre 2.5 y 60 MW) es el lecho fluidizado, burbujeante o circulante (a presión atmosférica o a presión de hasta 60 bar) (Parkinson y Fouhy, 1996).

En el craqueo catalítico de los líquidos se han ensayado dolomitas en el propio gasificador (Ekstrom y cols., 1985; Sjöstrom y cols., 1988; Vassilatos y cols., 1992; Guanxing y cols., 1994; Taralas y cols., 1994), en un reactor secundario (Corella y cols., 1988, 1992; Aznar y cols., 1989; Herguido y cols., 1990, 1992) con el que se consigue la eliminación del 95% del líquido, e incorporando una tercera etapa para el reformado del metano con un catalizador de Ni (Elliott y Sealock, 1985; Degroot y Shafizadeh, 1985; Mudge y cols., 1988; Elliott y cols., 1988, 1992; Aznar y cols., 1990, 1992; Kannan y Richards, 1990), o de metales preciosos (Pt, Pd o Rh) (Milne y cols., 1991).

1.3.3. Combustión

El poder calorífico de la madera seca (HCV) es 19859 kJ kg^{-1} . Considerando la humedad, y la pérdida consiguiente de calor en los gases de combustión y cenizas, puede estimarse el poder calorífico real asociado a la combustión (RCV) con la ecuación empírica (Ince, 1977):

$$\text{RCV [kJ (kg de madera seca)}^{-1}] = (\text{HCV}-4000) (1-0.012 \text{ H}) \quad (1.12)$$

donde H = % en masa de H_2O .

En consecuencia, para un contenido de humedad, H= 30%, el poder calorífico es $10150 \text{ kJ (kg de madera seca)}^{-1}$.

Con objeto de reducir las desventajas asociadas al contenido de humedad y a la baja densidad de la madera, se han desarrollado procesos de prensado (briquetado por impacto, extrusión o hidráulico) con los que la densidad (inicialmente alrededor de 400 kg m^{-3}) aumenta hasta $600\text{-}1000 \text{ kg m}^{-3}$ (Reed y Bryant, 1978; Caillaud, 1980). Las 25 empresas españolas del sector produjeron 45000 t de briquetas en 1995, con materia prima procedente en un 9% de industrias de transformación primaria de la madera (aserraderos), en un 90% de industrias de transformación secundaria (carpinterías, muebles, puertas, parquet) y en un 1% de otras procedencias (textil, podas, construcción, ...) (Ortiz y Minguez., 1995).

Algunas empresas de transformación de madera utilizan sus propios residuos como combustible. En la Comunidad Autónoma Vasca citaremos como ejemplo:

- LAN MOBEL S. COOP. Azpeitia (Gipuzkoa) dedicada a la fabricación de muebles de cocina. Consume 120 tep/año de serrines y virutas, con objeto de suministrar calefacción a oficinas e instalaciones.
- HOLTZA S.A. Villareal (Alava) dedicada a la ingeniería, fabricación y construcción en madera laminada. Consume 247 tep/año de serrines y virutas para secaderos de madera, calefacción de la nave y de las oficinas.
- Muebles IMA, S.A. Rivabellosa (Alava) dedicada a la fabricación de pavimentos de madera. Produce 900 kg/h de briquetas de las que una parte satisfacen las necesidades térmicas de secaderos.

El proceso de combustión del serrín o virutas de madera, combustibles ricos en volátiles, transcurre con las siguientes etapas: 1) secado; 2) lenta transformación endotérmica entre 150 y 200 °C; 3) comienzo del proceso exotérmico a partir de los 275 °C por liberación rápida de volátiles y combustión de los mismos, con llama larga característica de los combustibles gaseosos; 4) combustión lenta, sin llama, del residuo sólido carbonoso.

Los principales sistemas de combustión son (IDAE, 1983):

Combustor de tornillo. Utilizado en instalaciones de pequeña capacidad, es apto para residuos con una humedad de hasta el 30-35%. El combustible almacenado en una pequeña tolva es introducido hasta un crisol de quemado mediante un tornillo sin fin de velocidad y paso variables, por el interior de un tubo guía. Junto al crisol se dispone de un juego de piezas de fundición con diversos resaltes a través de los cuales pasa el aire de combustión. A continuación se coloca un emparrillado plano, con piezas de fundición taladradas, a través de las cuales pasa un aire secundario. La principal limitación nace del hecho de que la combustión se efectúa en una zona muy restringida, lo que implica elevadas temperaturas de llama y la formación de escorias.

Parrillas. Se construyen mediante piezas de fundición de formas diversas, a través de las cuales circula el aire de combustión. El combustible se lanza sobre la parrilla de forma que en mayor o menor grado entran en combustión antes de llegar a ella los finos y volátiles que se desprenden del combustible, terminando de quemarse en la parrilla la fracción de mayor tamaño que constituye un lecho de poca profundidad. Para residuos de muy baja humedad (10-15%) y reducido tamaño, la combustión se completa en el aire, necesitándose parrillas de poca superficie. Por el contrario cuando el combustible tiene alta humedad o gran tamaño el diseño de las parrillas (fijas o móviles) es más importante.

Combustor ciclónico. El combustible sólido se alimenta pulverizado y a presión, mediante un sistema neumático, y adopta un movimiento helicoidal dentro de la cámara. Se obtienen rendimientos térmicos comparables al de los quemadores de combustibles líquidos.

Lecho fluidizado. Desarrollada desde 1970, es la tecnología más utilizada (Prasad y Kuester, 1988; Bilbao y cols., 1988; Hemati y cols., 1989; Stiles y Kandiyoti, 1989). Requiere una operación previa de molienda y uniformización que consume el 1% de la potencia calorífica de la madera para reducirla a partículas del orden de 1 cm (el 3%

para 2 mm). Además requiere la utilización de un material inerte (generalmente arena) como coadyuvante de la fluidización, lo que implica un volumen de lecho elevado y un importante consumo energético adicional.

1.3.4. Pirólisis

La pirólisis es el proceso de degradación térmica a vacío o en presencia de un gas inerte, y con ausencia de gases reductores u oxidantes. Los productos de la pirólisis de madera son sólidos (char), líquidos y gases, cuya producción depende de las condiciones de operación: temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia. En función de los intervalos de estas condiciones y por ende de los productos deseados, pueden distinguirse diferentes formas de pirólisis (Graham y cols., 1990; Bridgwater y Bridge, 1991):

Convencional. Por debajo de 500 °C, velocidades de calentamiento reducidas y tiempo de residencia del vapor entre 0.5 y 5 min. Se obtienen los productos sólido, líquido y gas en proporciones similares.

Lenta. Las condiciones, 400 °C y tiempos de reacción entre 15 min y días, corresponden a un rendimiento máximo de sólido (char) de hasta el 38% (Antal y cols., 1980; Slocum y cols., 1982; Cordero y cols., 1989). Se ha propuesto la operación a presión, 0.1 MPa y con adición de agua, obteniéndose un rendimiento de hasta el 62% en un tiempo inferior a 2 h (Mok y cols., 1992; Antal y cols., 1996), aunque hay que apuntar que la definición del char en la bibliografía está sujeta a variaciones.

Rápida (flash). En aras de maximizar la producción de líquido (hasta 85% en base húmeda) se opera alrededor de 500 °C con velocidad de calentamiento muy rápida y con tiempo de residencia del vapor inferior a 1 s o incluso menor (Scott y Piskorz, 1982a,b; Scott y cols., 1988; Agblevor y cols., 1995). Cuando el objetivo es maximizar la producción de gas (hasta 80%), la temperatura de operación es superior a 700 °C (Bridgwater y Bridge, 1991).

También se han propuesto estrategias combinadas, como la pirólisis en dos etapas, la primera a temperatura reducida (350 °C) para obtener char y volátiles con alto contenido en componentes aislados de alto valor (particularmente levoglucosano y levoglucosenona), y una segunda etapa de pirólisis a 500 °C para obtener CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos C₁-C₃ (Richards y Zheng, 1995).

En las Figuras 1.9 y 1.10 se muestran dos esquemas propuestos en la bibliografía (Diebold, 1980; Evans y Milne, 1986) para ilustrar el efecto de las condiciones de operación en el mecanismo global de la pirólisis y en los productos resultantes.

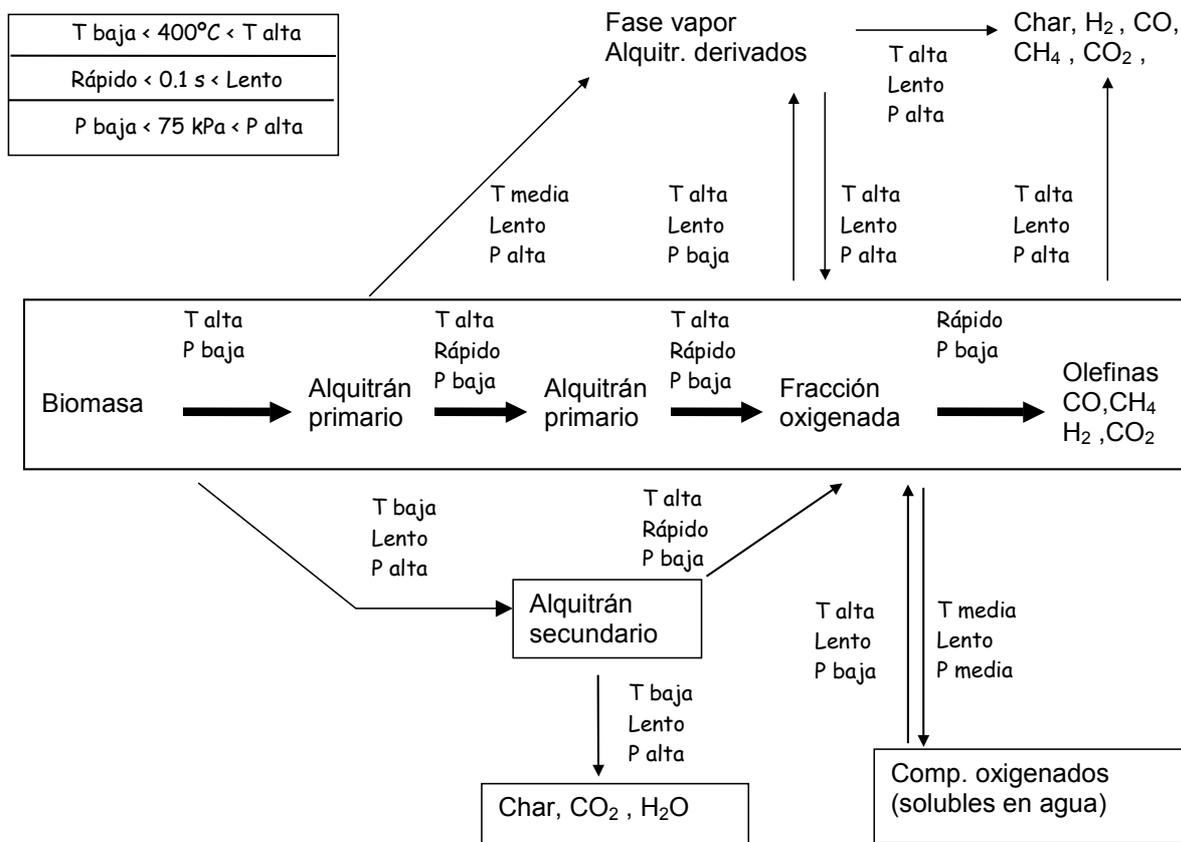


Figura 1.9. Mecanismo global de pirólisis de biomasa (Diebold, 1980).

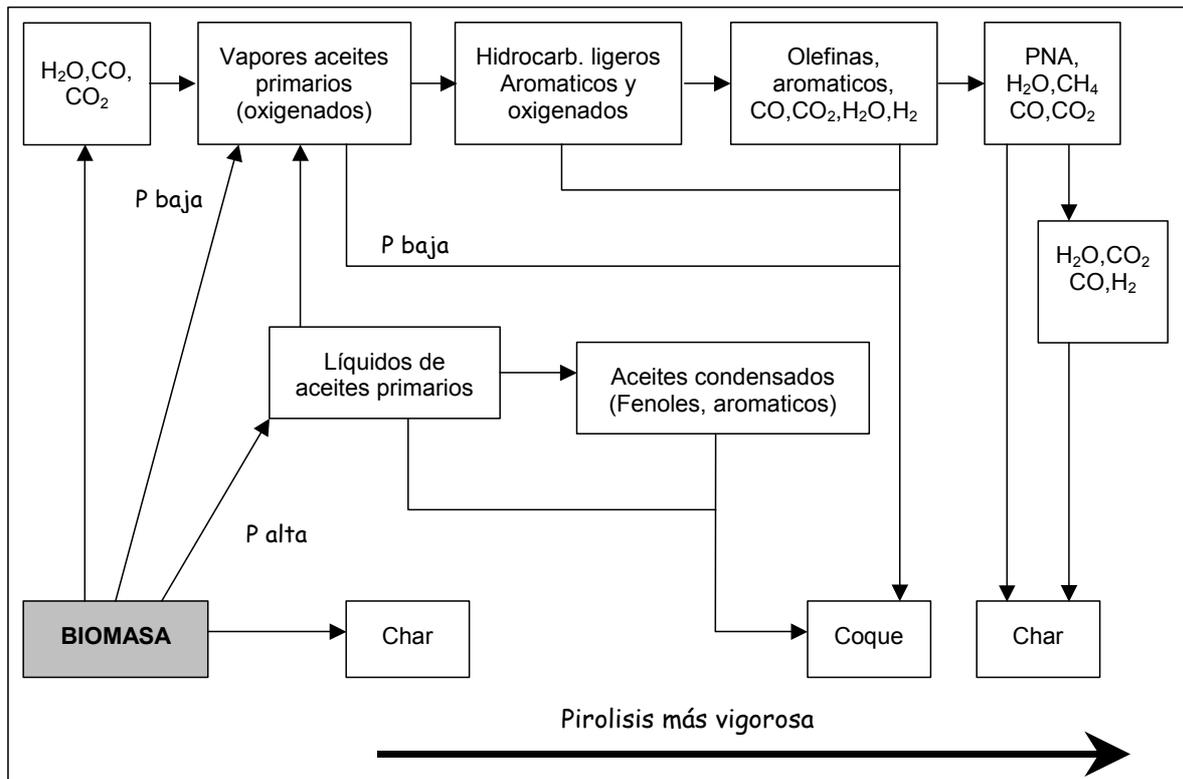


Figura 1.10. Mecanismo global de pirólisis de biomasa (Evans y Milne, 1986).

A las variables consideradas en los esquemas de las Figuras 1.9 y 1.10 podría añadirse la utilización de catalizadores (pirólisis catalítica) bien impregnados en la biomasa o utilizados conjuntamente con ésta en el propio reactor de pirólisis.

La impregnación de la biomasa con catalizadores ácidos y básicos favorece las reacciones de deshidratación. Este aspecto ha sido comprobado por Font y cols. (1986) que han constatado que la utilización de CoCl_2 y FeCl_3 como catalizadores conlleva un aumento en la producción de char y un decrecimiento en la producción de líquido y gas, cuya composición se ve alterada. Así utilizando CoCl_2 el producto líquido tiene un mayor contenido de furfural y un menor contenido de ácido acético y se observa un aumento en la producción de acetona y de alcohol isopropílico. Utilizando catalizador el gas tiene un mayor contenido en metano y CO. Encinar y cols. (1997) han estudiado el efecto catalítico de ZnCl_2 y FeCl_3 y han observado que ambos aumentan el rendimiento de char y de gases. El ZnCl_2 origina un aumento entre seis y ocho veces en la producción de H_2 , como consecuencia de su capacidad de despolimerización y de craqueo de volátiles, que sin su presencia constituirían el producto líquido.

Sulfatos de metales de transición como FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y CuSO_4 adsorbidos en la biomasa son catalizadores efectivos en la pirólisis a baja temperatura (350 °C), aumentando la producción de gases y de char (Richards y Zheng, 1995).

Arauzo y cols. (1994, 1997) han estudiado el papel de la presencia de catalizadores de hidrogenación junto con la biomasa alimentada, en atmósfera inerte, comprobando el buen comportamiento de NiAl_2O_4 con adición de Mg y K en la pirólisis catalítica desde 500 °C. A 650 °C se obtiene entre el 85 y el 90% de rendimiento de gases, evitándose la formación de líquidos.

En la Figura 1.11 se muestra un esquema del aprovechamiento de los productos de la pirólisis. Del análisis estratégico de las diferentes alternativas se destacan como más interesantes (Bridgwater y Cottam, 1992) las referidas a la utilización de producto líquido obtenido en pirólisis rápida, bien directamente en turbinas, o en motores; en este caso tras transformación catalítica. En esta línea, se prestará en los siguientes apartados una atención preferente a la obtención del producto líquido.

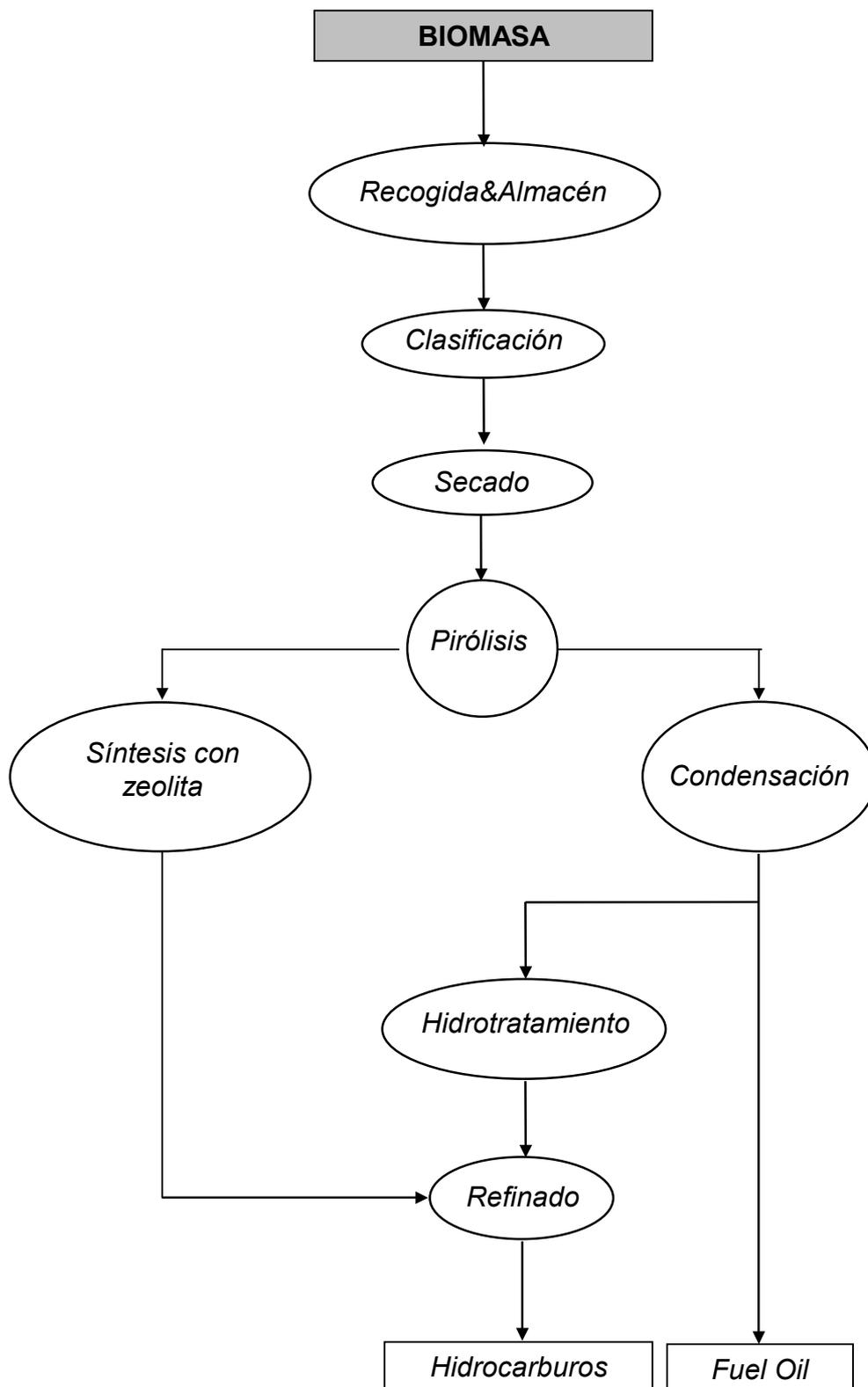


Figura 1.11. Vías de aprovechamiento de los productos de pirólisis (Bridgwater y Cottam, 1992).

1.3.4.1. El producto líquido de la pirólisis

El producto líquido de la pirólisis suscita un gran interés por su poder calorífico, fácil transporte, facilidad de manejo, interés de sus componentes aislados y posibilidades de transformación a combustibles y materias primas de la petroquímica (Bridgwater y Cottam, 1992). Este producto líquido ha recibido diferentes denominaciones en la bibliografía ("oil", "bio-oil", "bio-crude", "bio-fuel", "tar", "pyroligneous tar", "pyroligneous acid", "wood liquids", "wood oil", "liquid wood", ...). Es una compleja mezcla de hidrocarburos oxigenados (Adjaye y cols., 1992) en la que atendiendo a sus orígenes pueden distinguirse dos grupos.

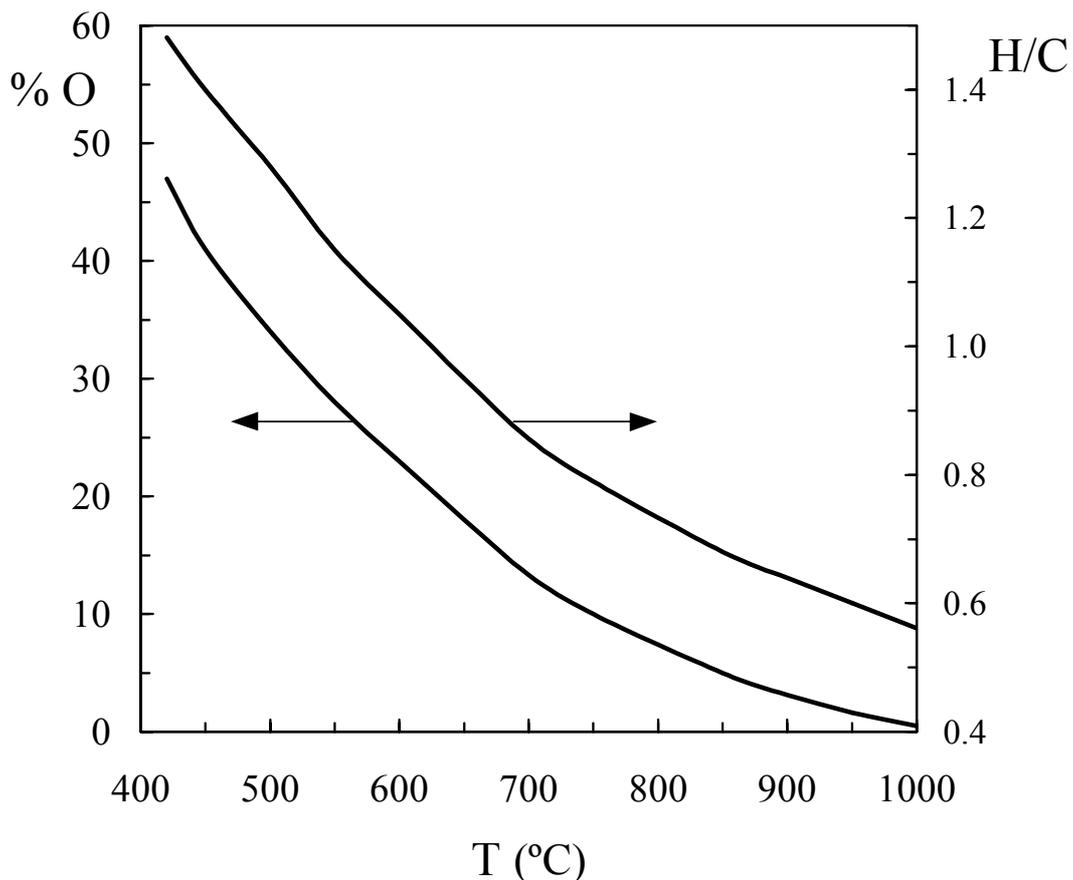
Los productos primarios de la pirólisis rápida (alcoholes, ácidos, aldehidos, cetonas, furanos, oxigenados complejos, fenoles, ...) reflejan el carácter de la materia original y tienen un alto contenido en oxígeno que les infunde propiedades hidrofílicas. Asimismo tienen una reducida miscibilidad con disolventes hidrocarbonados (Radlein y cols., 1987). Comprenden componentes de reducido peso molecular y otros de hasta peso molecular 1000. Junto con grupos hidroxilo y metoxilo, las funciones carbonilo y carboxilo confieren al líquido una elevada reactividad, inestabilidad térmica y susceptibilidad de transformación por envejecimiento (Bridgwater y Bridge, 1991).

Junto con los anteriores, coexisten los productos secundarios de la pirólisis, más pobres en oxígeno (bencenos, fenoles, naftalenos, bifenilos, fenantrenos, benzofuranos, ...) menos solubles en agua (pueden aceptar hasta el 20% de agua) y viscosos. La proporción de productos secundarios en el producto líquido aumenta con la temperatura, con la velocidad de calentamiento y con el tiempo de residencia de los gases.

En consecuencia, tanto el producto líquido conjunto como las fracciones recogidas en la corriente de productos en diferentes separadores, presenta serios problemas de caracterización y separación, dado que no pueden aplicarse las técnicas convencionales como la destilación. Se aplican técnicas como la separación de fases inducida por agua, o cuando se persigue la recuperación de componentes específicos, o grupos de componentes funcionales, la adsorción selectiva, membranas, elución secuencial (Pakdel y Roy, 1987; Chum y Black, 1990; Maggi y cols., 1991) o fraccionamiento basado en las diferencias de acidez-basicidad (Novotny, 1981; Maggi y Delmon, 1994).

Maggi y Delmon (1994) han comparado la composición de productos líquidos de la pirólisis lenta (máxima producción de líquidos 15-20%) y de pirólisis rápida (tiempos de residencia entre 30 ms y 1.5 s y temperaturas entre 400 y 950 °C). El producto líquido de la pirólisis lenta tiene un menor contenido de oxígeno atribuible a reacciones secundarias de deshidratación, decarboxilación y condensación. Como consecuencia, tiene una menor polaridad, mayor aromaticidad y menor afinidad con el agua (menor contenido) que el líquido de la pirólisis rápida.

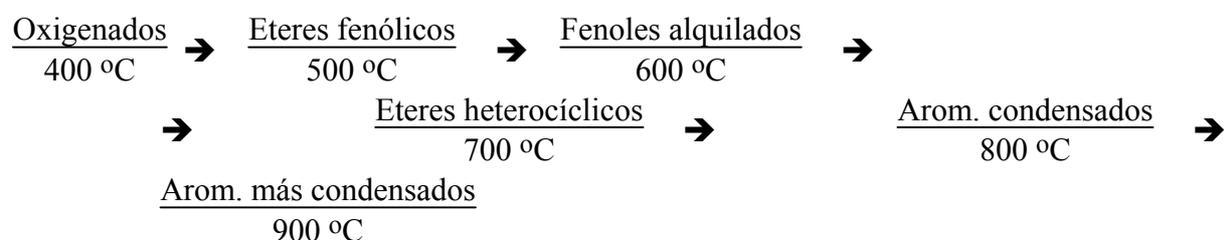
La temperatura tiene un importante efecto en la producción y composición del líquido de la pirólisis rápida, tal como se muestra en la Figura 1.12 en la que se han representado los resultados de evolución con la temperatura del contenido de oxígeno y de la relación H/C del producto líquido de pirólisis. Los datos fueron obtenidos por Elliott (1988) recopilando resultados de la bibliografía obtenidos con diferentes



tecnologías de pirólisis.

Figura 1.12. Efecto de la temperatura sobre el contenido de oxígeno y sobre la relación H/C del producto líquido de pirólisis (Elliot, 1988).

Al aumentar la temperatura, los compuestos altamente oxigenados pirolizan para formar compuestos menos oxigenados, más estables térmicamente, los cuales son a su vez desoxigenados hacia estructuras más aromáticas que progresivamente, al aumentar la temperatura carecen de cadenas laterales. Puede establecerse la siguiente secuencia, que está apoyada por estudios referentes a la pirólisis de compuestos puros contenidos en el producto líquido (Cypres, 1987):



Esta secuencia está afectada por la reacción entre los componentes (Evans y Milne, 1987a,b).

El producto líquido, Tabla 1.2, con un contenido de agua entre el 15 y el 40 % en masa y una densidad aproximada de 1.2 kg L^{-1} , puede utilizarse directamente como combustible en calderas aprovechando su poder calorífico, del orden de $16\text{-}18\text{ MJ kg}^{-1}$ en base seca, lo que supone un 42% del contenido energético del fuel oil, en masa, que corresponde a un 61% en volumen. Está en desarrollo, con mayor eficacia energética, su combustión en motores (Medina y cols., 1991) o en turbinas de gas, para producir electricidad. Un atractivo adicional de este combustible es su bajo contenido en N y S (Churin y Delmon, 1989).

El líquido sufre un grave deterioro por encima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica, con separación de fases y deposición de un material bituminoso, debido a reacciones de degradación y polimerización. Las técnicas de tratamiento actualmente estudiadas, encaminadas a reducir la viscosidad de líquido y favorecer el bombeo y atomización,

son a temperatura reducida y/o a vacío. Roy y cols., (1994) han ensayado con éxito la separación con membranas de la corriente gaseosa a la salida del pirolizador.

Tabla 1.2. Propiedades características del producto líquido de pirólisis rápida de biomasa (PyNE, 1997).

Propiedad física	Valor típico
Humedad, % en masa	20%
pH	2.5
Densidad, kg l ⁻¹	1.20
Análisis elemental, %	
	C
	56.4
	H
	6.0
	O
	37.3
	N
	< 0.1
	Cenizas
	0.1
Poder calorífico	16-18 MJ kg ⁻¹ 20-23 MJ l ⁻¹
Viscosidad (a 40 °C)	40-100 cp
Sólidos (char), %	1
Destilación a vacío	máx. 50 % como líquido degradado

Ha sido estudiado el almacenamiento (Scott y Piskorz, 1984a,b) concluyéndose que si bien hay un ligero deterioro del líquido por exposición al aire, con un almacenamiento sujeto a un ligero venteo (para evitar sobrepresiones), la alteración estructural es insignificante durante largos periodos. La corrosividad del líquido, por su contenido de ácidos orgánicos (como el acético y el fórmico) requieren utilizar acero inoxidable o polipropileno en los envases.

En el producto líquido están presentes, si bien en pequeña concentración, componentes específicos de gran interés potencial. Entre los que pueden presentar una rentabilidad aceptable a corto plazo dado que están en una proporción importante: hidroxiacetaldehído, ácido acético, ácido fórmico, levoglucosano, levoglucosenona y oligosacáridos.

El rendimiento máximo de hidroxiacetaldehído obtenido en la bibliografía es el 17% a partir de celulosa. El rendimiento a partir de residuos de madera será proporcional a su contenido de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa). Se separa por extracción con cloruro de metilo (Stradal, 1995). Sus aplicaciones están centradas en la síntesis orgánica, para obtener productos como hidrazonas, las cuales se utilizan como captadores de oxígeno en calderas de agua y para eliminación de sulfuro de hidrógeno en emulsiones.

La producción de levoglucosano (1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa), que puede considerarse como el monómero de la celulosa, puede aumentarse (hasta un rendimiento del 20%) partiendo de alimentaciones desmineralizadas y con trazas de catalizadores ácidos (Piskorz y cols., 1992). Tiene aplicaciones en síntesis de chiral, producción de polímeros y resinas, surfactantes glucósidos y poliglucosas no hidrolizables.

Mayor interés potencial presenta la levoglucosenona (6,8-dioxabicyclo[3,2,2]oct-2-en-4-ona) con propiedades y reactividad características del sistema enona y que ha sido obtenida con rendimientos de hasta el 24% a partir de celulosa. Sus aplicaciones incluyen la síntesis de antibióticos y agentes inmunosupresivos, producción de feromonas, de productos químicos aromatizantes (tipo lactonas del whisky), de azúcares como D-altrosa y D-alosa y como precursor de C-glicósidos (Witczak, 1994).

Los oligosacáridos anhidros se obtienen en producciones de hasta el 25% (con grado de polimerización 2-8) en condiciones de extrema rapidez tanto en la pirólisis como en la refrigeración de productos. Pueden utilizarse en formulaciones de dextrina.

Pakdel y cols. (1997) han hecho un estudio de optimación de la fracción de derivados fenólicos en el líquido de pirólisis. El interés de estos fenoles naturales como sustituyentes de los adhesivos fenólicos obtenidos del petróleo ya había sido ampliamente comprobado (Chum y Black, 1990; Soltes y Elder, 1980; Soltes y Lin, 1983). La separación se realiza por extracción líquido-líquido en base a las propiedades ácidas de los derivados fenólicos (Suzuki y cols., 1992). Carazza y cols. (1994) han extraído derivados del sirigol y guaiacol y Amenchen (1995) ha extraído estos fenoles puros, que tienen aplicación potencial en la industria farmacéutica.

1.3.4.2. Valorización de los productos líquidos de pirólisis por transformación catalítica

En la perspectiva actual en la que se valora como principal interés del líquido de pirólisis su utilización como combustible, el desarrollo de la investigación en este campo persigue mejorar la calidad del líquido de pirólisis acercando su composición a la del fuel convencional. Analizando la composición del líquido de pirólisis, Tabla 1.2, es comprensible que los esfuerzos estén encaminados a la desoxigenación y decarboxilación, procesos que además de reducir el contenido de oxígeno y de la relación C/H conducen a un producto líquido más estable y homogéneo y menos corrosivo.

Las dos vías de actuación más interesantes para la valorización del producto líquido de pirólisis son las transformaciones catalíticas, bien por hidrogenación, o bien por transformación directa (Sharma y Bakhshi, 1991a; Bridgwater, 1994). La diferencia en la valoración económica puede ser importante por diferencias en aspectos fundamentales de las dos tecnologías:

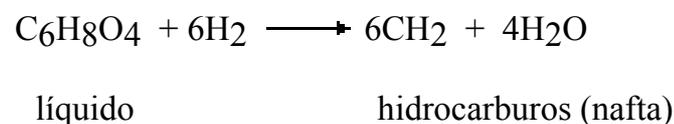
1. La presión. Así la hidrogenación catalítica requiere operar a presión, mientras la transformación directa sobre catalizadores ácidos es a presión atmosférica. Esta diferencia es más importante cuando la reacción se realiza *in situ*, junto con la pirólisis.
2. El requerimiento de hidrógeno de la hidrogenación catalítica.
3. Prestaciones de los catalizadores habituales para los dos procesos. En este sentido, debe valorarse el desarrollo alcanzado en la aplicación de zeolitas (la más estudiada es la HZSM-5) en la transformación de oxigenados puros de bajo peso molecular, con alto contenido de agua en la alimentación y/o en el medio de reacción (procesos MTG, MTO, BETE).
4. Desactivación del catalizador. En este sentido, la reacción en atmósfera de hidrógeno minimiza la evolución del coque, mientras que las reacciones de transformación de oxigenados tienen elevadas velocidades de desactivación por coque, si bien la alimentación con agua reduce significativamente el problema pero supone una amenaza para la desactivación irreversible por desaluminización del catalizador.

5. El escalado del proceso. Por un lado una notable experiencia en la transformación de oxigenados de bajo peso molecular a gran escala, para lo que se han desarrollado tecnologías de reacción-regeneración con circulación de catalizador entre lechos fluidizados, bien transporte neumático (para la reacción)-burbujeante (para la regeneración) o burbujeante-burbujeante. Para la hidrogenación catalítica del producto líquido de pirólisis a gran escala se utilizaría la experiencia en reacciones petroquímicas como el hidrorreformado y la hidrodesulfuración, en procesos con reactor de lecho fijo y con regeneración del catalizador *in situ*.

A continuación se hace una breve revisión y análisis del estado actual del tema, del cual se han realizado algunas revisiones previas (Elliott y cols., 1991; Bridgwater y Cottam, 1992; Bridgwater, 1994).

Hidrogenación catalítica (HDO)

La hidrogenación es un conjunto de reacciones individuales, que persiguen la desoxigenación y que globalmente persiguen la siguiente transformación:



Este proceso de hidrodesoxigenación (HDO) tiene un rendimiento máximo estequiométrico del 58% en masa y del 50% en poder calorífico, sin contabilizar el requerimiento de hidrógeno.

Las características generales de los procesos de hidrodesoxigenación son (Bridgwater, 1994):

- Presión entre 70 y 200 bar.
- Dos etapas de reacción: la primera a temperatura inferior a 275 °C, para evitar reacciones de polimerización (con elevada deposición de coque sobre el catalizador) en la segunda, la cual puede considerarse de hidrogenación convencional y que se realiza entre 350 y 400 °C. Gagnon y Kaliaguine (1988) han comprobado la elevada actividad de hidrogenación de Ru/Al₂O₃ a 80 °C en la etapa previa.

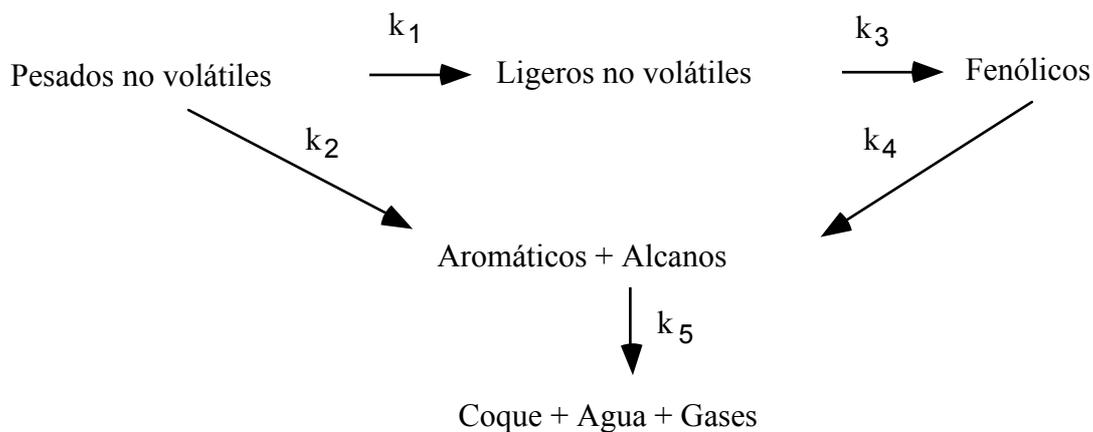
Se ha incorporado en la investigación del proceso HDO, la tecnología desarrollada en hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) en refinerías. Asimismo ha sido útil el conocimiento del mecanismo y de la cinética del

HDO de componentes individuales como el furano y el hidrofurano (Furimsky, 1978, 1979, 1983a-c), el dibenzofurano (Badilla-Olhaum, 1979; Krishnasmurthy y cols., 1981), así como en el HDO de líquidos destilados del carbón (Ternan y Brown, 1982).

En el proceso HDO de líquidos de pirólisis de biomasa se han ensayado catalizadores convencionales en HDS y HDN de cobalto/molibdeno (Co/MoS) y otros con función metálica de Ni-Mo y Co-Mo, en forma de óxido y de sulfuro, sobre soportes de sílice y de sílice-alúmina (Soltes y cols., 1987). Si bien los sulfuros son más activos presentan problemas de estabilidad ante el agua del medio de reacción (Churin, 1991), mientras que Pt y Pd soportados son muy activos y estables (Soltes, 1983; Sheu y cols., 1988)

Ante el elevado consumo de hidrógeno y relación catalizador/alimentación necesaria para la hidrogenación completa, el estudio se dirige hacia la desoxigenación parcial, persiguiendo un producto estable para turbinas (Laurent y cols., 1994).

Sheu y cols. (1988) han propuesto un modelo cinético de "lumps":



Merecen especial atención los trabajos de Arauzo y cols. (1994, 1997), que han comprobado un importante aumento del rendimiento de gases utilizando catalizadores de NiAl_2O_4 (con Mg y K) en el propio pirolizador.

Transformación catalítica directa

La transformación catalítica del producto líquido de pirólisis se ha estudiado en la bibliografía fundamentalmente sobre catalizadores preparados en base a zeolita HZSM-5, lo que se explica por el amplio desarrollo adquirido previamente por la

investigación de este catalizador en la transformación a hidrocarburos de compuestos oxigenados (que son constituyentes del líquido de pirólisis de biomasa), y de compuestos extraídos de biomasa natural con estructuras oxigenadas afines a las del líquido de biomasa.

La capacidad de la zeolita HZSM-5 para la transformación de oxigenados ligeros en hidrocarburos de punto de ebullición en el intervalo de gasolina es conocida desde antiguo, en paralelo con la propuesta por la Mobil del proceso MTG (metanol a gasolina) sobre esta zeolita. Así, se ha comprobado la posibilidad de transformación de oxigenados ligeros puros (etanol, propanol, butanol, ácido acético, acetona, ...) en hidrocarburos líquidos y en olefinas (Chang y cols., 1975; Kaeding y Butter, 1975; Chang y Silvestri, 1977; Derouane y cols., 1978; Dolejsek y cols., 1991) y de mezclas de estos compuestos (Chang y cols., 1976; Kuo y cols., 1977, Chang y Silvestri, 1977). El interés de estos estudios es anterior a la problemática de valorización del producto líquido de pirólisis de biomasa, pues los oxigenados de bajo peso molecular son productos de procesos ampliamente estudiados como las fermentaciones alcohólicas y la síntesis Fisher-Tropsch, y son subproductos de otros procesos de refinería.

Asimismo, se ha comprobado la capacidad de la zeolita HZSM-5 para la transformación a hidrocarburos de constituyentes de biomasa con alto peso molecular. Las materias primas sometidas a transformación catalítica, bien directamente o tras pirólisis o craqueo térmico previo, han sido: látex de caucho, aceites vegetales de maíz, palma, jojoba, etc., o extractos de estos aceites (Weisz y cols., 1979, Alencar y cols., 1983; Costa Novella y cols., 1984). La transformación de aceite de colza ha recibido gran atención (Prasad y Bakhshi, 1984, Prasad y cols., 1986a,b) y también se ha estudiado la transformación de aceites extraídos de algas (Milne y cols., 1990) y aceites residuales en la industria papelera subproductos de la concentración de licores negros (Sharma y Bakhshi, 1991b).

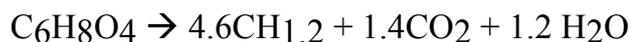
La transformación de los triglicéridos, ésteres y ácidos grasos de alto peso molecular constituyentes de estos aceites, es explicada por la contribución del craqueo térmico como etapa previa a la transformación en los canales de la zeolita y a la peculiaridad en la selectividad de forma de la zeolita HZSM-5, atribuible a la estructura tridimensional de sus canales, la cual permite la penetración de triglicéridos al adoptar éstos un tamaño efectivo similar al del trimetilbenceno (Weisz y cols., 1979).

Entre los estudios realizados sobre la transformación con zeolita HZSM-5 de los productos de degradación térmica de residuos de madera, podemos distinguir dos grupos, según se somete a transformación el producto líquido tras ser condensado, y los trabajos que estudian la transformación catalítica directa de los vapores procedentes de un reactor de pirólisis. Resulta difícil realizar un análisis ordenado de las conclusiones de los trabajos del primer grupo, pues los métodos de obtención del producto líquido son diferentes (extracción supercrítica, licuefacción, pirólisis rápida a presión atmosférica, pirólisis a vacío) y se ha determinado que la composición del producto líquido depende en gran medida de las condiciones de tratamiento térmico de la materia prima. Téngase en cuenta que el contenido en oxígeno del líquido obtenido por licuefacción es alrededor del 20 % en masa, mientras el producto líquido de pirólisis térmica tiene un contenido de oxígeno próximo al 40 %. Centrándonos en la pirólisis térmica, también la composición del producto líquido es fuertemente dependiente de las condiciones de operación (Elliott, 1988).

Chantal y cols. (1984) han estudiado la transformación del producto líquido de la extracción supercrítica con metanol de residuos de madera, en el intervalo entre 350°C y 450 °C. Costa y cols. (1991) estudian la conversión en el intervalo entre 480 °C y 570 °C de extractos de jara y de *Euphorbia Broteri*. Mathews y cols. (1985) han estudiado separadamente la transformación de fracciones del líquido obtenido por licuefacción, vaporizadas en corriente de H₂ en diferentes intervalos de temperatura, determinándose que la fracción vaporizada hasta 150 °C (21% en masa) ofrece el máximo rendimiento (65%) de hidrocarburos C₆-C₁₀. Renaud y cols. (1988) han alimentado al reactor el líquido obtenido en pirólisis a vacío (80 Torr y 215-465 °C, según posición en el pirolizador) tras retener una fracción pesada mediante una trampa a 150 °C.

Diebold y Scahill (1988) y Evans y Milne (1987b) han estudiado la conversión directa de la corriente de vapores procedentes de un original reactor de pirólisis con una elevada producción de bencenos metilados.

La actuación a seguir en esta reacción está muy condicionada por la naturaleza y composición de la materia prima (muy diferente por proceder de métodos de pirólisis muy diferentes), por lo que las acciones y resultados de la bibliografía deben interpretarse en virtud de esta composición. La reacción ofrece un rendimiento máximo de líquidos del 42% en masa y un rendimiento energético máximo del 50%, correspondiente a la siguiente estequiometría de conversión total, con eliminación ideal del oxígeno en forma de CO₂ y H₂O:



Esta reacción está limitada por el contenido de hidrógeno en el reactante, circunstancia que además de afectar a la composición de los productos afecta a la desactivación del catalizador. Chen y cols. (1988) han recogido las experiencias previas de la Mobil en la desactivación de la zeolita HZSM-5 en la conversión de oxigenados, en cuyos estudios se había apreciado la elevada deposición de coque cuando el índice efectivo de hidrógeno es inferior a la unidad. Este índice se establece (Chen y cols., 1988; Dao y cols., 1988):

$$(\text{H}/\text{C})_{\text{efectivo}} = (\text{H}-2\text{O}-3\text{N}-2\text{S})/\text{C}$$

La elevada desactivación por coque es una característica general cuando el producto de pirólisis se alimenta puro al reactor. Ahora bien, el nivel de desactivación depende de las características de la alimentación (composición y concentración), temperatura y tiempo espacial. La deposición de coque es atenuada por Chen y cols. (1988) diluyendo la alimentación con He y coalimentando metanol con el producto líquido de pirólisis a un reactor de lecho fluidizado. Estos autores proponen la obtención del metanol a coalimentar por gasificación del char y posterior conversión del gas de síntesis en metanol.

Sharma y Bakhshi (1991a, 1993a) se han basado en los estudios para la atenuación de la desactivación por coque de la zeolita HZSM-5 en otras reacciones como en el proceso MTG (Chang, 1984) o en la conversión de aceites vegetales estudiada por los mismos autores (Yarlagadda y cols., 1986; Sharma y Bakhshi, 1993a), comprobando el buen resultado de la coalimentación del producto líquido de pirólisis (completo) con metanol, agua y tetralina, en el intervalo 370-410 °C. La tetralina, por su capacidad de donación de hidrógeno es el disolvente que ofrece una mayor atenuación en la deposición de coque y el mayor rendimiento de fenoles (máximo a 377 °C) y aromáticos (máximo, el 19.9% de la madera inicial a 370 °C).

El papel del agua en la atenuación de la desactivación es atribuible a su competencia de adsorción en los centros ácidos del catalizador con los aromáticos polinucleares, aunque algunos autores sostienen también que la presencia del agua aumenta la relación Bronsted/Lewis evitando la presencia de centros Lewis fuertes a los que se atribuyen las etapas últimas de generación de coque. El efecto del metanol es doble. En primer lugar los productos primarios de su transformación, olefinas ligeras con eteno como producto mayoritario, tienen un efecto global de agentes hidrogenantes. En segundo lugar, tanto estas olefinas (por hidrogenación) como el

agua producto (por inhibición antes comentada) son agentes activos en la atenuación de la deposición de coque.

Persiguiendo el establecimiento de un esquema cinético se ha trabajado en la bibliografía con compuestos modelo del producto líquido. Teniendo como antecedente en esta línea el trabajo de Dao y cols. (1988), Adjaye y Bakhshi (1995) han estudiado la transformación sobre zeolita HZSM-5 en el intervalo 330-410 °C de componentes modelo, de mezclas de éstos y del líquido obtenido por licuefacción. Los componentes modelo han sido: ácido propanoico (modelo de los ácidos), 4-metil-ciclohexanol (de alcoholes), ciclopentanona y 2-metil-ciclopentanona (de cetonas), éster metílico del ácido acético (de ésteres), fenol y 2-metoxi-4-propenil-fenol (de fenoles). En virtud de los resultados se proponen dos esquema cinéticos posibles (Adjaye y Bakhshi, 1995), Figura 1.13.

Los esquemas cinéticos de la Figura 1.13 tienen como antecedentes los propuestos por Sharma y Bakhshi (1991a), más simplificado, y por Costa y cols. (1991).

Desafortunadamente, puede ser discutible la aplicación de estos modelos cinéticos para la transformación catalítica del producto líquido de la pirólisis térmica de residuos de madera, debido a que los modelos indicados anteriormente corresponden a diferentes alimentaciones (obtenidas por licuefacción la correspondiente a Sharma y Bakhshi (1991a, 1993b) y por extracción la correspondiente a Costa y cols. (1991). También hay que señalar que los experimentos cinéticos de Costa y cols. (1991) corresponden a temperaturas superiores (480-570 °C) a las habituales para la transformación del producto líquido de biomasa.

En la transformación catalítica del producto líquido de pirólisis también se han utilizado otros catalizadores ácidos con estructura porosa y acidez superficial diferente a la de la zeolita HZSM-5. Así se han utilizado, sílice-alúmina, zeolita HY, H-mordenita, silicalita, silicoaluminofosfatos (SAPO-5 y SAPO-11) y MgAPO-36 (Adjaye y Bakhshi, 1994; Katikaneni y cols., 1995). De la comparación de los resultados se puede concluir que la zeolita HZSM-5 reúne las características deseadas para este proceso: acceso controlado de reactantes, selectividad a aromáticos, capacidad de craqueo y de transferencia de hidrógeno, estabilidad hidrotérmica y desactivación por coque más reducida que otros catalizadores ácidos, propiedad esta última atribuible a la homogeneidad de la fuerza ácida (media) de sus centros y a su estructura cristalina tridimensional que favorece la difusión hacia el exterior de los precursores e intermedios del coque.

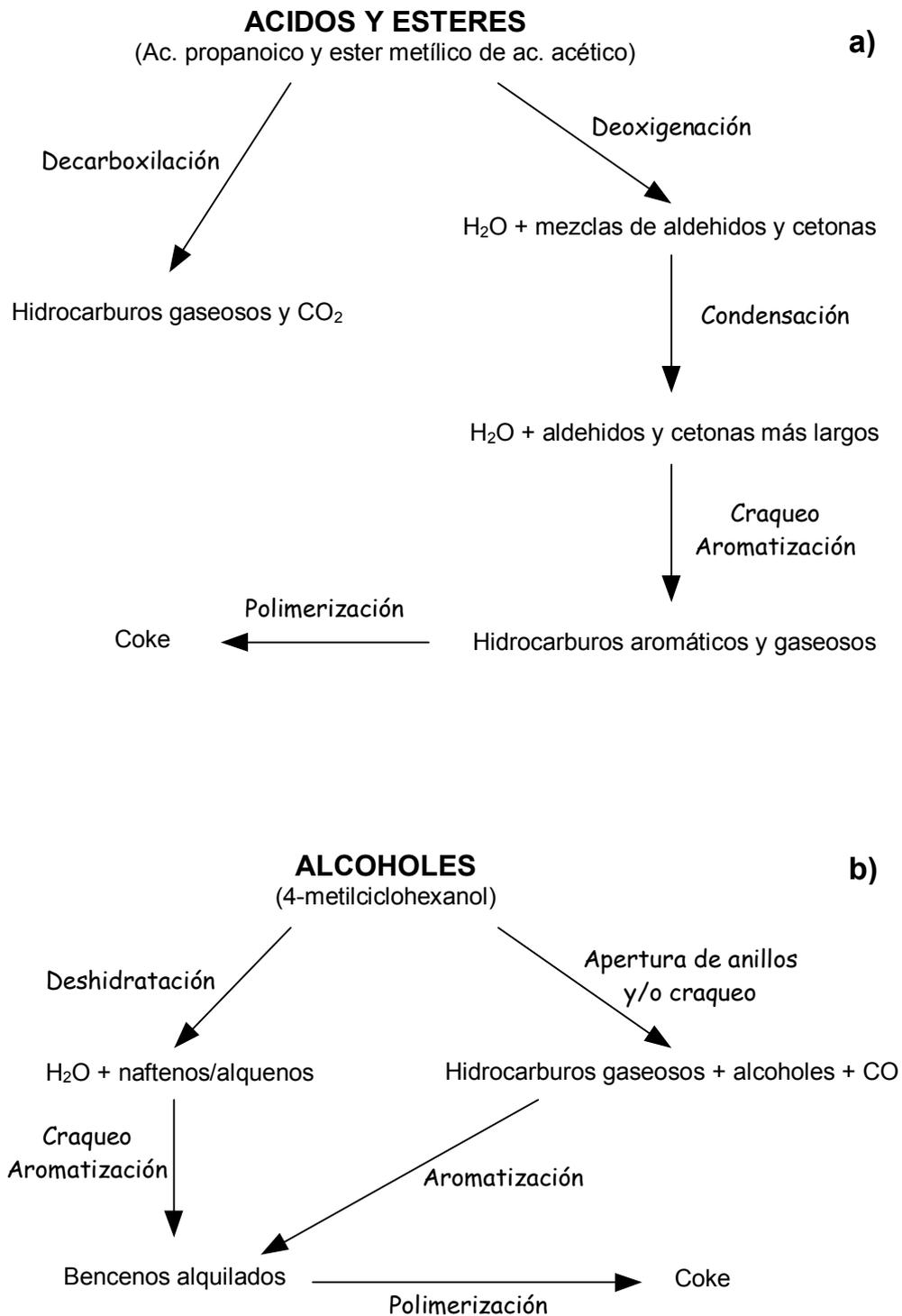


Figura 1.13. Esquemas cinéticos propuestos por Adjaye y Bakhshi (1995) para la conversión de: a) ácidos y ésteres, b) alcoholes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS DE MADERA

2.2. ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO Y CALORIMETRICO DE LA PIROLISIS

2.3. PIROLISIS EN MICRORREACTOR

2.4. PLANTA PILOTO DE COMBUSTION

2.4.1. Descripción

2.4.2. Operación

2.4.3. Caracterización de los gases de combustión

2.5. PLANTA PILOTO DE PIROLISIS

2.5.1. Descripción

2.5.2. Condiciones y método de operación

2.5.3. Caracterización de los productos de pirólisis

2.5.3.1. Char

2.5.3.2. Producto líquido

2.5.3.3. Fracción gaseosa

2.6. PIROLISIS CATALITICA

2.6.1. Preparación del catalizador

2.6.2. Caracterización del catalizador

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS DE MADERA

Al plantearse el aprovechamiento de cualquier tipo de biomasa residual es imprescindible realizar un estudio de caracterización, que consistirá en la determinación de las características físicas, químicas y energéticas del material. Este estudio aportará una serie de datos básicos que definen el comportamiento de la biomasa en los procesos químicos de transformación, al tiempo que establecerán la necesidad de algún posible tratamiento previo para adecuar alguna de las propiedades.

En esta Tesis se han utilizado como materia prima serrín y corteza de pino (*pinus insignis*) obtenidos en una serrería de Larrabetzu (Bizkaia). El serrín se recoge de los depósitos de las líneas de corte del material bruto. De esta manera se asegura que el material no ha sido tratado con productos fungicidas o insecticidas, y que tampoco ha estado almacenado durante largos periodos de tiempo, y que por tanto no ha sufrido degradaciones por efecto de la humedad ambiental y de microorganismos. Con la corteza no es necesario tomar precauciones tan estrictas, debido a que este material no es tan fácilmente degradable.

Los parámetros físicos estudiados son la humedad, la densidad real y la densidad de lecho aflojado. El análisis químico comprende el análisis inmediato (carbono fijo, volátiles, cenizas) y el análisis elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno). Por último, las posibilidades energéticas se evalúan mediante la determinación del Poder Calorífico, que muestra el potencial como combustible de estos productos. A continuación se describirán las pautas seguidas para la determinación de dichos parámetros.

Parámetros físicos:

- Humedad. En la determinación experimental de la humedad es necesario tener en cuenta el carácter fuertemente higroscópico de la madera. Efectivamente, tanto el serrín como la corteza llegan al laboratorio con un contenido de humedad elevado, condicionado por la temperatura y humedad ambiente del punto de recolección. Sin embargo, la temperatura y humedad del laboratorio favorecen un ligero secado de ambos materiales, hasta que alcanzan un nuevo valor de equilibrio para las nuevas condiciones. En la Tabla 2.1 se han relacionado valores de la humedad de equilibrio de la madera en función de la temperatura y humedad atmosférica relativa.

Tabla 2.1. Humedad de equilibrio de la madera en función de las condiciones ambientales.

HUMEDAD RELAT. (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
TEMPERATURA (° C)										
-1	2.6	4.6	6.3	7.9	9.5	11.3	13.5	16.5	21.0	26.9
4	2.6	4.6	6.3	7.9	9.5	11.3	13.5	16.5	21.0	26.9
10	2.6	4.6	6.3	7.9	9.5	11.2	13.4	16.4	20.9	26.9
16	2.5	4.6	6.2	7.8	9.4	11.1	13.3	16.2	20.7	26.8
21	2.5	4.5	6.2	7.7	9.2	11.0	13.1	16.0	20.5	26.6
27	2.4	4.4	6.1	7.6	9.1	10.8	12.9	15.7	20.2	26.3
32	2.3	4.3	5.9	7.4	8.9	10.5	12.6	15.4	19.8	26.0
38	2.3	4.2	5.8	7.2	8.7	10.3	12.3	15.1	19.5	25.6
43	2.2	4.0	5.6	7.0	8.4	10.0	12.0	14.7	19.1	25.2
49	2.1	3.9	5.4	6.8	8.2	9.7	11.7	14.4	18.6	24.7
54	2.0	3.7	5.2	6.6	7.9	9.4	11.3	14.0	18.2	24.2
60	1.9	3.6	5.0	6.3	7.7	9.1	11.0	13.6	17.7	23.7
66	1.8	3.4	4.8	6.1	7.4	8.8	10.6	13.1	17.2	23.1
71	1.6	3.2	4.6	5.8	7.1	8.5	10.3	12.7	16.7	22.5
77	1.5	3.0	4.3	5.6	6.8	8.2	9.9	12.3	16.2	21.9
82	1.4	2.8	4.1	5.3	6.5	7.8	9.5	11.8	15.7	21.3
88	1.3	2.6	3.8	5.0	6.1	7.5	9.1	11.4	15.1	20.7
93	1.1	2.4	3.5	4.6	5.8	7.1	8.7	10.9	14.6	20.0
99	1.0	2.1	3.2	4.3	5.4	6.7	8.3	10.4	14.0	19.3

Por lo tanto, la determinación de la humedad hay que realizarla una vez que el material se ha adecuado a las nuevas condiciones ambientales. Para favorecer dicho acondicionamiento, tanto el serrín como la corteza se extienden adecuadamente en el laboratorio, ocupando una gran superficie y amontonando con poca altura. El residuo se voltea diariamente, y tras una semana se realiza cada día la determinación de la humedad hasta conseguir tres medidas consecutivas iguales, con lo que se considera que el producto ha alcanzado el equilibrio. Además, periódicamente se repite la determinación, por si un cambio de las condiciones atmosféricas alterara el valor de este parámetro.

Para la determinación de la humedad, se ha considerado óptimo el siguiente modo de proceder. En primer lugar, se pesa una cantidad determinada de material y se introduce en un recipiente abierto. Conviene que la cantidad pesada sea tal que en el recipiente no suponga mucha altura, para facilitar la transferencia de calor. Se

mantiene durante 24 h a 105-110 °C en una estufa. Después se vuelve a pesar. La diferencia de peso corresponde a la humedad. Esta combinación de tiempos y temperaturas es óptima para asegurar un secado completo y no eliminar parte de los volátiles que contiene el material de partida. El resultado se puede expresar después en base seca o en base húmeda. Los materiales con los que se ha trabajado en este estudio dieron unos valores de humedad del 12-14% en base húmeda.

- Densidad. Se ha considerado como método más conveniente medir la masa y volumen del material, tras haberlo secado durante 24 h a 105 °C en una estufa. La densidad se determina como el cociente entre la masa y el volumen determinado por medida con calibre (utilizando geometría uniforme cúbica). Se ha obtenido un resultado de 550 kg/m³ para el serrín y 520 kg/m³ para la corteza.
- Densidad de lecho aflojado. Se denomina densidad de lecho aflojado al cociente entre la masa de material y el volumen que este ocupa en un empaquetamiento no forzado. Para su medida se han seguido las pautas dictadas por Brown y Richards (1970), según las cuales se debe utilizar un recipiente cuyo diámetro será por lo menos 10 veces superior al diámetro de la partícula, y cargando un lecho hasta una altura 10 veces superior al diámetro del recipiente.

Obviamente, la densidad de lecho aflojado para partículas de tamaño uniforme dependerá sobre todo de la esfericidad de la partícula y no de su tamaño, tal como fue comprobado por Brownell y cols. (1950). Con objeto de estudiar las distintas propiedades de cada tamaño de partícula, el serrín recibido se separaba en cinco fracciones, que se corresponden con las densidades de lecho aflojado de la Tabla 2.2. La disminución de la densidad de lecho calculada al aumentar el diámetro de partícula es consecuencia de la disminución de la esfericidad. Para la corteza de pino, sólo se ha estudiado la fracción con tamaño de partícula comprendido entre 0.05 y 0.3 mm.

Parámetros químicos:

- Análisis inmediato (carbono fijo, volátiles y cenizas). Para determinar las cenizas, se pesa una cantidad del material a analizar, se dispone sobre el fondo de un crisol y se introduce en la mufla. Se somete a 815 °C mediante una rampa de calentamiento lenta, y se determina por pesada el contenido en cenizas. Los resultados de este método (EVE, 1987), se compararon con los obtenidos por termogravimetría (SETARAM TAG 24). El procedimiento experimental seguido en este equipo consiste en pesar una cantidad determinada de material y calentar en atmósfera

inerte hasta 1000 °C. Después la temperatura se reduce a 815 °C. La materia eliminada son los volátiles, y lo que resta el carbono fijo y las cenizas. Finalmente se quema el carbono fijo con aire y lo que restan son las cenizas.

Tabla 2.2. Densidad de lecho aflojado del serrín y corteza de pino para distintas fracciones de tamaño.

d_p (mm)	ρ_b (kg/m³)	
	Corteza	Serrín
0.05 - 0.3	224.0	208.3
0.05 - 0.8	-	201.2
0.3 - 0.8	-	196.1
0.8 - 2.0	-	175.4
2.0 - 4.0	-	155.7

Los resultados de ambos métodos coinciden para el serrín. Sin embargo, en el caso de la corteza, la reproducibilidad era superior con el primer método. La razón estriba en que la cantidad empleada en la termogravimetría es pequeña, y no resulta representativa para la corteza, que es un material muy heterogéneo.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.3. Tal y como se observa, el contenido de carbono fijo es superior en la corteza (22.5% frente al 16% en el serrín). Sin embargo, el porcentaje de volátiles es superior en el serrín. En cuanto a las cenizas, el serrín apenas presenta cenizas, mientras que la corteza tiene un contenido del orden del 14%.

- Análisis elemental. Los contenidos de C, H, N, S y O dependen de la especie arbórea utilizada. El análisis elemental se ha llevado a cabo mediante un analizador Perkin Elmer 2400CHN. Este equipo no determina la cantidad de S, por lo que este dato se ha tomado de la bibliografía (EVE, 1987). Los resultados se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3. Análisis inmediato del serrín y corteza de pino.

Fracción	%Peso	
	Corteza	Serrín
Carbono fijo	22.5	16.1
Volátiles	63.1	83.7
Cenizas	14.4	0.2

Tabla 2.4. Análisis elemental del serrín y corteza de pino.

Elemento	%Peso	
	Corteza	Serrín
C	44.07	44.80
H	5.26	6.56
N	0.37	0.05
O	50.20	48.49
S	0.1	0.1

Parámetros energéticos:

- Potencia Calorífica. Este parámetro indica la capacidad energética del producto. Se ha utilizado un calorímetro SETARAM DSC111, que da resultados de potencia calorífica inferior a humedad de trabajo cero, PCI_0 . Los valores determinados de PCI_0 son 19850 kJ kg^{-1} para el serrín y 17320 kJ kg^{-1} para la corteza.

Tanto la potencia calorífica superior a humedad H (fracción de agua por unidad de masa seca), PCS_H , como la potencia calorífica superior a humedad cero, PCS_0 , y la potencia calorífica inferior a la humedad de trabajo, PCI_H , se pueden calcular con las siguientes expresiones en función de la humedad, H, y del contenido en hidrógeno, C_H :

$$PCS_H = PCS_o (1 - 0.01 H) \quad (2.1)$$

$$PCS_o = PCI_o + 220.41 C_H \quad (2.2)$$

$$PCI_H = PCS_H - 24.49 [H + 9 C_H (1 - 0.01 H)] \quad (2.3)$$

2.2. ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO Y CALORIMETRICO DE LA PIROLISIS

La cinética intrínseca de la pirólisis del serrín y corteza de pino se ha calculado a partir de ensayos realizados en termobalanza (SETARAM TAG 24) utilizando atmósfera inerte (Ar). Realizando una serie de experimentos previos se observó en todos los casos la presencia de un pico exotérmico pronunciado a una temperatura de aproximadamente 350 °C. Sin embargo, según la bibliografía el proceso de pirólisis no es claramente exotérmico o endotérmico. Así algunos autores defienden que es ligeramente exotérmico (Roy y cols., 1988), otros proponen un periodo endotérmico a bajas temperaturas que se transforma en exotérmico cuando las temperaturas son elevadas (Baker, 1975; Kansa y cols., 1977; Koufopanos y cols., 1991) y por último, otros asocian a la degradación de la lignina un carácter exotérmico y a la de la celulosa un carácter endotérmico (Bilbao y cols., 1993a).

Para dilucidar la naturaleza de la reacción de pirólisis, su exotermicidad o endotermicidad, se llevó a cabo un análisis calorimétrico (SETARAM DSC 111). En la Figura 2.1 se muestra el resultado de este análisis para los dos materiales estudiados.

Como puede verse en la Figura 2.1a, el calor de reacción de la pirólisis es nulo para el serrín. El pico de calor que se observa corresponde a la combustión del material una vez alcanzada la temperatura de 500 °C.

En base a los resultados obtenidos en el calorímetro diferencial de barrido, el pico observado en el análisis térmico diferencial, Figura 2.2a, es atribuible a la combustión parcial del material debido al oxígeno retenido entre las partículas o fibras. Para arrastrar todo el oxígeno presente en esa zona, se realizó un barrido con Ar (500 cc min⁻¹) previamente a la rampa de calentamiento. También en este caso aparece un pico exotérmico similar al de la Figura 2.2a, por lo que se decidió realizar un vacío previo a la rampa de calentamiento. En este caso, Figura 2.2b, no se observa ningún pico ni exotérmico ni endotérmico. El pico de la Figura 2.2b corresponde a la combustión del material degradado una vez alcanzada la temperatura de 800 °C.

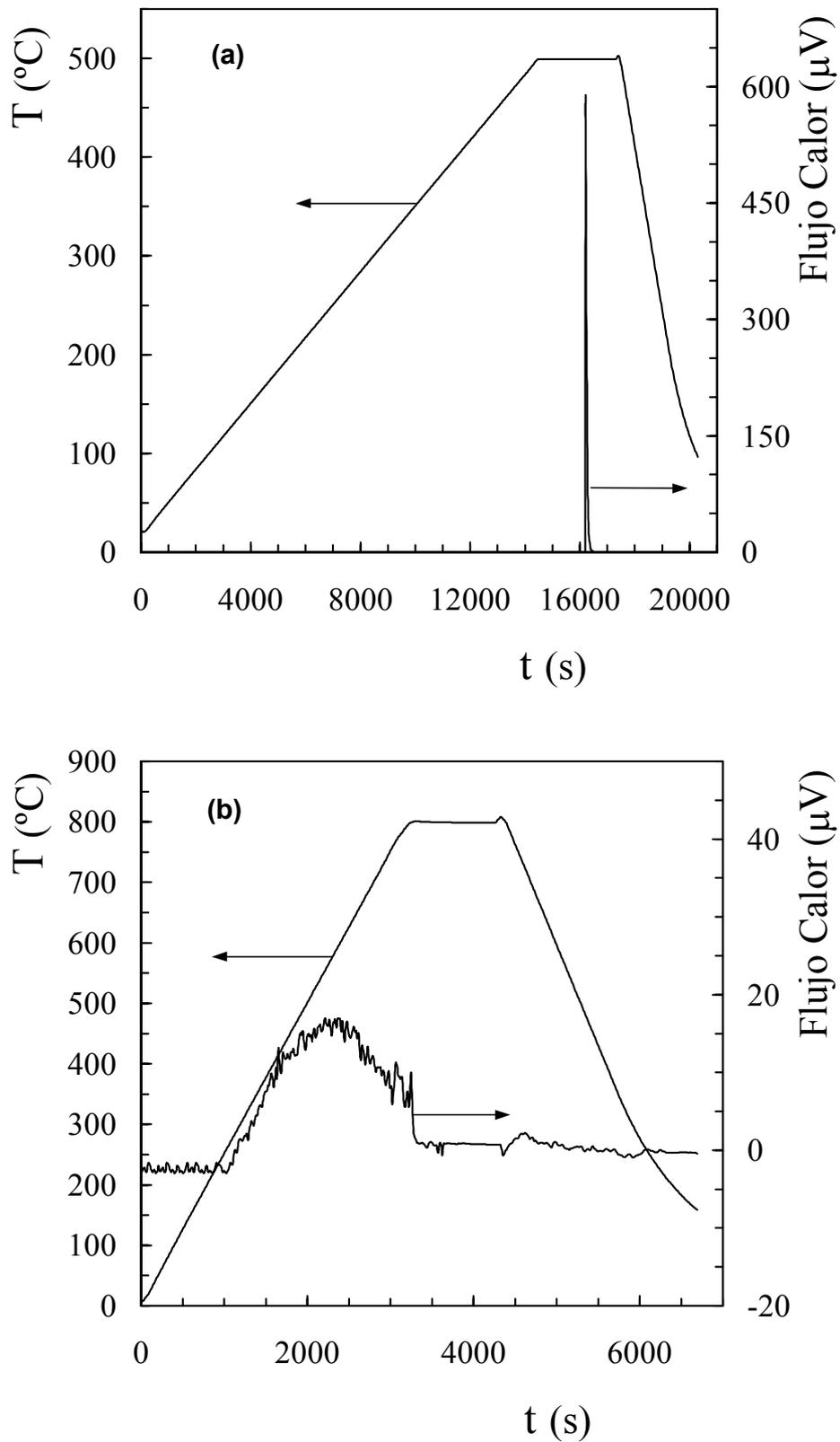


Figura 2.1. Análisis calorimétrico de la pirólisis de serrín (a) y de corteza de pino (b).

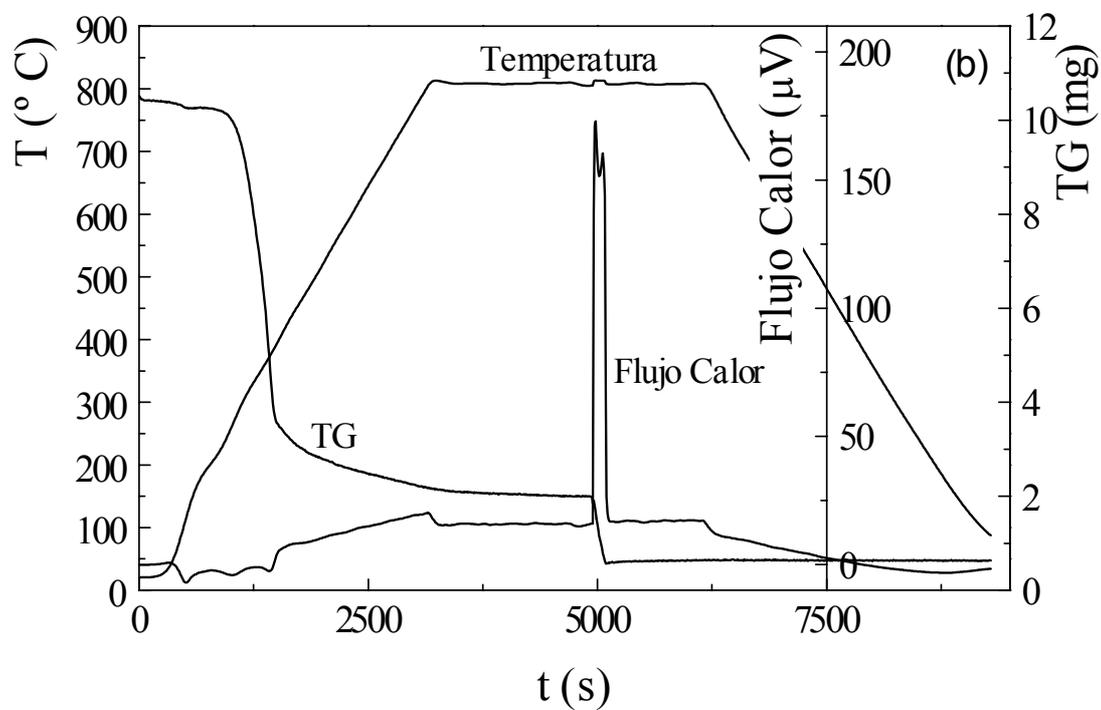
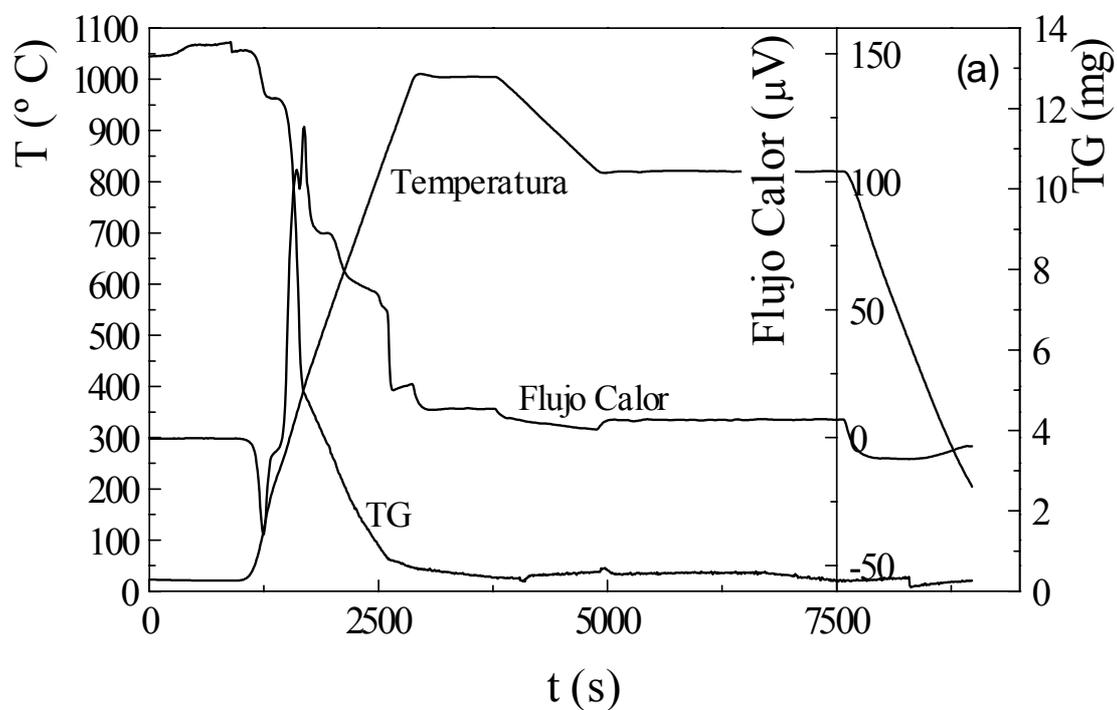


Figura 2.2. Análisis termogravimétrico de la pirólisis de serrín (a) sin vacío previo, (b) con vacío previo.

Por lo tanto, se concluye que en los experimentos a realizar en TGA es totalmente necesario realizar un severo vacío previo para lograr una degradación térmica del material en medio inerte.

El comportamiento de la corteza es distinto, Figura 2.1b, y se observa un pico ligeramente exotérmico correspondiente a un valor de la entalpía de la reacción, $\Delta H_r = -1963 \text{ kcal kg}^{-1}$.

A partir de ensayos termogravimétricos con diferentes diámetros de partícula, se ha concluido que es necesario un diámetro de partícula menor de 0.3 mm para asegurar que la etapa limitante sea la reacción de descomposición y no las etapas de transferencia de materia y calor.

Para la determinación de la cinética intrínseca de la pirólisis, se han llevado a cabo dos tipos de experimentos:

- 1) Experimentos isoterms, en los que se alcanza la temperatura deseada con una velocidad de calentamiento baja ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Esta temperatura se mantiene constante a lo largo del proceso de pirólisis. Los ensayos se han realizado a 200, 250, 275 y 300°C para el serrín. Para la corteza a 250, 275, 300 y 325°C .
- 2) Experimentos dinámicos, realizados con diferentes rampas de calentamiento, en el intervalo entre 2 y $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para el serrín y entre 1 y $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para la corteza.

Los resultados se han expresado en base seca con objeto de comparar los resultados obtenidos a partir de materiales con diferentes contenidos de humedad inicial.

2.3. PIROLISIS EN MICRORREACTOR

El equipo, Figura 2.3, consiste en un microreactor PYROPROBE 1000, conectado a un espectrómetro de masas (MS) Hewlett-Packard 5989 B, el cual está acoplado a un cromatógrafo de gases (GC) Hewlett-Packard 5890 II.

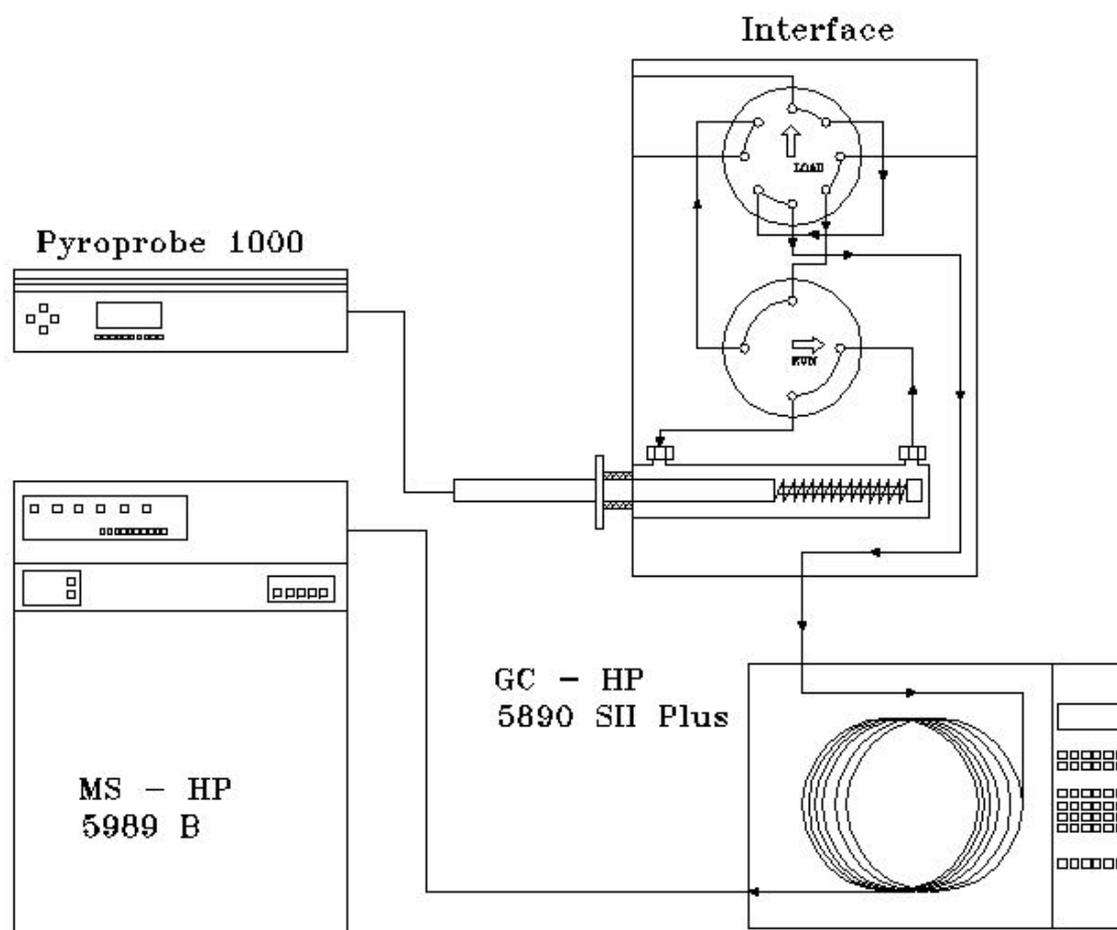


Figura 2.3. Disposición del microreactor de pirólisis Pyroprobe 1000 en línea con el cromatógrafo de gases y con el espectrómetro de masas.

Tal como se observa en la Figura 2.3, el microrreactor está provisto de una sonda con un filamento de platino, en cuyo interior la muestra está dispuesta en un tubo de cuarzo. El filamento alcanza altas temperaturas en periodos de tiempo muy reducidos, gracias a su capacidad para operar con velocidades de calentamiento de hasta $20.000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Esto permite realizar ensayos de pirólisis a temperaturas superiores a las de la termobalanza, ya que el tiempo necesario para alcanzar la temperatura es tan corto que la masa no se degrada. A través del tubo de cuarzo circula el gas o mezcla de gases deseada, en flujo que puede considerarse de pistón.

En el equipo comercial se han realizado una serie de modificaciones para permitir la realización de ensayos alimentando tanto un único gas reactante como mezclas de diferentes gases. Como se observa en la Figura 2.3, se han dispuesto dos válvulas, una de 4 puertos y otra de 8 puertos, lo que permite realizar una purga o barrido previo a la degradación del material.

Las diferentes posiciones de estas válvulas se observan en la Figura 2.4. En las posiciones (b) y (c) se realiza la carga de la muestra a la cámara en la que se introduce la sonda con el tubo de cuarzo. En la posición (a) se puede realizar un barrido previo a la pirólisis con un gas determinado, o la pirólisis, sin introducir los productos de la reacción al cromatógrafo. Esta forma de operar es especialmente adecuada para determinar la evolución de la pérdida de masa con el tiempo, ya que permite alimentar una cantidad de muestra relativamente elevada evitando los problemas que pudiera ocasionar la introducción de una gran cantidad de productos gaseosos al cromatógrafo de gases y al espectrómetro de masas. En la posición (d) se realiza la pirólisis de forma estándar, es decir, alimentando los gases a la columna cromatográfica para su posterior identificación.

Los ensayos consistieron en someter la muestra de serrín a distintas temperaturas de pirólisis y diferentes tiempos de degradación. Dado que el microrreactor alcanza la temperatura de pirólisis a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C ms}^{-1}$, este tiempo de calentamiento es despreciable frente al propio tiempo de degradación. Los ensayos se han realizado a 350, 400, 450, 500, 600 y 700 $^{\circ}\text{C}$, variando el tiempo de pirólisis entre 2 s y el correspondiente a la degradación total. Para cada una de las temperaturas estudiadas se ha realizado un ensayo durante el periodo máximo permitido por el aparato, 100 s, con objeto de obtener la fracción máxima pirolizable correspondiente a cada temperatura.

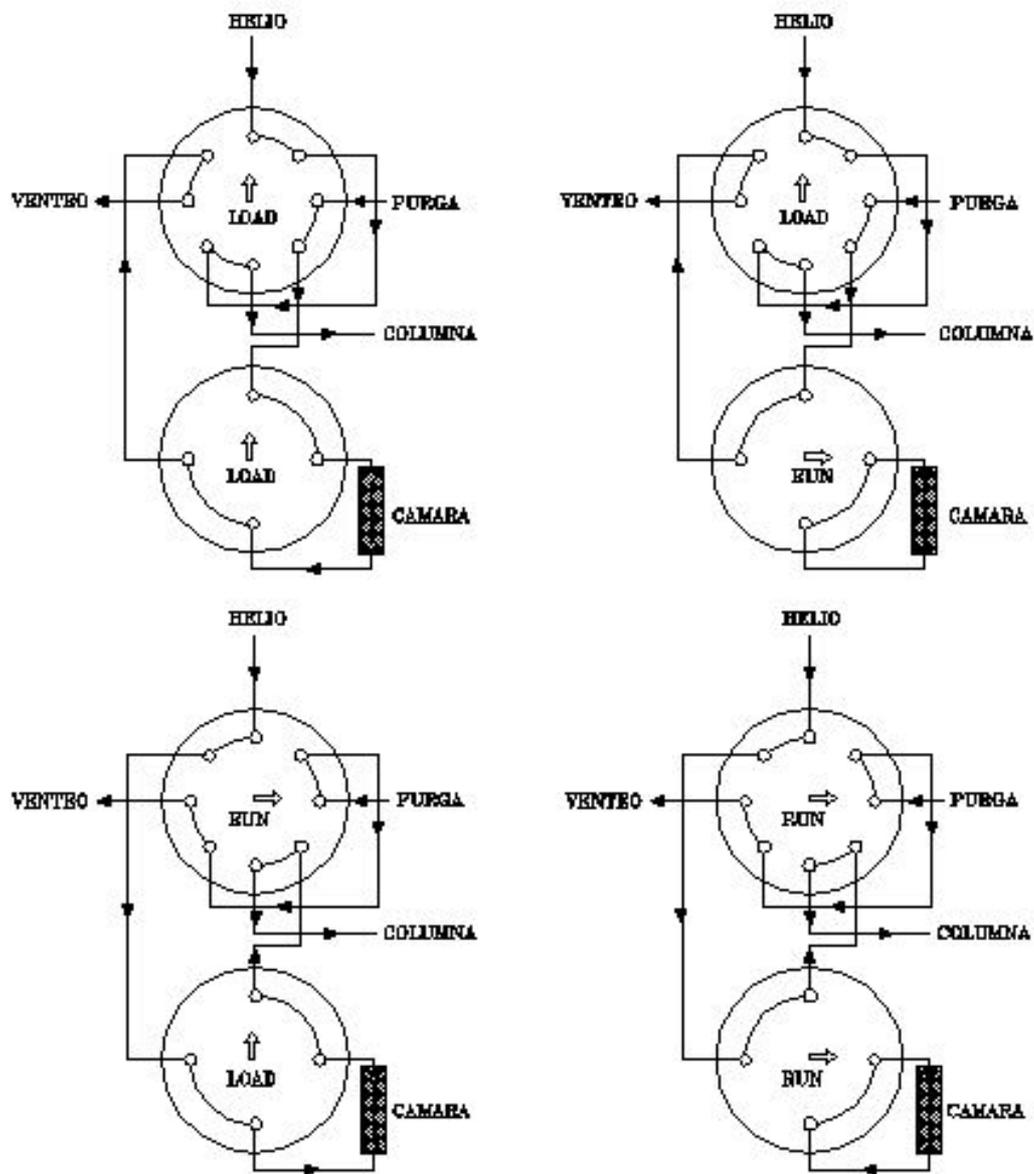


Figura 2.4. Disposición de las válvulas durante los periodos de carga y operación del microreactor de pirólisis.

A partir de estos ensayos se ha estudiado la evolución de la pérdida de masa y de los productos de la pirólisis con el tiempo de reacción para las diferentes temperaturas. Los productos gaseosos obtenidos en el microrreactor son arrastrados por una corriente de helio y pasan al espectrómetro de masas conectado en línea con el cromatógrafo de gases, donde se realiza su identificación. Los productos identificados corresponden a las fracciones líquida y gaseosa de la pirólisis.

2.4. PLANTA PILOTO DE COMBUSTION

2.4.1. Descripción

En base a información obtenida previamente en el estudio fluidodinámico y de factores de diseño realizado en unidades de planta piloto, utilizando fracciones de serrín y residuos agroforestales de diferente tamaño de partícula (Olazar y cols., 1992, 1993 a,b; San José y cols., 1993; Olazar y cols., 1994a), se ha diseñado y puesto a punto un equipo para la combustión de serrín y residuos de madera.

En la Figura 2.5 se muestra el diagrama de flujo del equipo, el cual consta básicamente de una tolva de alimentación de sólidos conectada a un tubo enfriado por agua, el combustor propiamente, un inyector de comburente (aire con una mínima cantidad de butano para mantener una llama piloto, especialmente durante la puesta en marcha), un ciclón de alta eficacia (recoge partículas de tamaño superior a 10 μm con una eficacia del 98%), una bomba de succión para compensar la pérdida de carga de la línea de salida de gases, de potencia regulable, un enfriador de los gases de combustión, un cromatógrafo HP 5890 II conectado a una bomba de succión y un analizador MLT de Fisher-Rosemount con plataforma NGA 2000. El análisis de los gases de combustión permite calcular la eficacia del combustor.

En la Figura 2.5 también se muestra el esquema del combustor con los elementos para el control y para la alimentación de aire y de sólido. Las dimensiones del combustor, Figura 2.6, son las siguientes: ángulo del cono 28°, diámetro de la base 0.02 m, altura del cono 0.23 m, diámetro superior del cono 0.14 m, altura de la sección cilíndrica de la parte superior 0.20 m. El combustor está revestido con 5 cm de aislante de fibra de cuarzo de conductividad térmica $k = 6.35 \cdot 10^{-5} (1.001762)^T \text{ kJ (m s K)}^{-1}$. En la parte superior de la cabeza del combustor se dispone de un visor para comprobar el flujo del sólido.

Merece especial atención la disposición de una pantalla cónica ubicada sobre el lecho, frontalmente a la fuente, Figura 2.6, con objeto de evitar el arrastre favoreciendo la estabilidad del lecho. Este tipo de materiales operan con una fuente muy elevada, incluso para el caudal mínimo de spouted bed (Olazar y cols., 1994a), lo que en primer lugar es la causa del arrastre de finos, el cual puede afectar al 40% del serrín en tratamiento para el régimen de jet spouted bed.

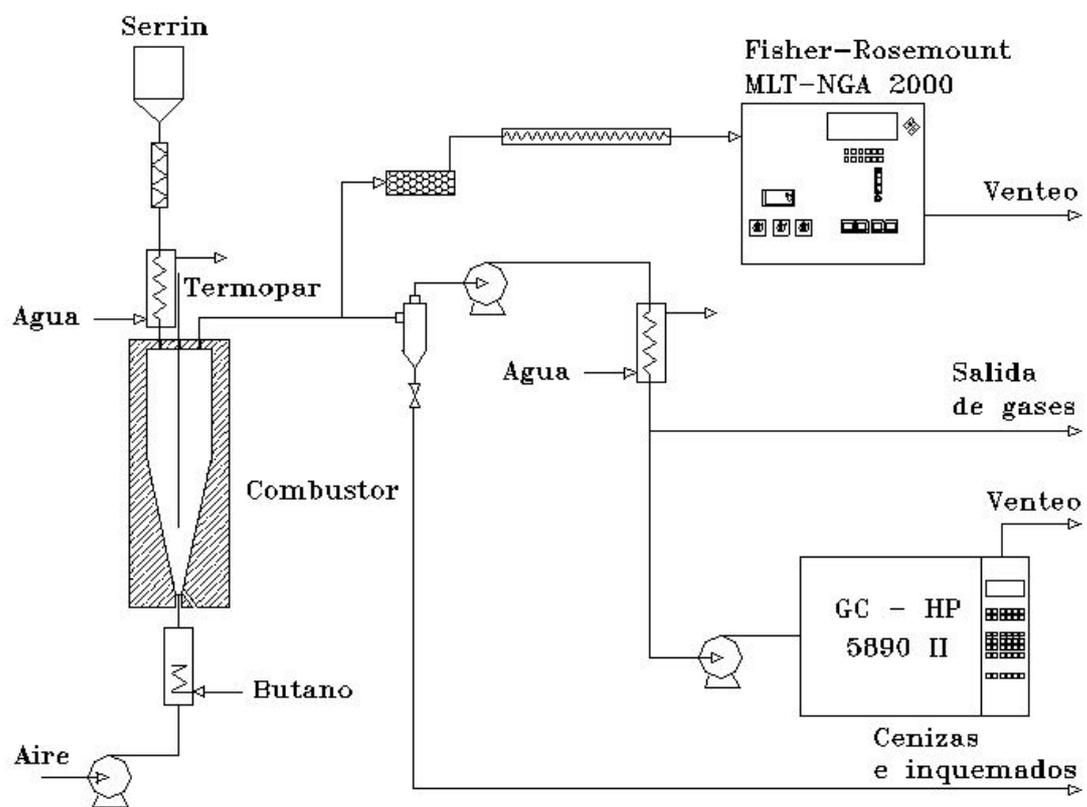


Figura 2.5. Diagrama de flujo del equipo de combustión.

En segundo lugar, la elevada altura de la fuente es una causa de inestabilidad, dado que potencia un movimiento característico de giro del spout, situación que corresponde a una de las causas de inestabilidad de este régimen (Olazar y cols., 1992) y cuya importancia es diferente según el valor de los factores geométricos del sistema contactor-partícula. En cualquier caso, la altura de la fuente adquiere más importancia como factor de inestabilidad del lecho, para sólidos de textura fibrilar como los tratados aquí.

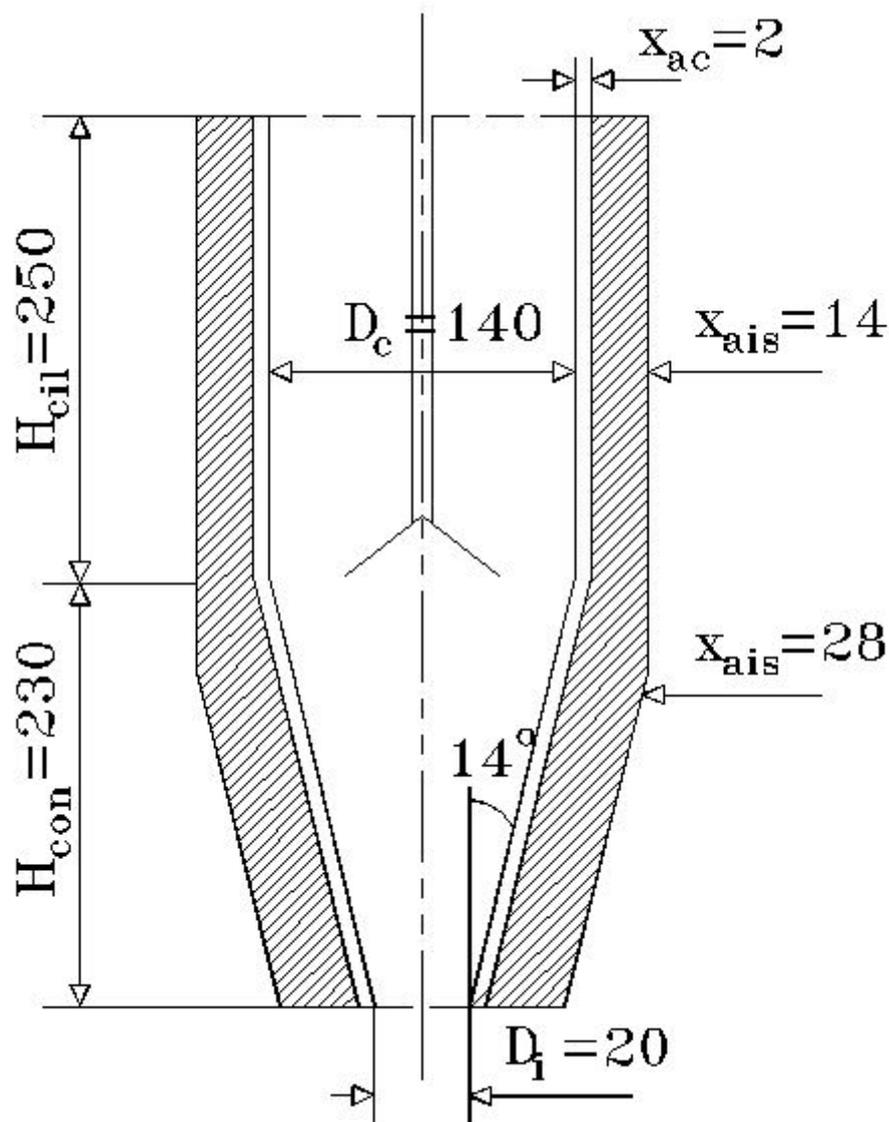


Figura 2.6. Parámetros de diseño del combustor.

La pantalla cónica supone un freno del sólido emanado del spout, el cual al chocar contra la pantalla es distribuido homogéneamente sobre la superficie de la zona anular del lecho, lo que contribuye a eliminar la segregación en esta región, la cual es fundamental en este fenómeno.

La alimentación del sólido se realiza por la parte superior mediante una tolva y un tornillo sin fin, que embocan en un tubo enfriado. La tolva está sostenida por medio de un brazo mecánico que permite su movimiento vertical y horizontal, para facilitar las labores de vaciado de la misma o hacer más cómoda la limpieza del tubo enfriado de alimentación. Un motor conectado al tornillo sin fin regula y controla el caudal. Ensayando diferentes puntos de introducción del sólido, se ha observado que la máxima eficacia de la combustión y la mayor estabilidad del lecho se consiguen alimentando el material sólido a la zona anular. La razón puede ser que las partículas al descender por la zona anular se calientan y el proceso de combustión de las mismas empieza ya en la base del contactor y continua en su ascenso por la zona de spout. Por otra parte, un contador de vueltas del tornillo registra el caudal acumulado.

En el interior de la tolva un motor hace girar lentamente un eje provisto de paletas cuya función es mover el sólido y orientarlo hacia la boca del tornillo sin fin que comienza justo en la base de la tolva. Este eje es el mismo que gira el tornillo sin fin y controla el caudal de alimentación. Experimentalmente se ha comprobado que el tornillo sin fin debe continuar hasta el extremo del tubo de descarga al reactor. Si el tornillo termina unos pocos centímetros antes de la descarga, incluso en una descarga vertical hacia abajo, el serrín, especialmente el fino, forma un tapón que bloquea totalmente la salida.

La necesidad de intercalar un tubo enfriado por agua tras el tornillo sin fin se debe a que de otra manera el serrín que desciende hacia la cámara de combustión se calienta excesivamente y se convierte en un producto pegajoso que acaba adheriéndose a las paredes y obtura totalmente la entrada. La inclusión del tubo evita este inconveniente, y se puede prolongar la alimentación de serrín indefinidamente.

En la Figura 2.7 se muestra la curva de calibrado de la alimentación del sólido. Cada curva corresponde a una fracción de serrín: 0.05 - 0.8 mm, 0.8 - 2.0 mm y 2.0 - 4.0 mm. Se observa que para la misma potencia (mismo número de revoluciones del tornillo sin fin) el caudal de sólido disminuye al aumentar el tamaño de partícula.

El combustor puede operar desde un régimen de spouted bed hasta un régimen de jet spouted bed (spouted bed diluido), aunque para la combustión de residuos agroforestales es conveniente trabajar en régimen de transición entre ambos. El aire se suministra mediante un ventilador acoplado a la entrada.

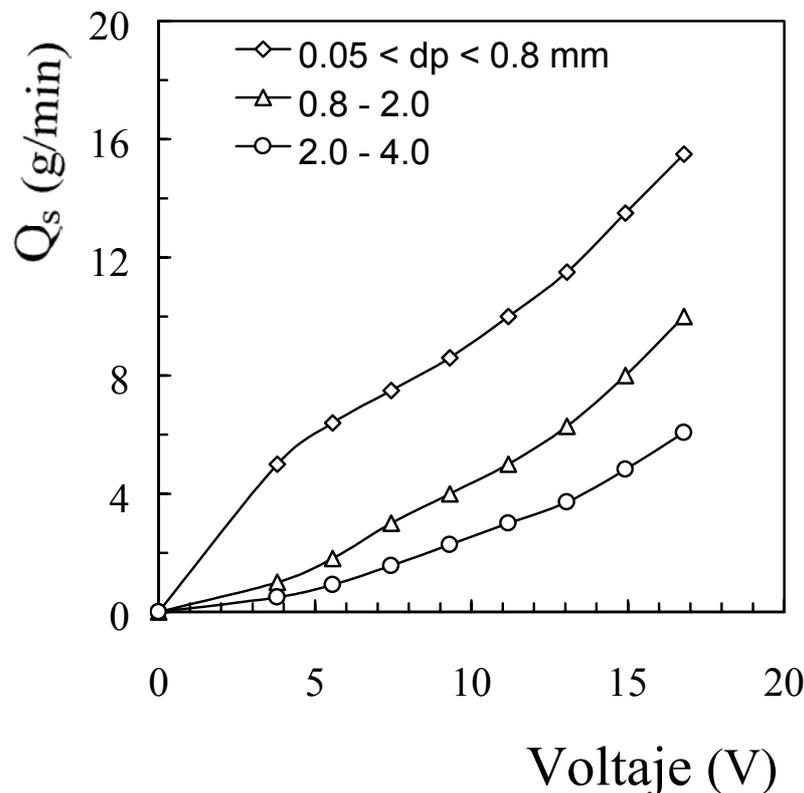


Figura 2.7. Curva de calibrado de la alimentación de serrín.

Cuando se opera con serrín en jet spouted bed, la pérdida de carga del lecho es prácticamente nula y la soplante solamente tendrá que vencer la pérdida de carga provocada por la entrada al contactor. El caudal que da el ventilador es función del voltaje y de la pérdida de carga de la entrada, Figura 2.8. Estos datos corresponden a la entrada de $D_0 = 10$ mm.

En el régimen de transición, si bien es pequeña la pérdida de carga, es necesario conocerla, especialmente cuando se está cerca del régimen de spouted bed. En esta situación, el caudal que da el ventilador también será función del voltaje y de la pérdida de carga, pero en este caso de la pérdida de carga de la entrada más la del lecho. En la Figura 2.9 se observa la curva de calibrado para todo el intervalo de pérdidas de carga de funcionamiento.

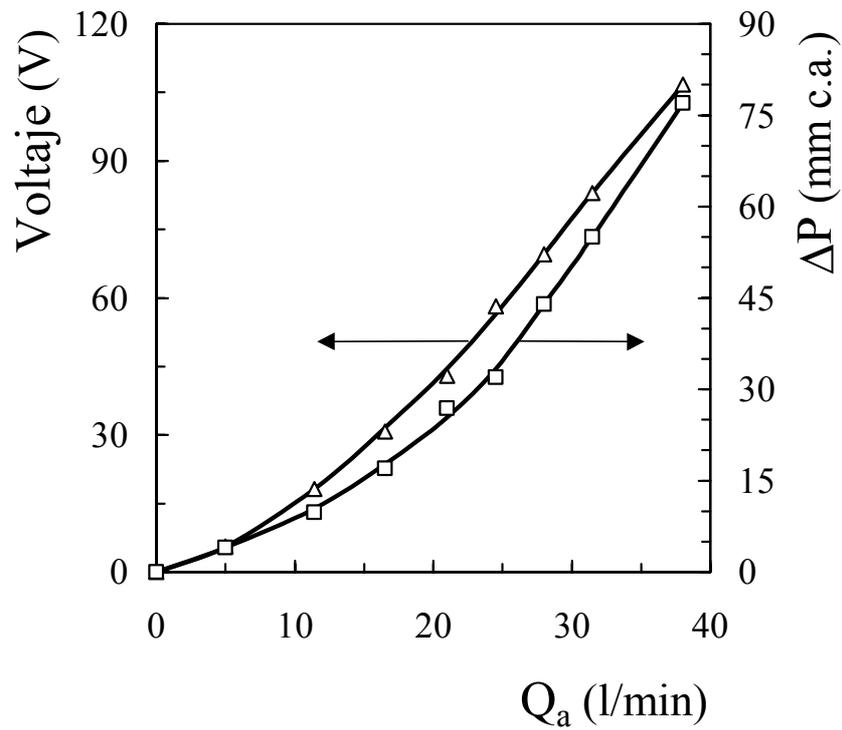


Figura 2.8. Evolución de la pérdida de carga de la entrada con el caudal para $D_0= 10$ mm y voltaje necesario. Régimen de jet spouted bed.

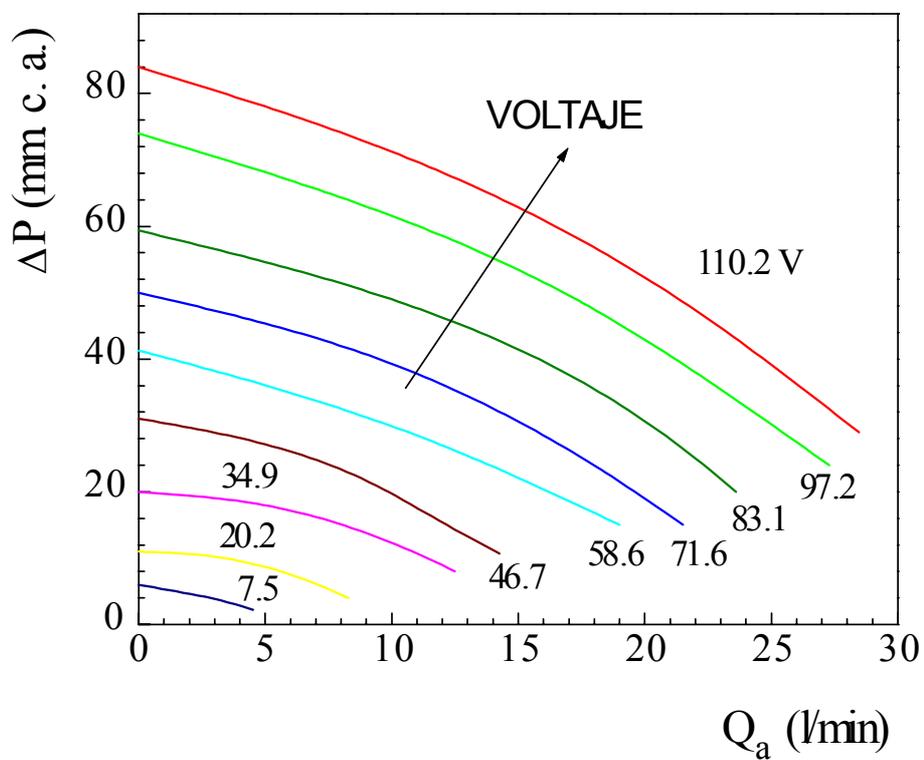
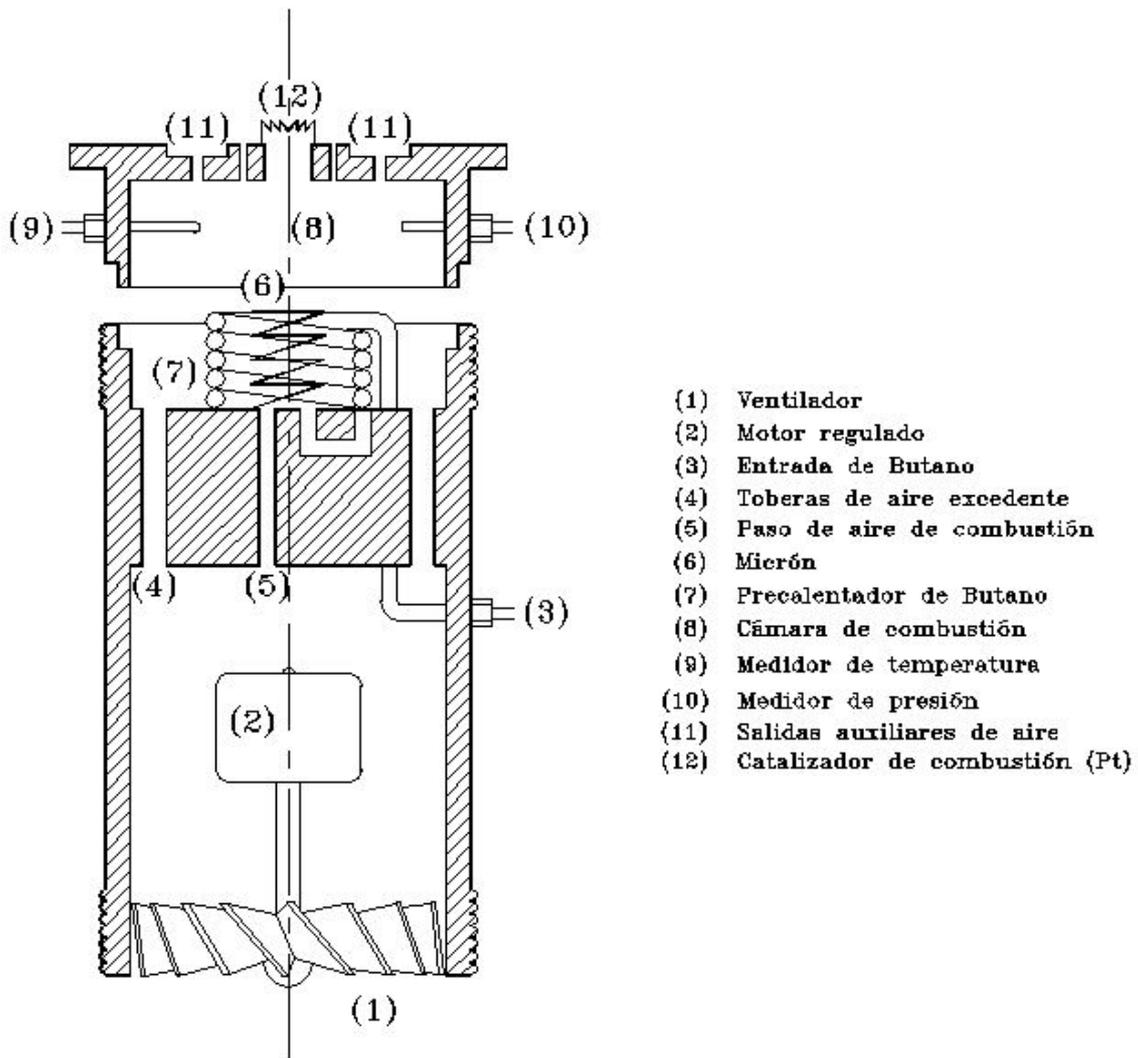


Figura 2.9. Curva de calibrado para el régimen de transición.

Para conocer el caudal utilizado en cada momento bastará leer en el panel de control la pérdida de carga de la entrada más la del lecho y el voltaje aplicado a la soplante, y leer a continuación en el gráfico el valor correspondiente de caudal. En resumen, el caudal está condicionado por la pérdida de carga, y es necesario tenerlo en cuenta para fijar adecuadamente las condiciones de operación.

El encendido y puesta en marcha del combustor se realiza mediante el dispositivo diseñado a tal efecto y representado en la Figura 2.10. A través de una tubería de 1/8" (3) entra una pequeña cantidad de gas combustible (butano) necesario para encender y mantener una llama piloto. Este gas sufre un precalentamiento en la cámara de precalentamiento (7). Los álabes del ventilador (1) accionados por un motor (2) introducen el aire necesario para lograr el régimen fluidodinámico de transición en el combustor. Posteriormente, una pequeña parte del aire pasa a la precámara de combustión a través de un pequeño orificio (5), con la función de arrastrar y mezclarse con el gas, a la vez que ambos son calentados por un hilo de Micrón incandescente que acumula el calor de la combustión (6). El butano entra a esta precámara por su base, después de calentarse a su paso por el interior de un tubo arrollado, y se mezcla con el aire. Esta mezcla pasa a la cámara de combustión (8). La cámara está provista de una conexión a un manómetro (10) para la medida de la pérdida de la carga y control del caudal del ventilador, y de un termopar de seguridad (9), que en el caso de que se apague la llama (temperatura baja en la cámara), acciona una válvula y desconecta el flujo de butano, evitando así acumulaciones accidentales de gas en el interior del combustor. El aire que no se utiliza para mezclarse con el butano atraviesa unas toberas (4), se mezcla con los gases calientes de combustión del butano y pasa a través de unos orificios (11) para entrar directamente al combustor. Por otra parte, la combustión de la mezcla butano-aire origina una pequeña llama piloto que sale a través de un orificio central. Para lograr la combustión total de la mezcla aire-butano se dispone de un hilo de platino situado hacia la parte superior de la llama piloto (12).



- (1) Ventilador
- (2) Motor regulado
- (3) Entrada de Butano
- (4) Toberas de aire excedente
- (5) Paso de aire de combustión
- (6) Micrón
- (7) Precalentador de Butano
- (8) Cámara de combustión
- (9) Medidor de temperatura
- (10) Medidor de presión
- (11) Salidas auxiliares de aire
- (12) Catalizador de combustión (Pt)

Figura 2.10. Dispositivo para el mantenimiento de la llama piloto y puesta en marcha del combustor.

2.4.2. Operación

El equipo de combustión diseñado y puesto a punto en esta Tesis es de gran versatilidad, ya que permite operar desde el régimen de spouted bed hasta el de jet spouted bed (spouted bed diluido). El régimen de spouted bed no es el más adecuado cuando el material a tratar es muy fibrilar y de baja densidad como el serrín, ya que en este caso es necesario añadir otro material inerte (tal como arena) que actúa como coadyuvante. En estas situaciones se recomienda trabajar en un régimen bien de jet spouted bed o bien de transición avanzado. Sin embargo, en ensayos realizados con otros materiales adhesivos pero no fibrilares como lejías negras de papelera o carbón sí ha sido necesario operar en condiciones más cercanas al régimen clásico de spouted bed. Por lo tanto se puede afirmar que el equipo puede extender su aplicación a otros materiales con ligeras modificaciones en su diseño.

Cada experimento de combustión se inicia encendiendo la llama piloto y esperando a que el calor suministrado por el butano caliente el interior del combustor, facilitando de esta manera el arranque posterior. Una vez estabilizada la temperatura, se fija un caudal de aire relativamente bajo y se procede a alimentar secuencialmente serrín del diámetro de partícula con el que se desea trabajar. Al principio se debe esperar a que el serrín introducido en el reactor se caliente y se queme antes de introducir más serrín. A medida que el serrín introducido se quema, la frecuencia de alimentación se puede ir incrementando, ya que el propio calor de combustión del serrín permite calentar las paredes del combustor y los gases de salida calientes inician la etapa de secado y calentamiento del serrín mientras éste desciende desde el tubo de alimentación. Finalmente el sistema se estabiliza y se puede comenzar la alimentación en continuo.

Una vez encendido el equipo, se establecen las condiciones de operación correspondientes a cada ensayo, es decir: caudal de aire y caudal de serrín. El caudal de butano siempre se mantiene constante. Se han trabajado con tres fracciones de serrín (0.05 - 0.8 mm, 0.8 - 2.0 mm, 2.0 - 4.0 mm), dos caudales de aire (10 y 15 L min⁻¹) y diversos caudales de serrín, en función del diámetro de partícula. Una vez finalizado un ensayo, se pueden modificar las condiciones de operación para iniciar el siguiente ensayo, pero tomando la precaución de no realizar el cambio bruscamente para evitar así desestabilizar el sistema.

La combinación de condiciones estudiadas abarca estados estequiométricos y no estequiométricas. El caudal de aire está condicionado por la necesidad de conseguir un régimen de transición entre el spouted bed y el jet spouted bed, ya que, como se ha

comentado anteriormente, la operación en régimen de spouted bed no es viable con este tipo de residuo sin la adición de coadyuvante. Por lo tanto, para abarcar condiciones estequiométricas y no estequiométricas es necesario variar el caudal de serrín. Con todo, la tolva de alimentación tiene una limitación de velocidad de giro para evitar su deterioro, y como el caudal de alimentación es función del diámetro de partícula (ver Figura 2.7), el estudio se ha realizado entre 0.6 y 4.2 g min^{-1} .

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. Una vez alcanzado este punto, se procede a la medida de la temperatura en distintos puntos del interior del reactor y al análisis de los gases de salida.

Se ha medido la temperatura del interior del combustor mediante un termopar diseñado para medir en diferentes puntos correspondientes a diferentes alturas y posiciones radiales, Figura 2.11.

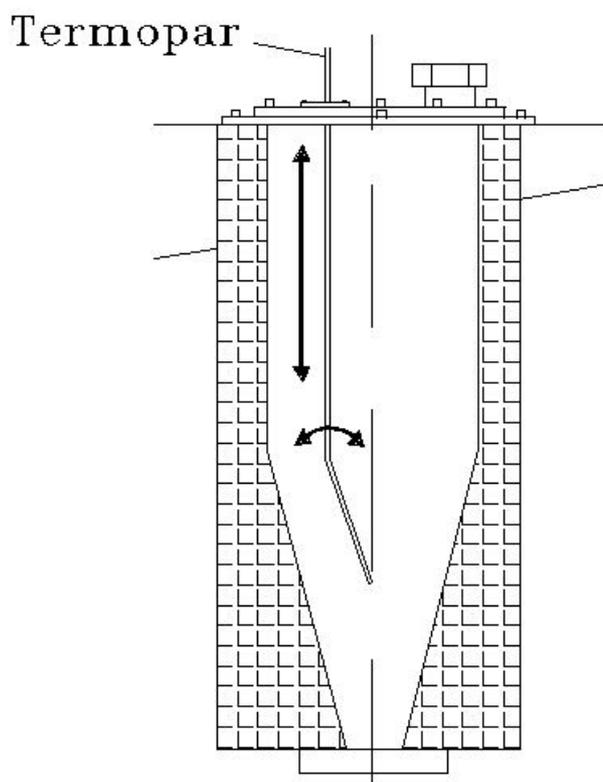


Figura 2.11. Dispositivo para la medida de la temperatura en distintas posiciones del combustor.

El termopar está soportado en la cabeza del combustor y entra verticalmente a su interior. El extremo se ha doblado a 25° con respecto a la vertical, en una longitud de 150 mm, con objeto de que al girar alcance todas las posiciones radiales posibles para cada altura. El termopar fue previamente calibrado con agua-hielo, agua hirviendo, Sn (p.f.: 232 °C), Pb (327 °C), Zn (420 °C) y Al (660 °C) para la correcta medida de la temperatura.

2.4.3. Caracterización de los gases de combustión

Como puede verse en la Figura 2.5, el combustor se ha dotado de dos sistemas de análisis de gases: un analizador FISHER-ROSEMOUNT en continuo, y un cromatógrafo de gases HP 5890 II. Con este sistema es posible afrontar la determinación de la eficacia de la combustión y conocer el grado de adaptación del equipo a las restricciones medioambientales.

El tiempo real de reacción correspondiente al análisis se ha determinado a partir de la medida del volumen de la línea y del caudal de gases correspondientes a cada experimento.

Análisis cromatográfico

El equipo consiste en un cromatógrafo de gases HP 5890 II con un detector TCD y una columna Porapak Q, válvula neumática de 6 puertos y tamiz molecular, Figura 2.12. Por medio de una bomba se succiona continuamente una muestra de la corriente de salida de gases del reactor. Un sistema de válvulas neumáticas permite introducir puntualmente en el inyector del cromatógrafo una porción de esta corriente. El resto se devuelve a la atmósfera por una línea de venteo.

La necesidad del tamiz molecular se debe a que los tiempos de retención del N₂, el CH₄ y el CO son muy similares y su señal se solapa, siendo imposible su cuantificación. Por tanto se hace necesario fraccionar la muestra gaseosa inyectada y realizar un análisis más complejo. Conocido el tiempo de retención del N₂ (gas mayoritario), se activa la válvula neumática de manera que esa porción de muestra entre al tamiz molecular (zeolítico) y quede ahí retenida.

El análisis transcurre con normalidad para el resto de los productos, y al finalizar éste, tras enfriar el horno a temperatura ambiente, la válvula vuelve a su posición original y se efectúa el análisis de los productos retenidos en el tamiz.

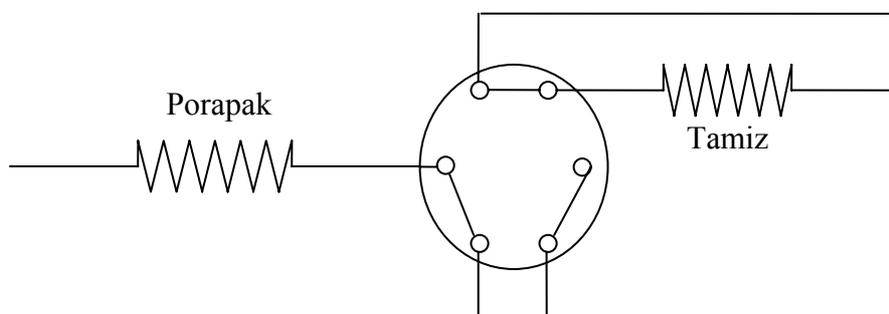


Figura 2.12. Esquema de la columna, válvula y tamiz molecular del GC HP 5890 II.

El método empleado para el análisis de los gases, y que incluye una Tabla de Asignación de posición de las válvulas neumáticas para hacer de forma automática la inyección y el fraccionamiento comentados, se esquematiza en la Figura 2.13.

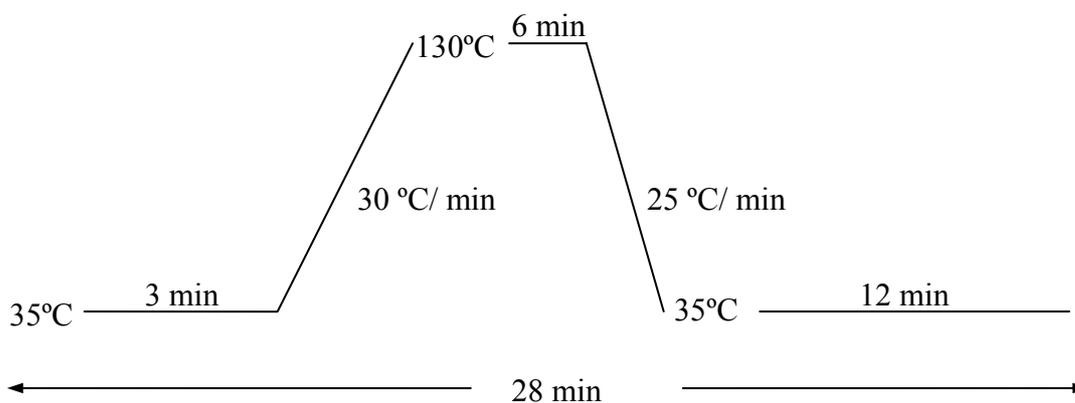


Figura 2.13. Programa de calentamiento del horno del GC HP 5890 II para el análisis de gases.

La identificación de los picos se realizó por inyección de los productos puros en las mismas condiciones, y así se calcularon los coeficientes de corrección, relacionados en la Tabla 2.5. Aplicando estos factores al área registrada por el equipo se obtiene la composición como porcentaje en volumen. Como además el caudal de N₂ se mantiene constante (en el experimento se establece el caudal de aire a la entrada), a partir del porcentaje de éste a la salida se calculan los caudales de todos los gases en la corriente de salida para el tiempo de reacción correspondiente a la muestra analizada.

Tabla 2.5. Factores de corrección y tiempos de retención (min) de los gases susceptibles de producirse en condiciones de combustión completa o incompleta.

	Factor	t_r (min)
H ₂	2.00	1.45
O ₂	0.89	2.01
CO ₂	0.91	3.42
Etileno	0.60	5.25
Etano	0.59	5.67
Propeno	0.70	8.01
Propano	0.68	8.23
i-butano	0.71	10.30
n-butano	0.68	11.32
N ₂	0.67	15.03
Metano	0.45	17.05
CO	0.67	21.32

Análisis en continuo

El analizador MLT FISHER-ROSEMOUNT con plataforma NGA 2000 succiona directamente de la corriente de salida una muestra de gases que analiza continuamente, midiendo los siguientes compuestos: O₂, CO₂, CO, SO₂ y NO. La fiabilidad de esta técnica es superior a la del análisis cromatográfico, y además permite realizar la medida de dos contaminantes muy importantes, SO₂ y NO, que son indetectables por cromatografía de gases en las cantidades presentes en la combustión de madera (ppm).

En la Figura 2.14 se muestra un esquema del equipo. El cabezal de este equipo está dotado de un filtro de cerámica, con lo que se puede realizar la succión antes del ciclón. A continuación el equipo consta de una línea termostatazada que permite que los gases a analizar lleguen calientes hasta el frigorífico, donde se produce la condensación de los volátiles. Cuando la combustión se realiza adecuadamente tan sólo condensa agua, pero cuando la combustión no se lleva a cabo en condiciones óptimas aparecen otros compuestos en pequeñas cantidades que dan cierta coloración y olor al agua, y que recuerdan a los líquidos ligeros diluidos de la pirólisis de la madera.

Tras el frigorífico el equipo de análisis de gases en continuo consta de una bomba de succión y de un sistema de detección de humedad que desconecta la bomba en caso de activarse, para evitar dañar los sistemas internos del analizador. Posteriormente se dispone de dos filtros (grueso y fino) y finalmente el propio analizador.

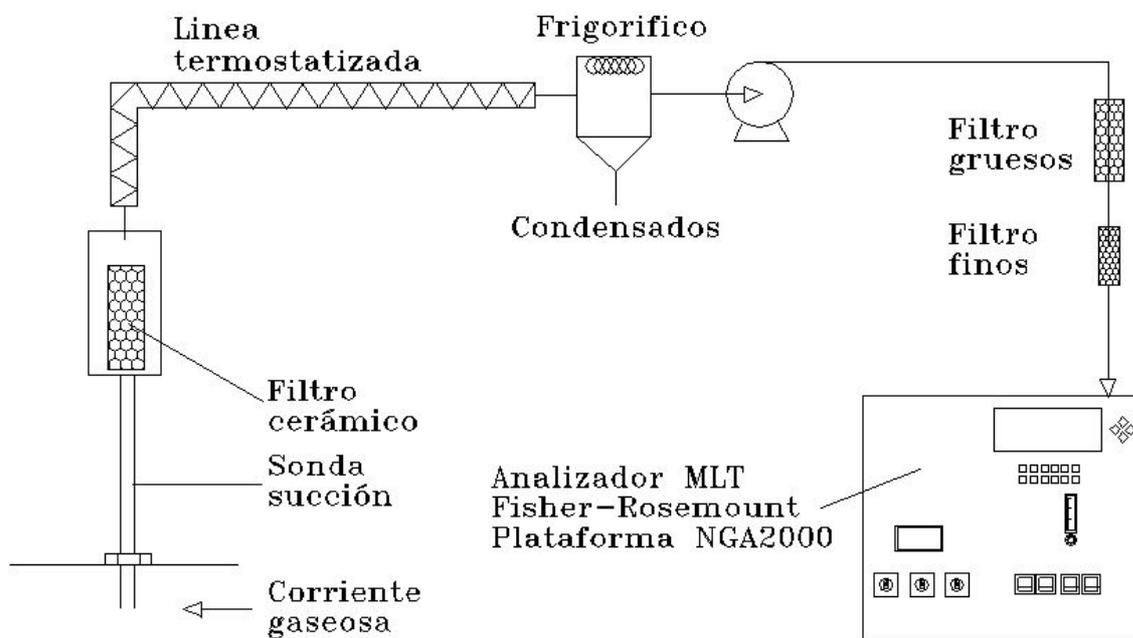


Figura 2.14. Esquema del analizador de gases en continuo.

La determinación de O₂ se realiza por paramagnetismo. El resto de los gases (CO₂, CO, SO₂ y NO) se miden por NDIR/UV (infrarrojo no difuso/ultravioleta). La longitud de onda de absorción en IR/UV es función de la identidad del gas medido, mientras que la abundancia de la absorción es una medida de la concentración de dicho gas. El detector compara simultáneamente las intensidades de radiación provenientes de una fuente de medida y otra de referencia, de manera que se obtienen continuamente valores de concentración de cada uno de los gases especificados.

Este equipo se debe calibrar periódicamente (al menos una vez a la semana) para garantizar la fiabilidad de la medida. Dispone de cuatro intervalos de medida por cada gas analizado, y la concentración del gas patrón debe ser cercana al 90% de la concentración máxima del intervalo de trabajo. Los intervalos de medida utilizados se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Intervalos de medida utilizados en el analizador de gases en continuo.

	Intervalo
O ₂	0 – 25%
CO ₂	0 – 15%
CO	0 – 10%
SO ₂	0 - 110 ppm
NO	0 – 4000 ppm

2.5. PLANTA PILOTO DE PIROLISIS

2.5.1. Descripción

En base a estudios previos fluidodinámicos en frío (Olazar y cols., 1992, 1994a), a la información recogida tras la revisión bibliográfica y a los resultados de ensayos preliminares en el equipo para la combustión de residuos agroforestales descrito anteriormente, se diseñó una planta de pirólisis y gasificación de residuos agroforestales, cuyo esquema general se muestra en la Figura 2.15.

La planta consta de los siguientes componentes: 1) Sistema de alimentación del sólido. 2) Sistema de mezclado y alimentación de gases (reactantes o inertes). 3) Reactor de pirólisis. 4) Sistema de condensación de los productos líquidos de reacción. 5) Sistema de extracción y enfriamiento rápido (quenching) del char formado. 6) Sistema de análisis de los gases producidos. A continuación se describen separadamente estos componentes.

Sistema de alimentación del sólido

En la Figura 2.16 se muestra el sistema de alimentación de sólido al reactor. La tolva está especialmente diseñada para este tipo de materiales. El eje, accionado por un motor, dispone de un vástago provisto de unas paletas horizontales que mueven las partículas de residuo para que mantengan su fluidez. Si no se toma esta precaución, los residuos agroforestales, que generalmente son materiales fibrilares con tendencia a la aglomeración, forman bóvedas en las paredes y se interrumpe la alimentación de sólido al reactor. El diseño de la tapa permite el sellado hermético de la tolva, la cual está provista de una entrada de N_2 , con objeto de neutralizar la diferencia de presión entre el reactor y la tolva y evitar que el aumento de presión en el reactor apelmace el residuo a alimentar (a la salida del tornillo sin fin) e impida su entrada en el reactor. El tornillo sin fin, en la base de la tolva, es de gran paso, adecuado para alimentar desde finos hasta partículas de unos pocos centímetros de tamaño.

El caudal de sólido se regula por actuación sobre la velocidad y tiempo de giro del tornillo sin fin, mediante un potenciómetro y dos temporizadores ubicados en el cuadro general de control. Estos temporizadores regulan los tiempos de funcionamiento y de espera del motor que mueve el tornillo.

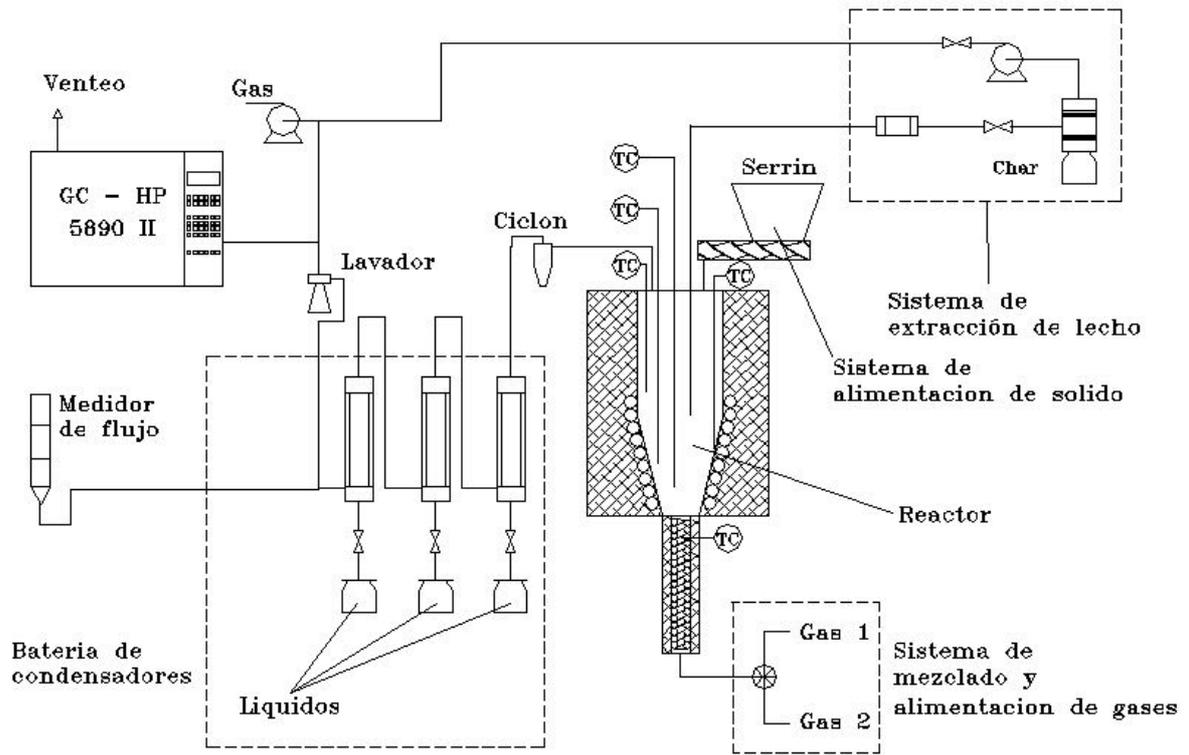


Figura 2.15. Diagrama de flujo del reactor de pirólisis.

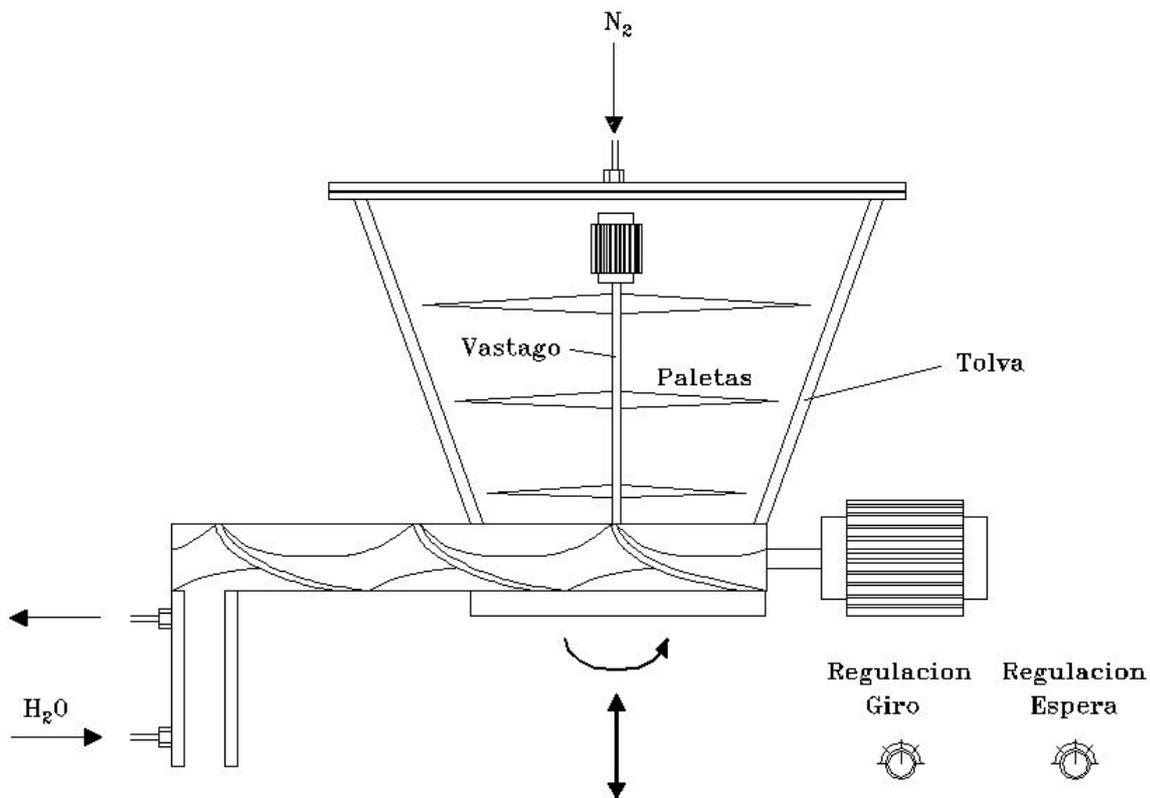


Figura 2.16. Detalle del sistema de alimentación de sólido del reactor de pirólisis.

Este sistema permite alimentar el sólido bien de forma continua (por anulación del tiempo de espera), en forma de escalón (con la posibilidad de variar el escalón actuando sobre el caudal de alimentación y el tiempo de funcionamiento), o en forma discontinua (no alimentando más sólido hasta que se haya consumido totalmente la masa alimentada). El sistema es muy versátil, pero requiere de un calibrado previo para cada tipo y tamaño de material a tratar.

Es necesario enfriar el tubo de carga al reactor, de 20 mm de diámetro interior, dispuesto a la salida del tornillo sin fin, ya que debido al calor que se transmite del reactor a las partes metálicas adyacentes, el residuo agroforestal alimentado comienza su transformación en el tubo. Los alquitranes procedentes de las partículas más calientes condensan sobre las paredes de este tubo y sobre las partículas más frías, y como consecuencia se produce el atasco de la boquilla de entrada. Para la refrigeración se diseñó un tubo de entrada de doble pared por cuya zona anular circula agua, y que, conjuntamente con el caudal de N_2 introducido por la parte superior de la tolva, con el fin de vencer la presión en el reactor, permite la alimentación de forma fluida.

Por otra parte, se ha comprobado que el tubo de carga del sólido no debe tener ningún estrechamiento en su recorrido, ya que por muy pequeño que sea éste, da lugar a taponamiento. Además el tubo está introducido ligeramente en el reactor para obligar al sólido a caer en la zona de reacción, y evitar que sea parcialmente arrastrado por los gases generados que salen hacia la batería de condensadores.

Finalmente hay que reseñar que el sistema de alimentación de sólido (tolva más tornillo) está dotado de libertad de movimiento vertical y rotacional, de manera que además de favorecer su limpieza y calibrado, permite la alimentación en cualquier posición radial del reactor, desde el eje hasta la pared.

Sistema de mezclado y alimentación de gases (reactantes o inertes)

La versatilidad del sistema de alimentación de gases, Figura 2.17, es otra de las peculiaridades de la planta y permitirá estudiar en futuros trabajos, la combustión parcial-pirólisis y la gasificación de residuos agroforestales. Con esta finalidad, se ha diseñado un sistema que permite alimentar gases puros y mezclas de gases al reactor.

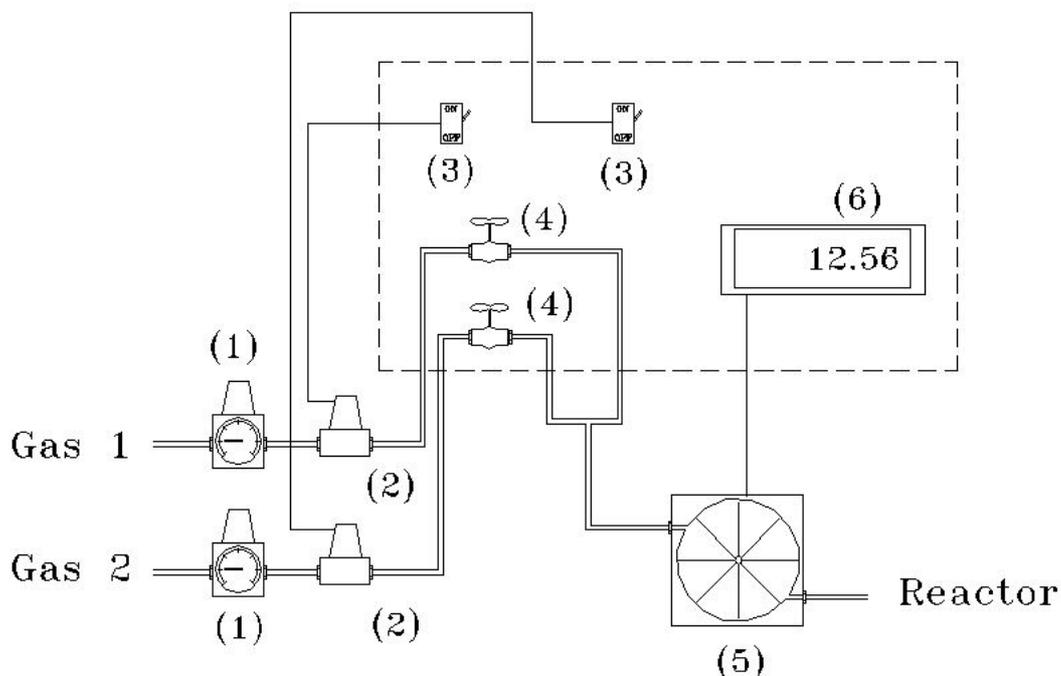


Figura 2.17. Esquema de funcionamiento del sistema de mezcla y medida de diversos caudales de gas de alimentación. (1) Manorreductores de entrada. (2) Electroválvulas. (3) Interruptores de accionamiento de electroválvulas. (4) Válvulas de regulación. (5) Medidor de paletas. (6) Tacómetro.

Básicamente, el sistema descrito en la Figura 2.17 consiste en dos líneas de entrada de gas que llevan una regulación individual de caudal, y después se juntan para atravesar un dispositivo de medida de caudal y acceder conjuntamente al reactor. Es necesario realizar un calibrado previo del tacómetro para cada uno de los gases que se vayan a utilizar. En primer lugar hay que asegurar que la presión de entrada de los dos gases sea igual, y hay que tener en cuenta que si se varía la presión de entrada será necesario recalibrar el tacómetro. Posteriormente, se cierra una de las líneas por medio de la electroválvula correspondiente (2) y se abre la otra. La regulación del caudal se realiza mediante válvulas de aguja (4). El gas, al atravesar el medidor de paletas (5) provoca el movimiento de las mismas. Por medio de un fotodiodo se recoge el número de pasos que dan las aspas por unidad de tiempo, y este valor se lee en el tacómetro (6). Variando la apertura de la válvula de regulación de aguja se consiguen distintos caudales. Para el calibrado se dispone de un medidor de burbuja, de manera que a cada valor del tacómetro se le asigna un caudal de gas. Operando de esta manera se ha calibrado el sistema para N_2 y aire, aunque en esta Tesis el aire se utiliza exclusivamente para enfriar y calentar el equipo. En la Figura 2.18 se muestra la curva de calibrado (caudal de nitrógeno (l/min.) vs. señal del tacómetro).

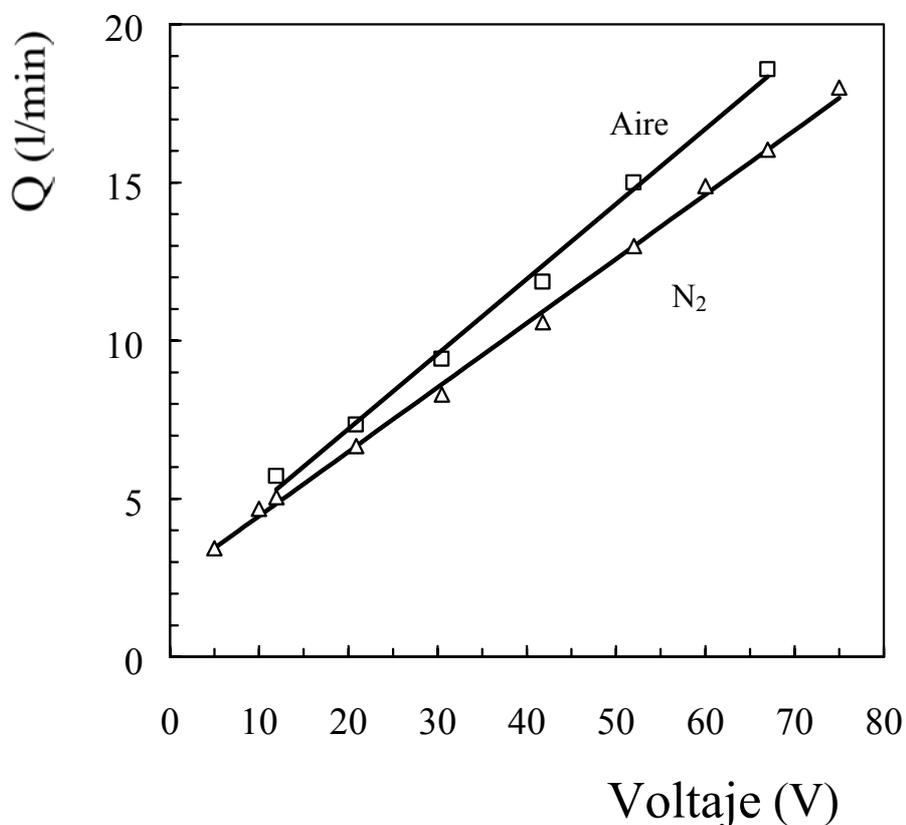


Figura 2.18. Calibrado del tacómetro para N_2 y aire.

El calibrado individual de los gases se utiliza para determinar el caudal de diferentes mezclas de los mismos.

Reactor de pirólisis

Obviamente es la parte más significativa de la planta. En la Figura 2.19 se muestra un esquema del reactor, el cual es de geometría cónica, y en la parte superior dispone de una sección de geometría cilíndrica. La altura total del reactor, H_T , es 34 cm, la altura de la sección cónica, H_c , 20.5 cm, y el ángulo de la zona cónica de la base, γ , es 28° . El diámetro en la sección cilíndrica, D_c , es 12.3 cm, el diámetro de la base, D_i , 2 cm y el diámetro de la entrada, D_o , 1 cm.

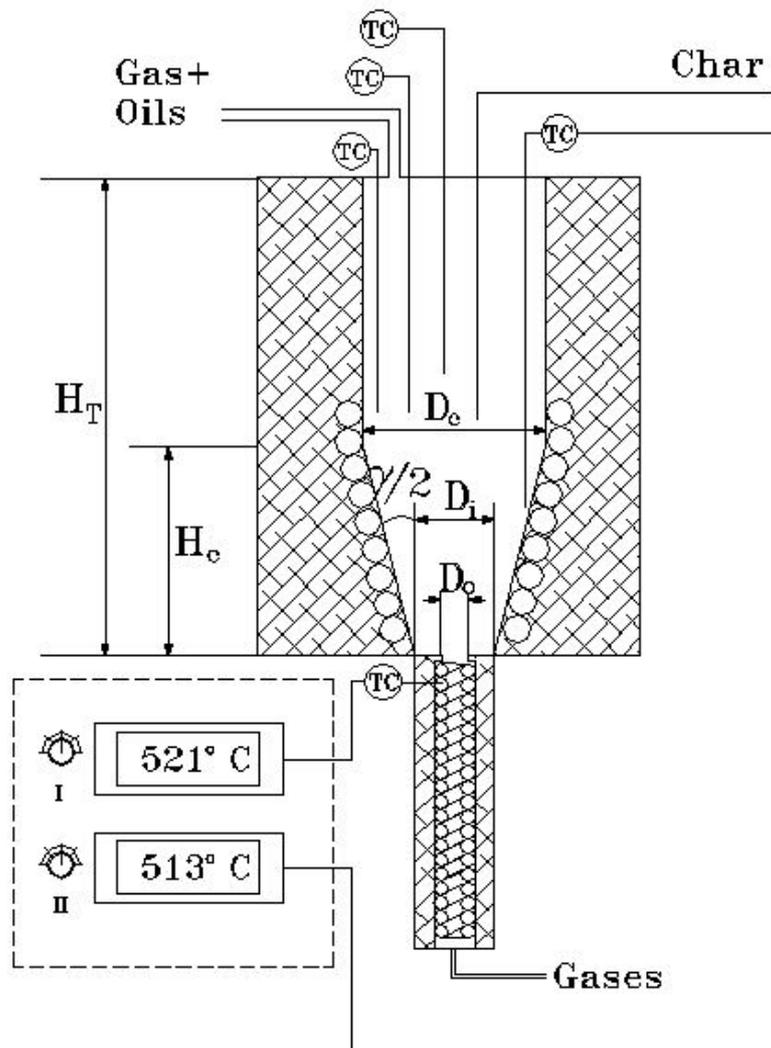


Figura 2.19. Esquema del reactor de pirólisis.

El reactor puede operar desde el régimen de spouted bed hasta un régimen vigoroso de jet spouted bed (spouted bed diluido). Esto implica una gran versatilidad, especialmente en el tiempo de residencia del gas, de manera que, partiendo de una altura de lecho estancado, H_0 , determinada y aumentando la velocidad del gas inerte se puede disminuir el tiempo de residencia de éste desde unos pocos segundos hasta valores cercanos a los 20 ms.

En la parte inferior del reactor se ha dispuesto un cartucho de resistencia cerámica, dentro de una estructura metálica con un aislamiento térmico adecuado. Esta primera resistencia es la encargada de calentar el gas hasta la temperatura de reacción. Para ello, se ubicó un termopar controlador en la parte superior de la resistencia, justo debajo de la boquilla de entrada al reactor. También se fija una temperatura máxima a partir de la cual se corta el suministro eléctrico, para evitar que se deteriore la resistencia.

En las pruebas realizadas se apreció que el aislamiento de la zona de reacción no era suficiente para evitar gradientes de temperatura importantes e indeseables dentro del reactor. Por ello se optó por introducir en el nuevo diseño una segunda resistencia de cerámica, que arrollada en la parte cónica del reactor, asegura una temperatura homogénea en el interior gracias al movimiento vigoroso de las partículas. Para el control de calefacción de esta resistencia se ha dispuesto otro termopar de posición fija que mide la temperatura de un punto próximo a la pared, de manera que con un controlador se asegura que la temperatura en las proximidades de la pared no sobrepase la temperatura fijada para la reacción, evitando así el deterioro de la resistencia. Además, toda la estructura va envuelta en aislante, para minimizar el consumo energético. Las dos resistencias van acompañadas de temporizadores cuya misión es permitir un calentamiento progresivo del reactor, dando tiempo al gas entrante a dispersar el calor generado. Si no se toma esta precaución, las resistencias pueden llegar a fundirse.

Aparte de estos dos termopares de control fijos se dispone de otros tres termopares que están dispuestos radialmente y que tienen libertad de movimiento vertical, de manera que puede medirse la temperatura de cualquier punto del lecho, de la fuente, o de los gases de salida, y estudiar la presencia de gradientes debidos al aumento de la cantidad de char (preferentemente en la zona anular) o a un aumento excesivo de la alimentación. Todos los termopares fueron convenientemente calibrados, de igual manera que se hizo con el termopar utilizado en el equipo de combustión.

En la tapa del reactor, aparte de las entradas para cuatro termopares, se han dispuesto tres orificios más: uno destinado al tubo de alimentación de sólido que se ha descrito anteriormente, otro destinado al tubo de salida de gases producto hacia la batería de condensadores, y por último, un tercer orificio para la introducción de un tubo de extracción del char producido.

Cabe destacar que en ensayos previos se observó la conveniencia de introducir en algunas condiciones de operación una pequeña cantidad de arena en el reactor, como coadyuvante para obligar al sólido a moverse cíclicamente, evitando su acumulación en anillos y zonas muertas. Sin embargo, cuando en el lecho hay suficiente cantidad de char, éste hace las funciones de la arena, y no es necesario emplear ningún material coadyuvante.

Sistema de condensación de los productos líquidos y análisis de gases

Los gases generados en la pirólisis salen junto con el gas inerte por una línea que se encamina al sistema de enfriado y condensación, consistente en tres unidades. Cuando se trabaja con fracciones de serrín muy finas, es necesario utilizar un ciclón para recoger los finos arrastrados al exterior del reactor.

Los dos primeros condensadores esta refrigerado por agua de la red, y consisten en un tubo de doble carcasa con un arrollado interior, para aumentar la superficie de contacto con el gas caliente. El tercero es de tipo 'trampa de gases', y se llena con agua, hielo y sal. Los líquidos condensados caen a unos recipientes de donde se recogen al final de cada reacción.

Los alquitranes en el gas, al enfriarse forman unas nieblas que, a pesar de los sistemas de condensación, y debido a su pequeño diámetro de gota, no llegan a ser totalmente recuperados en el sistema de recogida de líquidos. Estos alquitranes representan un porcentaje importante de la producción total, con lo que es necesaria su recogida para cerrar los balances de materia. Para conseguirlo, después de la línea de frío se hace pasar la corriente de gases a través de una centrífuga que gira a 10.000 rpm, lo que provoca la coalescencia de las gotas de alquitrán por choque contra las paredes internas de la centrífuga y las paletas del rodete. El líquido se recoge en un depósito colocado en la parte inferior de la centrífuga. Por otra parte, con objeto de evitar la condensación o coalescencia de las gotas de alquitrán en el tramo de tubería entre el reactor y el sistema de condensación, este tramo debe ser lo más corto posible y además debe estar termostatzado a una temperatura superior a los 200 °C.

A continuación, la corriente de gases pasa a través de un filtro de acero sinterizado de 25 μm de paso, con lo que se consigue la total eliminación de condensables en la corriente gaseosa. A la salida del filtro se ha dispuesto un medidor de flujo (de burbuja) con el objeto de conocer el caudal de gases a la salida.

Para conocer la composición de los gases de salida, éstos tras atravesar un filtro cerámico son analizados con un cromatógrafo de gases HP 5890 II.

Sistema de extracción y enfriamiento rápido (quenching) del char

El sistema de extracción del char se muestra con detalle en la Figura 2.20, donde también se muestran las válvulas de sólidos diseñadas específicamente para el combustor y que también han sido dispuestas en el pirolizador.

El sistema consta de un tubo introducido en el interior del reactor hasta una altura variable, de manera que el extremo se coloca a la altura deseada del lecho descendente o zona anular. Cuando se desea proceder a la extracción del char se activa la bomba de succión (6) y se extrae el char. Esta extracción puede realizarse tanto manual como automáticamente.

El tubo de extracción está refrigerado con agua a la salida del reactor (1), con objeto de enfriar el char que, de otra manera, al entrar en contacto con el oxígeno presente en el recipiente colector (4), podría quemarse. En línea con el refrigerante se ha dispuesto una válvula hidráulica diseñada para el paso de sólidos (char), y cuyo funcionamiento fue comprobado en el combustor. Se dispone asimismo de un ciclón (5) encargado de separar el sólido arrastrado por la corriente gaseosa. Posteriormente se dispone de otra válvula hidráulica (3) para la evacuación de los gases que salen junto con el char a la línea de salida de los gases.

Para la extracción automática del char y el mantenimiento del nivel del lecho, se dispone de dos sistemas:

- 1) Control de una corriente auxiliar de nitrógeno (7): Cuando el sistema de extracción del char no está activado las válvulas (2) y (3) permanecen cerradas, y el nitrógeno entra al reactor. Al aumentar el nivel de lecho estancado en la zona anular, el extremo del tubo se hunde en el char y origina un ligero aumento de presión en la línea de alimentación de nitrógeno debido a la obturación de la salida de éste. Este aumento de presión activa una alarma y pone en marcha el sistema de extracción de char. Cuando la presión disminuye, el sistema de

extracción deja de actuar. Este sistema es especialmente adecuado cuando se trabaja en régimen de spouted bed (con una zona anular bien definida).

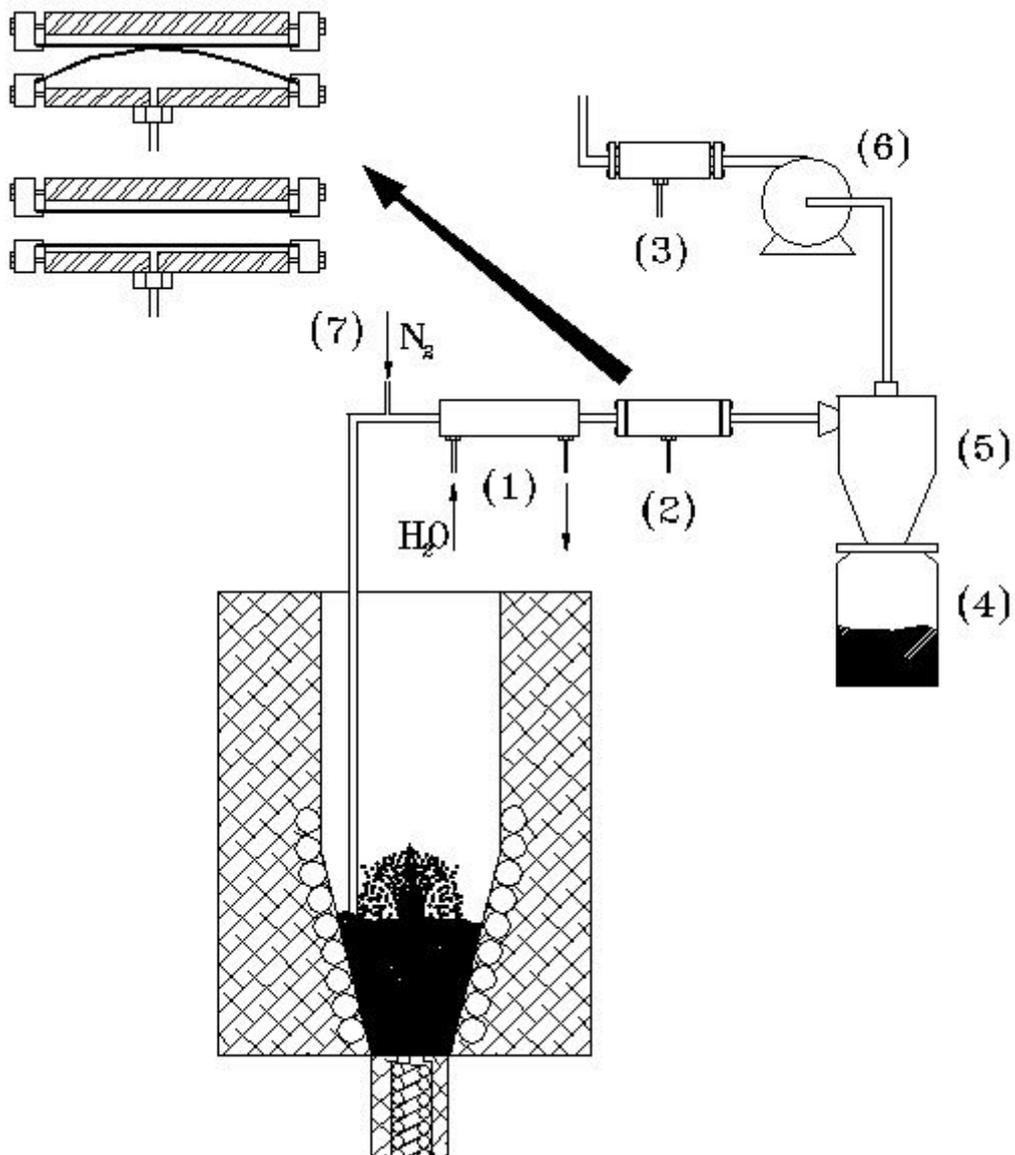


Figura 2.20. Detalle del sistema de extracción de sólido. (1) Refrigerador de agua. (2, 3) Válvulas de sólidos. (4) Depósito de char. (5) Ciclón de separación. (6) Bomba de succión. (7) Entrada de N_2 .

2) Control de la pérdida de carga en el lecho: La pérdida de carga del lecho se registra mediante un tubo en U con un líquido coloreado y cuya toma está dispuesta justo debajo de la entrada del gas caliente al reactor. Por otra parte, se dispone de dos circuitos ópticos que pueden desplazarse verticalmente y colocarse a la altura deseada en el tubo en U. Cuando aumenta la carga del lecho por encima de un valor fijado, y por tanto la altura del líquido en el tubo en U sobrepasa un valor determinado, el circuito óptico superior se cierra y actúa el sistema de extracción de char hasta que la altura de líquido desciende hasta el circuito óptico inferior. Este sistema es especialmente adecuado cuando se trabaja en régimen de transición.

Las válvulas de sólidos (2) y (3), Figura 2.20, consisten en una carcasa cilíndrica en cuyo interior se coloca un tubo flexible. En la superficie cilíndrica se practica un orificio y se hace llegar hasta este punto una presión de agua de trabajo. En los extremos del cilindro se colocan dos embocaduras atornilladas que permiten insertar la válvula en la tubería y por otro lado sujetar y sellar convenientemente el tubo flexible. Como se aprecia en el detalle de la Figura 2.20, cuando existe presión en la línea, el tubo flexible se deforma aplastándose contra la pared opuesta a la entrada de agua e impide el paso de los gases y sólidos, posición (a). Sin embargo, cuando la presión cede, el tubo recupera su forma original y el paso es libre, posición (b). La peculiaridad de esta válvula es que en su posición normal no da lugar a ningún estrechamiento, con lo que no ofrece ningún impedimento al paso de los sólidos.

Una vez que se activa la extracción de char, simultáneamente cede la presión de agua, las válvulas se abren y se activa la aspiración de la bomba de succión (6), de manera que juntamente con el char se arrastran parte de los gases presentes en el reactor. El char es separado de los gases en el ciclón (5) cayendo al recipiente de recogida (4), y los gases vuelven a la línea de salida. Una vez que se detiene el sistema de extracción del char, se apaga la bomba de succión y se abre la electroválvula que da paso a la presión de agua, que obliga a las válvulas a cerrar el paso.

2.5.2. Condiciones y método de operación

El equipo de pirólisis es de gran versatilidad y permite realizar experimentos con alimentación discontinua o continua de sólido. Además, permite la obtención de muestras de gas y char con diferentes tiempos de reacción, así como la evacuación parcial del char para poder realizar reacciones de larga duración en condiciones de operación constantes, obteniendo cantidades de producto líquido y char suficientes

para análisis detallados. De igual manera, el equipo puede operar en un amplio intervalo de caudales de gas, y por tanto de tiempos de residencia, desde el régimen de spouted bed hasta un régimen de spouted bed muy diluido. Como consecuencia de su operatividad, es adecuado para la obtención de datos cinéticos fiables correspondientes a las temperaturas de trabajo reales, así como para estudiar el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos.

Para la obtención de valores de conversión con el tiempo, necesarios para la determinación de los parámetros cinéticos, se han llevado a cabo experimentos en discontinuo. Para la obtención de productos a distintas temperaturas se han realizado ensayos en continuo. A continuación se describe el modo de operación en cada uno de los casos.

Ensayos en discontinuo

Se han realizado dos tandas de experimentos para obtener separadamente muestras de gas y muestras de sólido. Aunque parte de la metodología empleada es común, el producto de interés y su extracción del pirolizador es distinto, con lo que se describirán ambos grupos de experimentos. No se ha podido establecer una metodología experimental para obtener muestras de líquido a tiempos de reacción cortos, pero conocida la fracción sólida y la gaseosa, la fracción líquida se ha determinado por diferencia.

En las dos tandas de experimentos se fijan los parámetros de operación: masa de sólido a alimentar, masa de arena, caudal de gas inerte, temperatura y tiempo de reacción. La masa de lecho utilizada (serrín más arena) se ha establecido en base a un compromiso entre dos objetivos. Por un lado, debe ser suficiente para formar un lecho en movimiento, pero por otro lado la cantidad de serrín no puede ser excesivamente elevada, con objeto de que el tiempo requerido para lograr la homogeneización de la temperatura del lecho no sea importante frente al tiempo de reacción. Se han fijado como valores óptimos 10 g de arena y 2 g de serrín. Aunque la relación másica arena/serrín parece descompensada, debido a la gran diferencia en la densidad, la relación volumétrica es próxima a la unidad.

El caudal de nitrógeno de entrada al reactor se ha fijado en un valor 1.2 veces el correspondiente a la velocidad de mínimo spouting, u_{ms} , para cada temperatura. Este caudal se calcula con la ec. (1.1) (Olazar y cols., 1994a). Previamente se ha comprobado la validez de esta ecuación, utilizando el diámetro medio de Sauter como

diámetro característico del lecho, a partir de estudios fluidodinámicos en el propio reactor.

En cuanto a la temperatura, se hicieron unos ensayos previos con el fin de conocer los valores que hay que fijar en los controladores de temperatura de las resistencias para asegurar en el interior del reactor las siguientes temperaturas: 350, 400, 450, 500, 600 y 700 °C. Los tiempos de reacción se variaron desde 5 s hasta 360 s, tiempo suficiente para que la reacción sea completa para todas las temperaturas ($t = \infty$). La alimentación (serrín) corresponde a un tamaño comprendido entre 0.8 y 2 mm. Este tamaño no presenta problemas de arrastre y es lo suficientemente pequeño para no presentar limitaciones de transferencia de materia y de calor.

Una vez alcanzadas las condiciones de operación, se introducía mediante un pulso la alimentación de serrín.

Para los ensayos de medida de los gases, previamente se ha medido el tiempo que emplea el gas en recorrer la distancia entre la salida del reactor y el punto de toma de muestra. Para cada reacción se extraía una muestra de gas de la corriente de salida y se analizaba por cromatografía de gases en un equipo HP 5890 II. Una vez extraída la muestra de gas, se introducía aire en el lecho para quemar el sólido remanente y preparar el reactor para una nueva reacción. Procediendo de esta manera para cada tiempo de reacción, se obtuvieron curvas de evolución de la composición de los gases con el tiempo para cada temperatura ensayada.

En los ensayos para la determinación del char, el procedimiento inicial es similar. Pero una vez introducido el serrín y transcurrido el tiempo de reacción deseado, se procedía a activar el sistema de extracción de lecho, habiendo colocado previamente el tubo de extracción en una posición que asegure la total extracción de lecho, tanto la arena como el char. El char se separaba de la arena dejando caer la mezcla a través de un tubo y haciendo circular una corriente de aire transversal. La corriente de aire desvía las partículas de char, menos densas, hacia un depósito lateral. Una vez extraído el lecho, se cargaba nuevamente arena, se esperaba hasta que ésta estuviera caliente, y se repetía el experimento. Para minimizar los errores experimentales, se repitió tres veces el experimento para cada tiempo de reacción y se calculaba el peso medio de las tres muestras de char. Procediendo de esta manera para cada tiempo de reacción, se obtuvieron curvas de evolución de la pérdida de peso del sólido con el tiempo para cada temperatura ensayada. A partir de los valores correspondientes a tiempos de reacción elevados, se han obtenido los valores de la fracción máxima pirolizable, X_{∞} , necesarios para el estudio cinético.

Hay que destacar que en la bibliografía (Thurner y Mann, 1981), la cinética de formación de char se determina por diferencia, lo que implica suponer ordenes de reacción igual a la unidad para las tres reacciones en paralelo de formación de cada uno de los productos, y por tanto que la constante de desaparición del reactante es la suma de las constantes de formación de cada uno de los productos (gas, líquido y char). Pero como se verá más adelante, los órdenes de reacción varían con la temperatura para las tres reacciones individuales y por tanto no es aceptable la suposición mencionada de proceso lineal. Por consiguiente, el estudio cinético se ha realizado en esta Tesis tomando datos de formación de char.

La obtención de resultados de formación de char presenta la complicación adicional de que coexiste simultáneamente con el serrín en la estructura de la partícula parcialmente pirolizada, de manera que para un tiempo de reacción no se puede determinar que porcentaje de serrín se ha convertido en char o hasta que punto el char formado es tal o es serrín que no ha terminado de perder los volátiles.

Se ha resuelto el problema a partir de una curva de calibrado obtenida con las propiedades de los dos materiales presentes en el sólido, serrín y char. De esta forma, determinando las propiedades del material, se determina su composición. Como propiedad característica se ha estudiado la superficie específica.

Hasta ahora se han descrito los ensayos realizados para la obtención de datos relativos a la desaparición de reactante y a la formación de gases y de char. La evolución con el tiempo de la producción de líquidos se ha obtenido a partir de estos datos, por diferencia. Esto evita el elevado error experimental de la medida directa para tiempos reducidos, y permite afrontar un estudio que de otra forma sería irrealizable.

Ensayos en continuo

La finalidad principal de este modo de operación es la obtención de cantidades considerables de líquido y de char, para su caracterización y para el estudio de la evolución de sus propiedades con la temperatura. Para los gases no es necesario un estudio similar en continuo, ya que de la operación en régimen discontinuo se obtiene la suficiente información sobre la composición, y por integración de la producción.

Los parámetros de operación son: caudal de serrín alimentado, masa de arena, caudal de gas inerte, temperatura y altura de extracción de char.

Así, si el caudal de alimentación de serrín es elevado, su tiempo de residencia será corto y se extraerá material no agotado. Sin embargo, si el caudal es excesivamente pequeño habrá partículas de char agotadas en el interior del reactor, con lo que se desaprovechará el calor aportado por el N_2 . En los ensayos en continuo se ha elegido un tiempo de residencia del sólido suficiente para lograr el agotamiento total del material alimentado. En una primera aproximación el cálculo se ha realizado a partir de los resultados cinéticos obtenidos en los ensayos en discontinuo. En el intervalo de temperaturas ensayado (350–700 °C) el caudal de sólido alimentado se ha variado en el intervalo entre 1 y 10 g/min. Por otro lado, y como ya se comentaba anteriormente, en todos los casos se ha optado por incluir una pequeña cantidad de arena en el lecho (10 g) con el objeto de que facilite el movimiento del serrín y del char.

El caudal de gas inerte utilizado regula el tiempo de residencia correspondiente, y debe ser en todo momento superior al caudal mínimo de spouted bed correspondiente a la masa de lecho. Los valores del caudal se han determinado experimentalmente para cada temperatura, y coinciden con los valores predichos por la ec. (1.1), propuesta por Olazar y cols. (1994a).

En estos ensayos de pirólisis el lecho está formado por arena y serrín con diferentes grados de degradación (desde recién alimentado hasta agotado). Estos lechos están sujetos a segregación, de manera que las partículas menos densas (char) describen trayectorias más amplias, ocupando posiciones externas en la fuente (responsable de la segregación) hasta alcanzar la pared del contactor. Dado que la alimentación del serrín se realiza a un lado de la zona anular y la extracción se realiza justo al lado opuesto de la zona anular, únicamente serán extraídas las partículas más ligeras del lecho, es decir, las que están totalmente agotadas. Este tipo de segregación, característico de los spouted beds, permite asegurar que las partículas extraídas hayan reaccionado totalmente.

Modificando la altura a la que se coloca el tubo de extracción se regula el tiempo de residencia del char, y variando el caudal de gas inerte se puede regular el tiempo de residencia del gas.

Operando de esta manera en reacciones relativamente largas ($t = 5$ h) se han obtenido cantidades considerables de la fracción líquida y de char. Parte de la fracción líquida se ha retenido en los condensadores y el resto (tar) en el sistema de centrífuga y en el filtro. La fracción líquida retenida en el filtro se recuperó por lavado con acetona y posterior destilación a vacío.

2.5.3. Caracterización de los productos de pirólisis

El producto principal en la pirólisis rápida es el líquido, pero como subproductos se obtienen una fracción gaseosa y una fracción sólida, char. Dependiendo de la potencial utilización posterior de estos productos interesará maximizar la producción de alguna de las fracciones. Para el líquido y el gas, su potencial reside en su composición, por lo que será necesario conseguir unos métodos de análisis eficaces. Por el contrario, el potencial del char reside en sus propiedades físicas y en su potencia calorífica. Serán por tanto éstas las propiedades a determinar.

2.5.3.1. Char

Para la caracterización del char, las propiedades comúnmente estudiadas en la bibliografía son las siguientes: densidad de lecho aflojado, potencia calorífica superior, superficie específica, distribución de diámetros de poro y diámetro medio de poro. Estas propiedades determinan las posibles aplicaciones de este producto, bien como filtro, como combustible o bien para un tratamiento posterior.

La superficie específica, la distribución de diámetros de poro y el diámetro medio de poro, se han determinado con un equipo Micromeritics ASAP 2000, a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N₂. La muestra, antes de realizar el análisis, se desgasifica a 200 °C durante 8 h, para eliminar los productos volátiles que puedan haber quedado retenidos en los poros y que pudieran falsear los resultados.

2.5.3.2. Producto líquido

En los condensadores se ha obtenido un líquido con abundante contenido en agua, y en el sistema de centrífuga un líquido muy viscoso, de color marrón muy oscuro, opaco y que a temperatura ambiente casi no fluye.

Todos los líquidos producidos en la pirólisis han sido analizados en el mismo equipo, consistente en un GC HP 5890 II con una columna capilar de fase BPX5 (no polar) de 50 m y con un MS HP 5989B conectado en línea. El programa de calentamiento del horno del cromatógrafo se muestra en la Figura 2.21. Como se puede ver, inicialmente el horno se mantiene a temperatura ambiente hasta que salen los productos más ligeros. Posteriormente se calienta hasta 235 °C a 15 °C min⁻¹ para una buena lectura del cromatograma, y finalmente el horno se calienta hasta 320 °C

con una rampa más rápida, para la elución de los compuestos más pesados. La duración total del análisis es de 33.37 min.

Los picos se han identificado mediante comparación de los respectivos espectros con los de la librería WILEY 6N. La determinación de los factores de corrección se ha efectuado por análisis de mezclas de concentración conocida, empleando compuestos representativos de grupos funcionales. Los resultados se recogen en la Tabla 2.7.

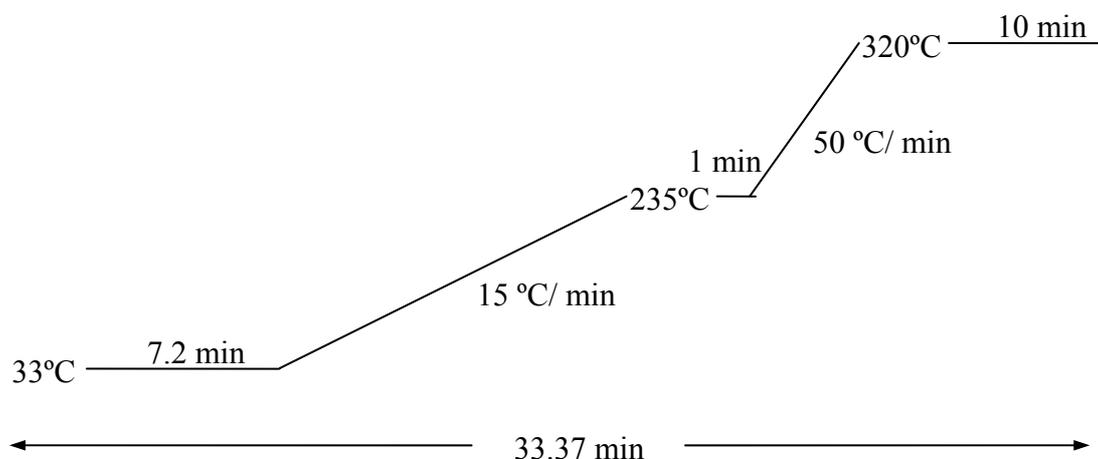


Figura 2.21. Programa de calentamiento del horno del GC HP 5890 II para el análisis de líquidos.

Aunque, como ya se ha comentado, tanto el líquido ligero como los alquitranes se analizan con el mismo equipo, existe una diferencia importante entre ambos. Mientras los ligeros fluyen bien y pueden ser pinchados directamente en el inyector del cromatógrafo, los alquitranes hay que disolverlos en acetona para facilitar su inyección.

El contenido en agua de la fracción ligera se ha determinado por Karl Fischer (Rapid Test, Merck)

Tabla 2.7. Factores de corrección de compuestos representativos, utilizados en el análisis de los líquidos de pirólisis.

	Factor
Formaldehído	1.33
Metanol	0.67
Etanol	0.54
Acetona	0.74
2-Propanol	0.60
Acido acético	0.86
Crotonaldehído	0.64
Furfural	0.70
Fenol	0.58
Alcohol furfurílico	0.76

2.5.3.3. Fracción gaseosa

El análisis de la fracción gaseosa obtenida en los ensayos en discontinuo se ha realizado utilizando la misma técnica y el mismo equipo que se ha descrito para el análisis de los gases de combustión: cromatógrafo de gases HP 5890 II con un detector TCD y una columna Porapak Q, válvula de 6 puertos neumática y tamiz molecular.

Los ensayos en discontinuo son especialmente adecuados para medir la evolución del volumen de gases y su composición con el tiempo de reacción. Esta información permitirá avanzar en el modelado cinético de la pirólisis.

2.6. PIROLISIS CATALITICA

El estudio se ha realizado con un catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 como componente activo. La selección de este catalizador está motivada en primer lugar por el amplio conocimiento disponible en el grupo de investigación en cuanto a su preparación, caracterización y comportamiento en procesos relacionados con la reacción aquí estudiada, como son la transformación de metanol a gasolina y a olefinas (procesos MTG y MTO) (Benito, 1995; Sánchez del Campo, 1997) y el craqueo catalítico de fracciones petrolíferas pesadas (Abajo, 1998). Además, tal como se ha comentado en la Introducción se dispone de alguna información, si bien aislada y referida a alimentaciones muy diversas, sobre la utilización del catalizador en la transformación de derivados líquidos de la biomasa. La zeolita HZSM-5 presenta unas características muy adecuadas para ser el primer catalizador en un estudio de esta naturaleza: estabilidad térmica e hidrotérmica, reducida desactivación por coque y facilidad relativa para su regeneración, selectividad de forma adecuada a la producción de olefinas e hidrocarburos de peso molecular en el intervalo de la gasolina.

2.6.1. Preparación del catalizador

El método de preparación, basado en las patentes de la Mobil Oil (Argauer y Landolt, 1972) y estudiado en profundidad por Benito (1995) consiste en la obtención de una base activa de zeolita HZSM-5 que, mezclada con un aglomerante adecuado (bentonita) y una carga de inerte (alúmina), adquiere una forma y unas condiciones de manejo adecuadas para su posterior utilización en el reactor.

Las materias primas han sido:

- Como fuente de sílice: silicato sódico, Panreac.
- Como fuente de aluminio: sulfato de aluminio 18-hidrato, Panreac.
- Una base orgánica: bromuro de tetrapropilamonio puro, Fluka.
- Agentes de reacción: cloruro sódico para análisis y ácido sulfúrico para análisis, Merck.

La precipitación del gel aluminosilicato se realiza a partir del silicato sódico diluido en agua, mediante la adición de una mezcla ácida preparada con una disolución de sulfato de aluminio, ácido sulfúrico y bromuro de tetrapropilamonio. Ambas mezclas se adicionan lentamente en la solución de cloruro sódico, con objeto de mantener el pH en el intervalo 5-7.

El proceso de cristalización se lleva a cabo en un tanque agitado, a la temperatura de 160 °C y a 6 atm de presión, durante 6 días, con objeto de garantizar la total cristalinidad de las muestras obtenidas. Los cristales se lavan abundantemente con agua destilada a 80 °C con objeto de eliminar los residuos de la cristalización.

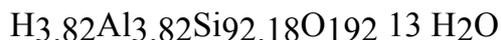
Una vez secos los cristales (48 h, 110 °C), en la forma Na-TPA-ZSM-5, se calcinan en corriente oxidante con objeto de eliminar el compuesto orgánico, tetrapropilamonio, incorporado a la estructura del cristal. Se obtiene la zeolita en forma sódica, NaZSM-5, que no es activa catalíticamente al carecer de centros ácidos.

La eliminación del catión Na^+ se consigue por intercambio iónico con nitrato amónico en cuatro etapas, en el mismo tanque de generación de la zeolita y con concentraciones crecientes del nitrato (1-1.5 M). Tras un posterior secado y calcinación de la zeolita en la forma amónica obtenida, se consigue la forma ácida definitiva, denominada HZSM-5.

En la forma H-ZSM-5 se generan los grupos hidroxilo estructurales o hidroxilo puente (SiOHAl), al que se atribuye el comportamiento cinético de las zeolitas HZSM-5. Otros grupos hidroxilo son los terminales, necesarios para terminar las caras de un cristal de zeolita en posiciones donde el enlace ocurriría normalmente con átomos de Al o Si tetraédricos adyacentes dentro del cristal. El número de grupos hidroxilo terminales se ha estimado que varía en función del tamaño del cristal.

Los espectros FTIR evidencian que la generación de los centros ácidos se produce hasta temperaturas de 400 °C, acompañada de un proceso de deshidratación, y a partir de esta temperatura es el proceso de deshidroxilación el proceso más significativo (Benito, 1995). Por debajo de 200 °C sólo aparece un pico a 3740 cm^{-1} , mientras que por encima de esta temperatura aparece un segundo pico a 3610 cm^{-1} , lo que es una evidencia de la generación de los grupos hidroxilo estructurales (centros ácidos fuertes). La generación de centros ácidos fuertes continúa hasta llegar a un máximo a 400 °C; por encima de esta temperatura se produce una sucesiva disminución de la banda a 3610 cm^{-1} . En el espectro de la muestra calcinada a 850 °C este pico casi no se aprecia, siendo total su desaparición para la muestra calcinada a 1050 °C. Puede decirse que la deshidroxilación es completa por encima de 1000 °C, y por posterior rehidratación a temperatura ambiente sólo se recuperan los grupos hidroxilo terminales (reaparición de la banda a 3740 cm^{-1}).

La composición resultante para la forma ácida de la zeolita (ésto es, tras los procesos de intercambio y calcinación) es:



Esta composición correspondiente a la relación Si/Al = 24 se ha calculado a partir de la composición original y teniendo en cuenta que la calcinación del TPA (tetrapropil amonio) supone la incorporación de un número equivalente de protones en la estructura, y que en las condiciones utilizadas de intercambio iónico la sustitución de cationes Na por protones para este tipo de zeolitas es prácticamente cuantitativa, como han demostrado los resultados de XPS.

El polvo obtenido de zeolita HZSM-5 es transformado por extrusión húmeda, mediante adición de un aglomerante y de un inerte, en una forma física adecuada, con suficiente resistencia a la abrasión, atrición y erosión de los reactantes. Se ha utilizado como aglomerante bentonita natural suministrada por Exaloid, y como carga inerte, alúmina fundida de Martinswerk.

El método de preparación consiste en mezclar en un recipiente de acero inoxidable de 1 L, vigorosamente agitado, 25% de cristales de zeolita, 45% de alúmina y 30% de aglomerante y agua destilada. Una vez conseguida la homogeneidad de la mezcla, se filtra el agua de exceso. La torta se extruye a través de orificios circulares de 1.5 mm de diámetro. El secado de los extruídos se realiza en primer lugar a temperatura ambiente durante 2 días y, posteriormente, a 110 °C durante 24 h. Finalmente se calcinan a 530 °C durante 16 h, temperatura que se alcanza con una velocidad de ascenso de 5 °C min⁻¹, para evitar que decrepite el catalizador por la eliminación del agua introducida en la matriz.

2.6.2. Caracterización del catalizador

Propiedades físicas

Los equipos utilizados para el estudio de la estructura porosa de las zeolitas y de los catalizadores han sido un equipo de adsorción de N₂, ASAP 2000 de Micromeritics, para el estudio de los microporos y de los mesoporos, y un porosímetro de Hg, Autopore 9220 de Micromeritics, para el estudio de los macroporos.

En la Figura 2.22 se muestra la distribución de volumen de microporos de la zeolita. Presenta una estructura característica, con un pico correspondiente a un diámetro de poro próximo a los 5 Å. La distribución de volumen de microporos del catalizador compuesto tal como es utilizado en la reacción es idéntica a la de la Figura 2.22 debido a la ausencia de microporos en la bentonita y alúmina.

En la Figura 2.23 se muestra la distribución de mesoporos (gráfica superior) y de macroporos (gráfica inferior) del catalizador. La distribución de mesoporos es consecuencia de la contribución de los mesoporos de la zeolita y, fundamentalmente, de la bentonita utilizada como aglomerante. La distribución de macroporos corresponde a la contribución de la alúmina utilizada como carga inerte.

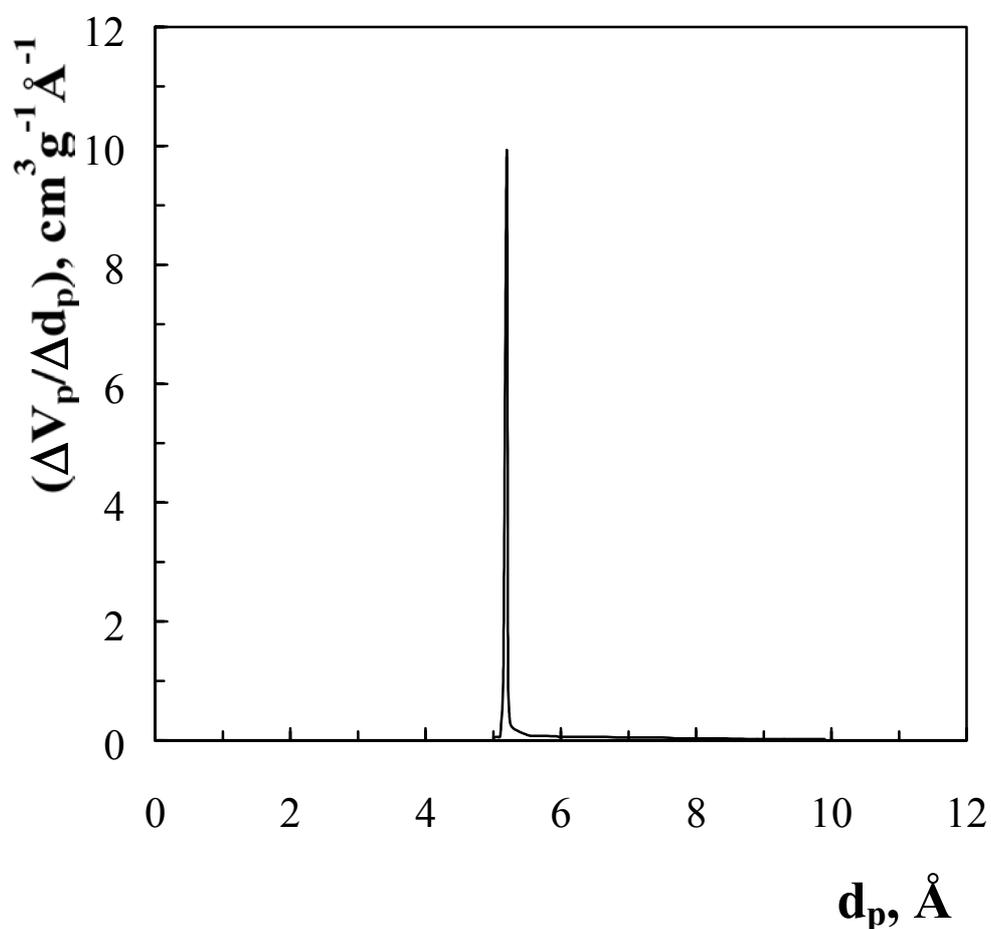


Figura 2.22. Distribución del volumen de microporos de la zeolita.

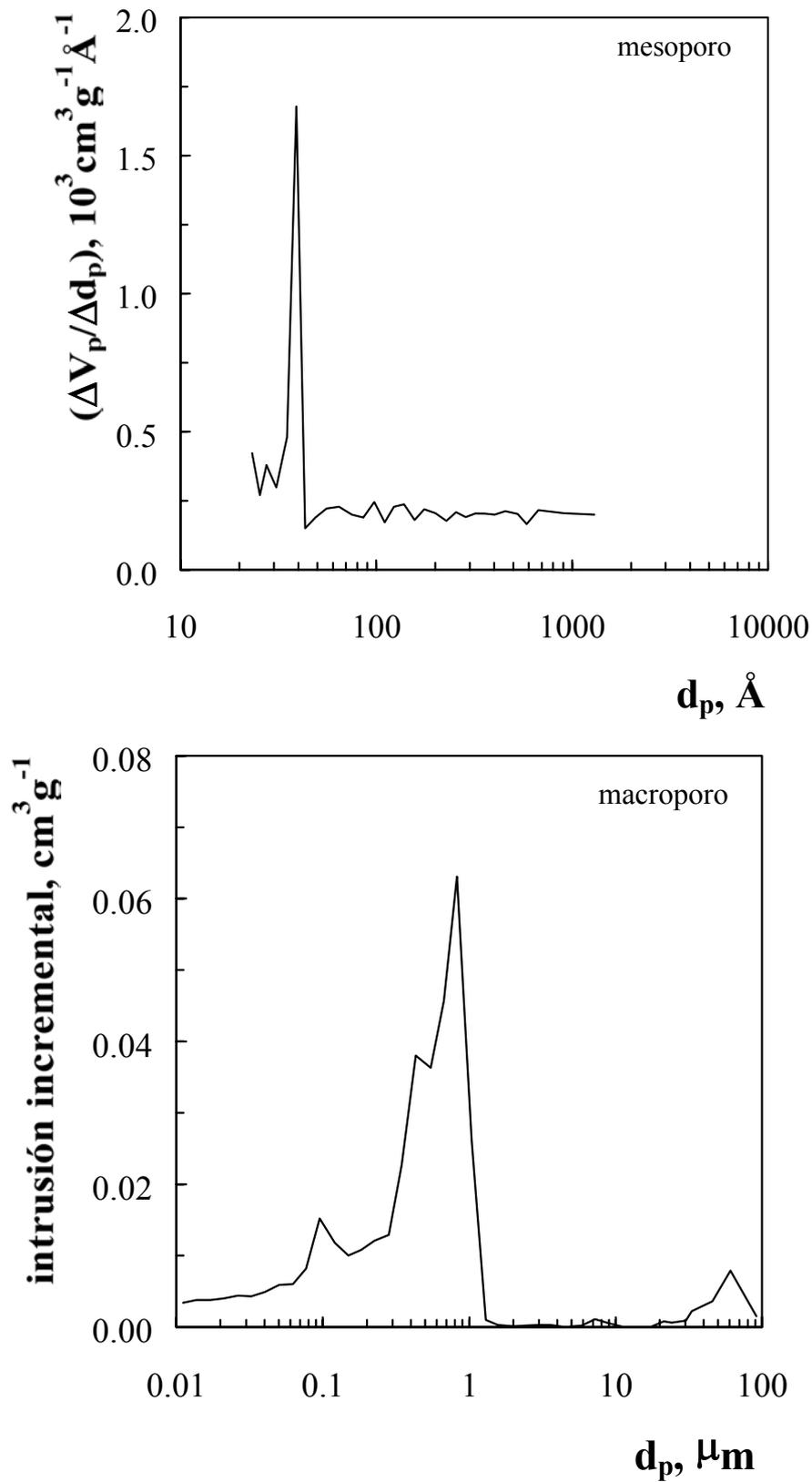


Figura 2.23. Distribución de mesoporos y de macroporos del catalizador.

En la Tabla 2.8 se han relacionado las propiedades físicas de la zeolita HZSM-5. Los valores del tamaño de cristal de la zeolita se han determinado en un equipo Mastersizer de Coulter y el grado de cristalinidad se ha medido por FTIR en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 740, a partir de la relación de la intensidad de las bandas a 550 y 450 cm^{-1} .

Tabla 2.8. Propiedades físicas de la zeolita HZSM-5.

Si/Al	área BET (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	densidad (g/cm^3)	cristalinidad (%)	t. cristal (μm)
24	420	0.65	0.94	93	3.6

En la Tabla 2.9 se han relacionado los valores representativos de la distribución del volumen de poros del catalizador, como contribución (en %) de los poros de diferente diámetro, d_p , al volumen total de los poros. En la Tabla 2.10 se han relacionado las propiedades físicas más representativas del catalizador.

Tabla 2.9. Distribución del volumen de poros del catalizador.

% microporos $d_p < 10^{-3}\mu\text{m}$	% mesoporos $10^{-3}\mu\text{m} < d_p < 0.01\mu\text{m}$	% macroporos $0.01\mu\text{m} < d_p < 2\mu\text{m}$
8.0	14.7	77.2

Tabla 2.10. Propiedades del catalizador preparado en base a zeolita HZSM-5.

área BET (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	densidad aparente (g/cm^3)	densidad real (g/cm^3)
124	0.433	1.21	2.53

Acidez superficial

La naturaleza de los centros ácidos del catalizador se ha estudiado por espectroscopía FTIR, utilizando una cámara catalítica, Spectra Tech, conectada en serie con un espectrofotómetro Nicolet 740. La presencia de centros Bronsted y Lewis se ha determinado tras adsorción de amoniaco y análisis de la región del espectro de la base adsorbida.

La distribución de fuerza ácida se ha estudiado midiendo el calor diferencial de adsorción de NH_3 , en un calorímetro Setaram DSC 111, en el que la cantidad de base no adsorbida en cada etapa es medida por cromatografía de gases (Hewlett Packard 5890 II). En trabajos anteriores se han descrito estas técnicas con mayor detalle (Aguayo y cols., 1994a,b; Benito y cols., 1994; Gayubo y cols., 1996). En estos trabajos se recoge una amplia información sobre el estudio de la acidez con las bases indicadas y con otras (*terc*-butilamina y piridina) para zeolitas HZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al y en diferentes estados de desactivación (bien por deposición de coque o por deshidroxilación).

En la Figura 2.24 se muestran los espectros FTIR a 400 °C para la zeolita HZSM-5 calcinada a 530 °C. La zeolita estudiada tiene una estructura ácida moderada con una banda característica de los grupos hidroxilo esqueletales o hidroxilo puente, SiOHA1, a 3610 cm^{-1} . Estos grupos son los responsables de la acidez Bronsted. La banda a 3740 cm^{-1} corresponde a los grupos silanol terminales, SiOH.

Los espectros FTIR del amoniaco adsorbido se han mostrado en la Figura 2.25, donde se observan las bandas características del NH_3 enlazado a centros Bronsted, a 3362 , 3250 y 2960 cm^{-1} . El pico característico del ión amonio se observa a 1463 cm^{-1} , junto con dos hombros a 1480 y 1444 cm^{-1} .

Los resultados de la calorimetría diferencial de la adsorción química de NH_3 a 250 °C, Figura 2.26, ponen de manifiesto que la acidez total es $0.50\text{ mmol NH}_3\text{ g}^{-1}$ y que la distribución de fuerza ácida de los centros es relativamente amplia. El 50% de los centros pueden considerarse fuertes, al desprender un calor de adsorción superior a $150\text{ kJ (mol NH}_3)^{-1}$, mientras los centros restantes, son moderadamente ácidos, pues tienen un calor de adsorción entre 130 y $150\text{ kJ (mol NH}_3)^{-1}$.

La relación de centros ácidos Bronsted/Lewis es 2.86, determinada a partir de la relación de la intensidad de las bandas de IR a 1550 y 1450 cm^{-1} tras la adsorción de piridina.

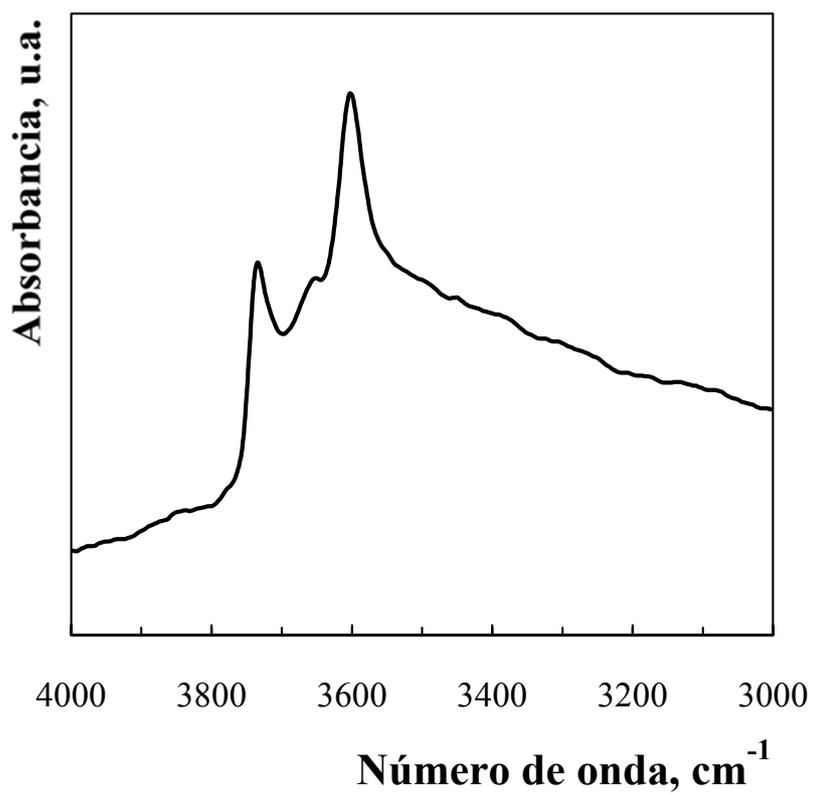


Figura 2.24. Espectro FTIR a 400 °C de la zeolita HZSM-5.

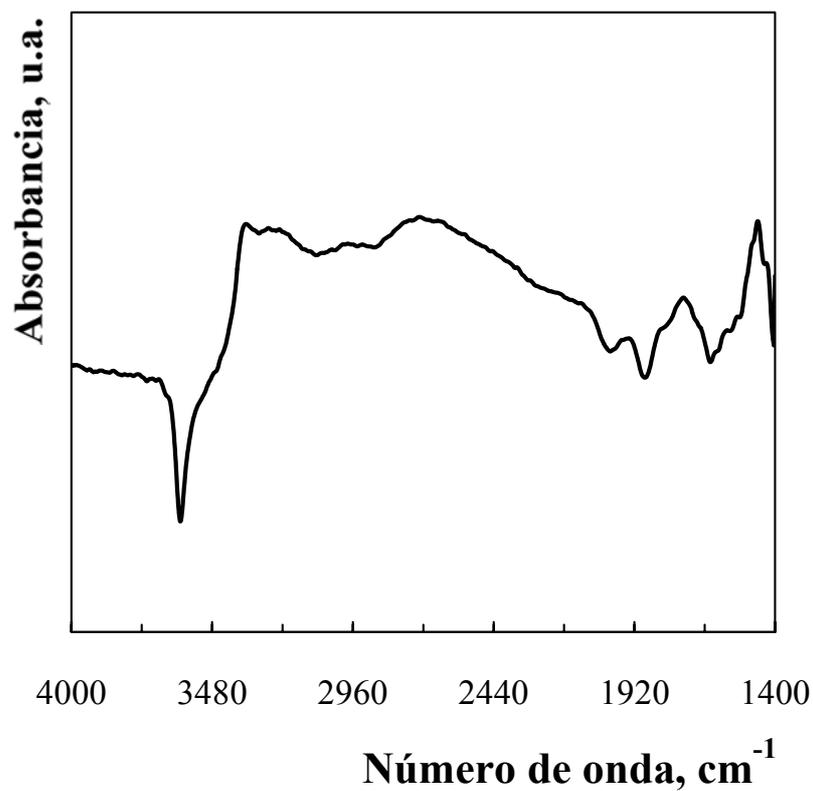


Figura 2.25. Espectros FTIR de NH₃ adsorbido a 250 °C en la zeolita HZSM-5.

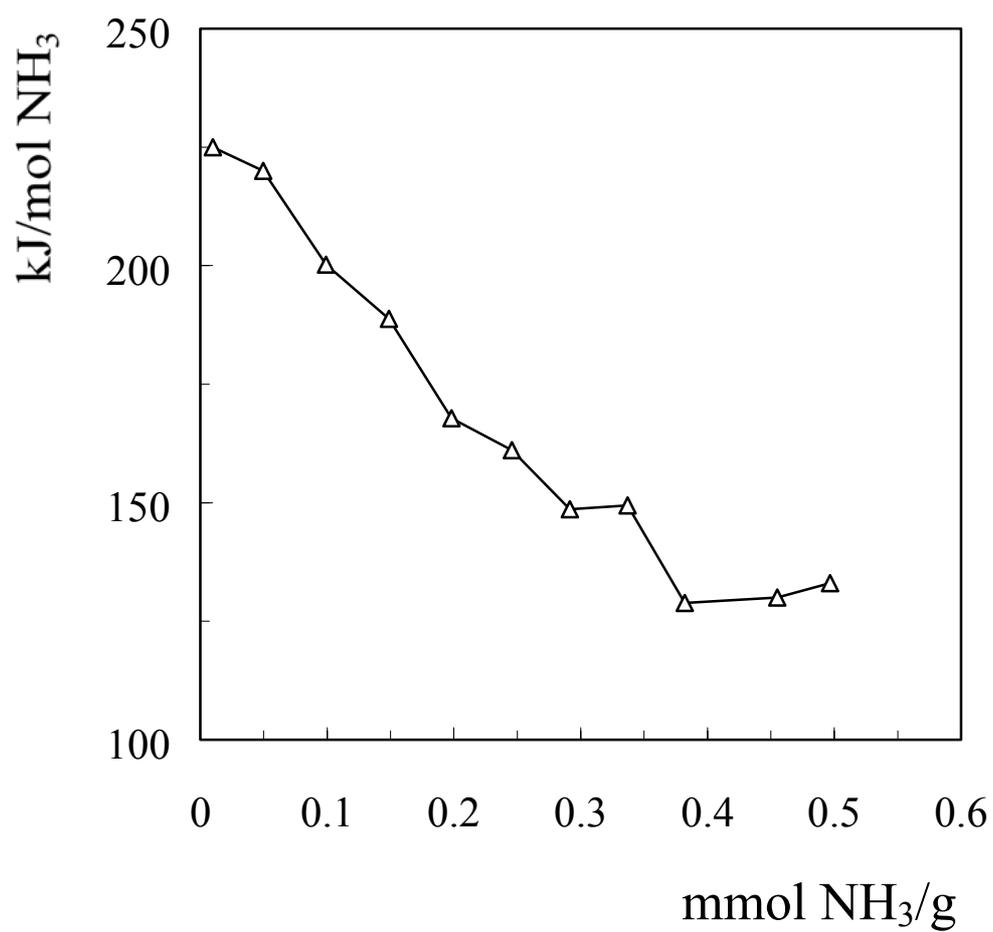


Figura 2.26. Resultados de calorimetría de adsorción de NH₃ de la zeolita HZSM-5.

3. HIDRODINAMICA DE MATERIALES DE BIOMASA

3.1. HIDRODINAMICA EN SPOUTED BED Y EN SPOUTED BED DILUIDO

3.1.1. Spouted bed

3.1.2. Spouted bed diluido

3.2. REGIMEN DE TRANSICION

3. HIDRODINAMICA DE MATERIALES DE BIOMASA

Entre las características de los spouted beds cónicos, es destacable la versatilidad con respecto al caudal de fluido, de forma que el lecho es estable entre dos regímenes correspondientes a dos niveles diferentes de la velocidad del fluido. En aplicaciones como el manejo de sólido de textura irregular, como los residuos de biomasa, se puede trabajar en condiciones correspondientes a una amplia zona de la Figura 1.2 en la que el régimen es de transición y con características intermedias a las de los regímenes de spouted bed y de spouted bed diluido (o jet spouted bed). En esta Tesis se ha caracterizado este régimen de transición determinando la porosidad como magnitud característica del lecho. Este parámetro es básico para el diseño del spouted bed en las aplicaciones aquí propuestas.

3.1. HIDRODINAMICA EN SPOUTED BED Y EN SPOUTED BED DILUIDO

En un trabajo anterior (Olazar y cols., 1994a) se ha comprobado la peculiar hidrodinámica de partículas grandes ($d_s > 1$ mm) de residuos de tratamiento de la madera (serrín, esquirlas), lo que es atribuible a su textura irregular y a la dificultad de circulación en el lecho, por la capacidad de entrecruzamiento de las partículas. Estas circunstancias condicionan la hidrodinámica y limitan el efecto del tamaño de partícula sobre la misma, el cual es menos importante que en la hidrodinámica de sólidos de textura regular. Un estudio posterior con inferiores tamaños de partícula (Zabala, 1997) ha ofrecido peculiaridades en la pérdida de carga de lechos de finos con respecto a las partículas grandes de residuos de madera.

3.1.1. Spouted bed

En el intervalo de tamaños de partícula (diámetro de Sauter) comprendido entre 0.8 y 4.7 mm son válidas las ecuaciones (Olazar y cols., 1994a):

- Para el cálculo de la velocidad mínima de spouting ($r^2 = 0.98$ y error relativo máximo del 4 %):

$$(Re_o)_{ms} = 0.126 Ar^{0.50} (D_b/D_o)^{1.68} [\tan(\gamma/2)]^{-0.57} \quad (3.1)$$

- Pérdida de carga máxima ($r^2 = 0.91$ y error relativo máximo del 13%):

$$\frac{\Delta P_M}{\Delta P_S} = 1 + 0.116 (H_O/D_O)^{1.80} [\tan(\gamma/2)]^{-0.80} A_r^{0.0125} \quad (3.2)$$

- Pérdida de carga en operación estable ($r^2= 0.93$ y error relativo máximo del 10%):

$$-\frac{\Delta P_S}{H_O \rho_b g} = k [\tan(\gamma/2)]^{-0.11} (Re_O)_{ms}^{0.20} (H_O/D_O)^{1.10} \quad (3.3)$$

donde: $k= 0.04$ para $d_s > 1$ mm

$k= 0.02$ para $d_s < 1$ mm (Zabala, 1997)

- Porosidad mínima ($r^2= 0.94$ y error relativo máximo del 9%):

$$(\varepsilon_{ms}-\varepsilon_O)/(1-\varepsilon_{ms}) = 3.40 (F_D/F_G)_{ms}^{1.74} (D_b/D_O)^{-3.20} \gamma^{0.857} \quad (3.4)$$

3.1.2. Spouted bed diluido

La peculiaridad de este régimen se ha puesto de manifiesto al utilizarlo con finos de serrín, puesto que predominando las características de flujo intrínsecas a este régimen sobre el efecto de la textura del sólido, la hidrodinámica de este material es la misma que la de sólidos de textura regular.

Se ha comprobado la validez de las correlaciones deducidas para sólidos de textura regular, ecs. (1.2), (1.4), (1.6) y (1.7), para el cálculo de la velocidad mínima, de la pérdida de carga máxima del lecho, de la pérdida de carga de operación y de la porosidad, respectivamente.

3. 2. REGIMEN DE TRANSICION

El estudio se ha realizado en una unidad a escala de planta piloto, con contactores de diferente geometría (ángulo, diámetro de la entrada al contactor, diámetro de la base) y en un amplio intervalo de valores de la altura del lecho estancado y del caudal de aire (por encima del correspondiente al mínimo de spouting). El equipo se ha descrito con detalle en trabajos anteriores (Olazar y cols., 1992, 1993a; San José y cols., 1993). Se ha estudiado serrín con diferente granulometría. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.1.

La expansión del spouted bed tiene como consecuencia una porosidad del lecho que sigue la siguiente relación con el cociente entre las fuerzas de arrastre y gravitacional, F_D/F_G (el cual es función de la velocidad del aire):

$$\varepsilon = a + b \log (F_D/F_G) \quad (3.5)$$

Esta relación había sido anteriormente comprobada para la expansión de lechos fluidizados y de spouted beds convencionales (Richardson y Zaki, 1954; Kmiec, 1975; San José y cols., 1993).

En esta Tesis se ha comprobado que la ec. (3.5) se cumple para los estados incipientes de spouted bed y de jet spouted bed y para el estado de transición entre ambos. En consecuencia se propone el cálculo de los parámetros a y b de la ec. (3.5) a partir del ajuste a esta ecuación de los valores de la porosidad del estado incipiente de spouted bed, ε_{ms} , y de la porosidad correspondiente al estado incipiente de jet spouted bed, ε_{mj} , es decir, resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\varepsilon_{ms} = a + b \log (F_D/F_G)_{ms} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_{mj} = a + b \log (F_D/F_G)_{mj} \quad (3.7)$$

Las porosidades ε_{ms} y ε_{mj} se calculan con las ecs. (3.4) y (1.7), respectivamente, considerando los valores de F_D/F_G correspondientes, calculados con la expresión:

$$F_D/F_G = 3/4 C_D Re^2/Ar \quad (3.8)$$

$$\text{donde } C_D = (24/Re)(1+0.15 Re^{0.687}) \quad (3.9)$$

En la Tabla 3.1 se han relacionado los valores de a y b calculados para diferentes sistemas experimentales. Se observa que a y b toman unos valores característicos para cada sistema contactor-partícula (es decir, para unos factores geométricos del contactor y una granulometría determinadas). Como consecuencia, utilizando los valores característicos de a y b , la ec. (3.5) permite calcular los valores de la porosidad del lecho correspondientes a cualquier situación de expansión (para cualquier velocidad del aire superior a la mínima de spouting).

En la Tabla 3.1 se observa que los valores del parámetro a están comprendidos entre 0.773 (para $\gamma = 30^\circ$, $D_o = 10$ mm, $H_o = 5$ cm, $0.05 < d_p < 0.3$ mm) y 1.226 (para $\gamma = 40^\circ$, $D_o = 6$ mm, $H_o = 15$ cm, $0.8 < d_p < 2.0$ mm). El parámetro b está comprendido entre 0.229 (para $\gamma = 25^\circ$, $D_o = 10$ mm, $H_o = 5$ cm, cualquier tamaño de serrín) y 0.299 (para $\gamma = 40^\circ$, $D_o = 6$ mm, $H_o = 15$ cm, $0.8 < d_p < 2.0$ mm).

Mediante el paquete estadístico STAT GRAPHICS 3.1 se ha realizado un análisis de la varianza de las distribuciones de los resultados de a y b , para cuantificar el efecto de los factores geométricos del contactor y de las condiciones experimentales sobre los valores de estos parámetros. El programa identifica la contribución a la varianza total de las varianzas correspondientes individualmente a cada una de las variables. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados con un nivel de confianza del 95%. Las columnas de la Tabla 3.2 corresponden a los valores de:

- SS= Suma de cuadrados de las desviaciones respecto del valor medio.
- GL= Número de grados de libertad.
- MS= Cociente de las variables anteriores, o media de cuadrados de las desviaciones, que es la medida de la varianza.
- F_{exp} = Valores experimentales de la distribución de muestreo de Fisher calculado como el cociente entre el valor de MS y el valor residual (calculado como la suma de las varianzas correspondientes a las interacciones entre las variables que son comparables cuantitativamente a la varianza del error).
- F_{tab} = Valores de referencia correspondientes a los grados de libertad de la variable y del valor residual.

Tabla 3.1. Valores de los parámetros a y b para diferentes sistemas experimentales.

D_0 , mm	d_p , mm	H_0 , cm	γ					
			25°		30°		40°	
			a	b	a	b	a	b
6	0.05 – 0.3	5	0.779	0.246	0.801	0.252	0.839	0.261
6	0.05 – 0.3	10	0.809	0.262	0.834	0.269	0.878	0.280
6	0.05 – 0.3	15	0.831	0.273	0.859	0.280	0.906	0.292
6	0.3 – 0.8	5	0.899	0.246	0.925	0.252	0.970	0.261
6	0.3 – 0.8	10	0.939	0.263	0.969	0.270	1.023	0.282
6	0.3 – 0.8	15	0.968	0.275	1.002	0.283	1.060	0.296
6	0.8 – 2.0	5	1.027	0.246	1.057	0.251	1.110	0.260
6	0.8 – 2.0	10	1.079	0.264	1.115	0.271	1.177	0.283
6	0.8 – 2.0	15	1.117	0.277	1.156	0.285	1.226	0.299
8	0.05 – 0.3	5	0.764	0.237	0.784	0.242	0.820	0.252
8	0.05 – 0.3	10	0.791	0.253	0.815	0.259	0.857	0.270
8	0.05 – 0.3	15	0.812	0.263	0.838	0.270	0.884	0.282
8	0.3 – 0.8	5	0.878	0.237	0.902	0.242	0.946	0.251
8	0.3 – 0.8	10	0.915	0.253	0.944	0.260	0.995	0.271
8	0.3 – 0.8	15	0.942	0.265	0.974	0.272	1.030	0.285
8	0.8 – 2.0	5	1.001	0.236	1.029	0.241	1.079	0.249
8	0.8 – 2.0	10	1.048	0.253	1.082	0.260	1.141	0.271
8	0.8 – 2.0	15	1.083	0.266	1.121	0.273	1.187	0.286
10	0.05 – 0.3	5	0.754	0.229	0.773	0.235	0.807	0.244
10	0.05 – 0.3	10	0.778	0.246	0.801	0.252	0.842	0.263
10	0.05 – 0.3	15	0.798	0.256	0.823	0.263	0.867	0.274
10	0.3 – 0.8	5	0.863	0.229	0.887	0.235	0.928	0.244
10	0.3 – 0.8	10	0.898	0.246	0.926	0.252	0.974	0.263
10	0.3 – 0.8	15	0.924	0.257	0.954	0.264	1.008	0.276
10	0.8 – 2.0	5	0.981	0.229	1.009	0.233	1.056	0.242
10	0.8 – 2.0	10	1.026	0.246	1.059	0.251	1.115	0.262
10	0.8 – 2.0	15	1.059	0.257	1.095	0.264	1.158	0.276

Tabla 3.2. Resultados del análisis de la varianza de los parámetros a y b, para un intervalo de confianza del 95%.

Parámetro a					
Variable	SS	GL	MS	F_{exp}	F_{tab}
TOTAL	1.17	80	0.01462500		
H_o	7.59E-02	2	0.03795443	333.26	3.05
D_o	2.64E-02	2	0.01322160	116.09	3.05
d_p	9.74E-01	2	0.48717138	4277.60	3.05
γ	8.55E-02	2	0.04272637	375.16	3.05
RESIDUAL	8.20E-03	72	0.00011389		

Parámetro b					
Variable	SS	GL	MS	F_{exp}	F_{tab}
TOTAL	2.15E-02	80	0.00026861		
H_o	1.28E-02	2	0.00640149	2954.53	3.05
D_o	4.47E-03	2	0.00223731	1032.60	3.05
d_p	1.40E-05	2	0.00000698	3.22	3.05
γ	4.06E-03	2	0.00202798	935.99	3.05
RESIDUAL	1.56E-04	72	0.00000217		

Del alto valor de F_{exp} se concluye que el parámetro a depende fundamentalmente del diámetro de partícula, debido a la diferente porosidad del lecho estancado, ϵ_o . Mientras el ángulo y la altura de lecho estancado tienen un efecto menor, pero también significativo, el diámetro de la entrada es el factor con menor efecto.

El parámetro b, cuyo valor es un índice de la dificultad de expansión o del caudal necesario para la misma, depende en mayor medida de la altura del lecho estancado y en menor medida y en un nivel similar del diámetro de la entrada y del ángulo del contactor. El diámetro de partícula apenas afecta.

Como un ejemplo de la bondad de la ec. (3.5) y de los parámetros a y b correspondientes, en las Figuras 3.1-3.3 se comparan los valores experimentales de porosidad del lecho (puntos) con los valores calculados con la ec. (3.5), para diferentes valores de F_D/F_G (líneas). Los sistemas experimentales de estas Figuras corresponden a los factores geométricos: $\gamma = 30^\circ$, $D_o = 10$ mm, para tres valores de la altura de lecho estancado, $H_o = 5, 10$ y 15 cm. En cada Figura se estudia un tamaño de partícula diferente.

Cabe destacar el cumplimiento de la ec. (3.5) en un intervalo de la porosidad muy amplio, habida cuenta que, en el límite inferior de aplicación, la porosidad correspondiente al spouted bed incipiente, ε_{ms} , es ligeramente superior a la porosidad del lecho estancado, ε_0 , y que la porosidad correspondiente al jet spouted bed incipiente, ε_{mj} , es próxima a 0.99.

La relación entre la porosidad y la velocidad del gas permite el cálculo de parámetros dependientes de ambas variables, como el coeficiente de dispersión del gas en el lecho (Olazar y cols., 1994b).

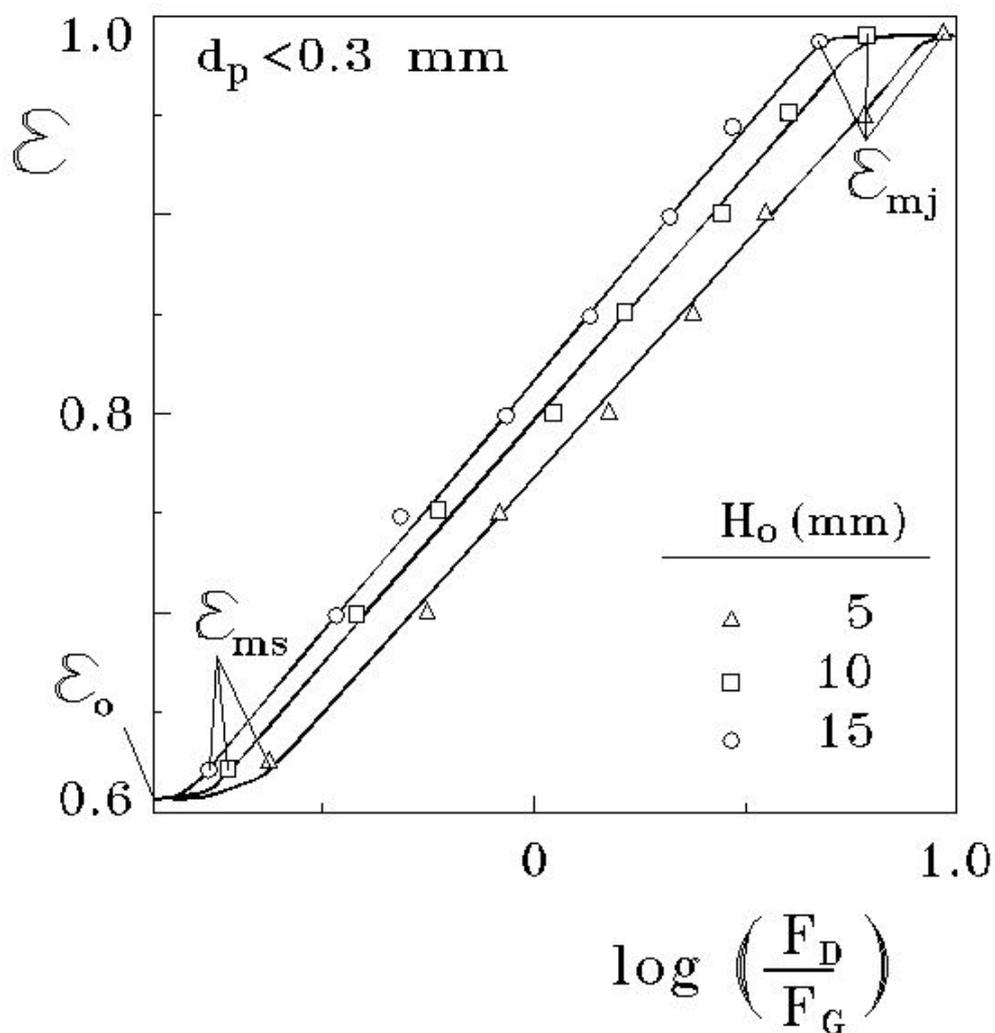


Figura 3.1. Valores experimentales de porosidad de lecho (puntos) y calculados con la ec. (3.5) (curvas) frente a $\log(F_D/F_G)$. $\gamma=30^\circ$, $D_o=10 \text{ mm}$, $0.05 < d_p < 0.3 \text{ mm}$.

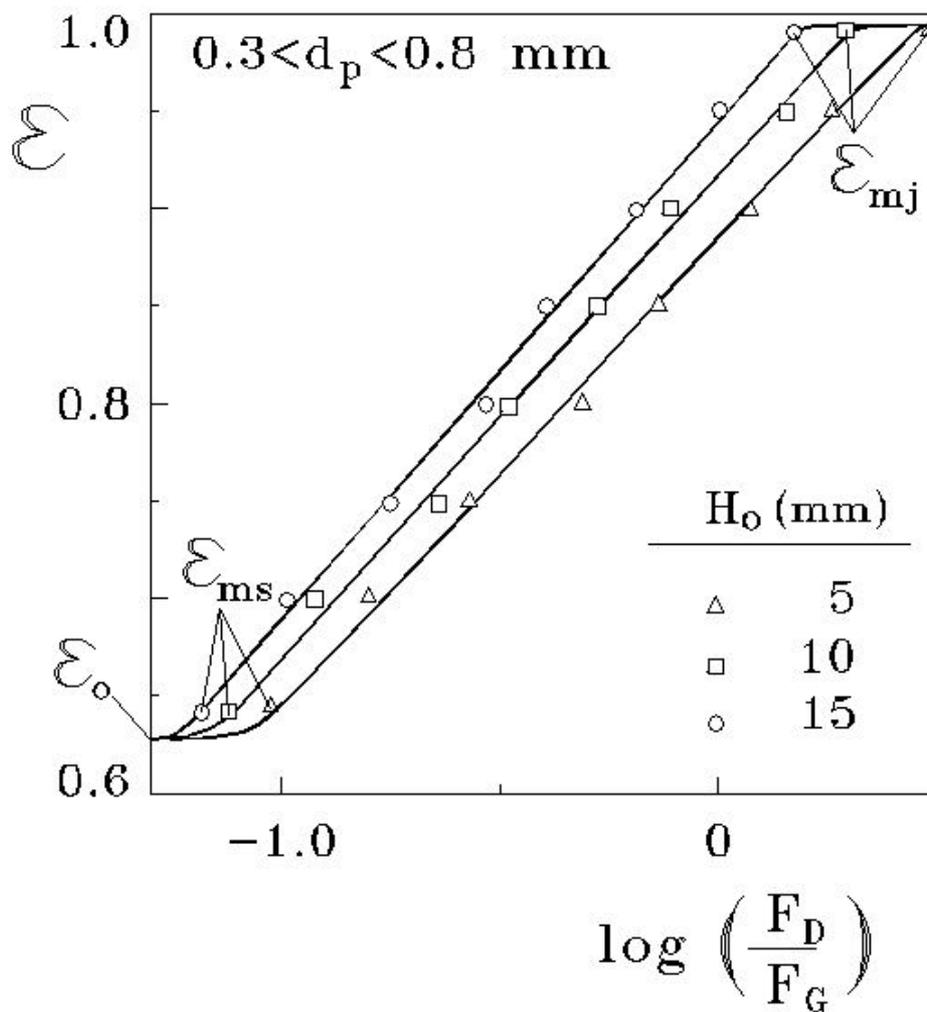


Figura 3.2. Valores experimentales de porosidad de lecho (puntos) y calculados con la ec. (3.5) (curvas) frente a $\log(F_D/F_G)$. $\gamma=30^\circ$, $D_o=10 \text{ mm}$, $0.3 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

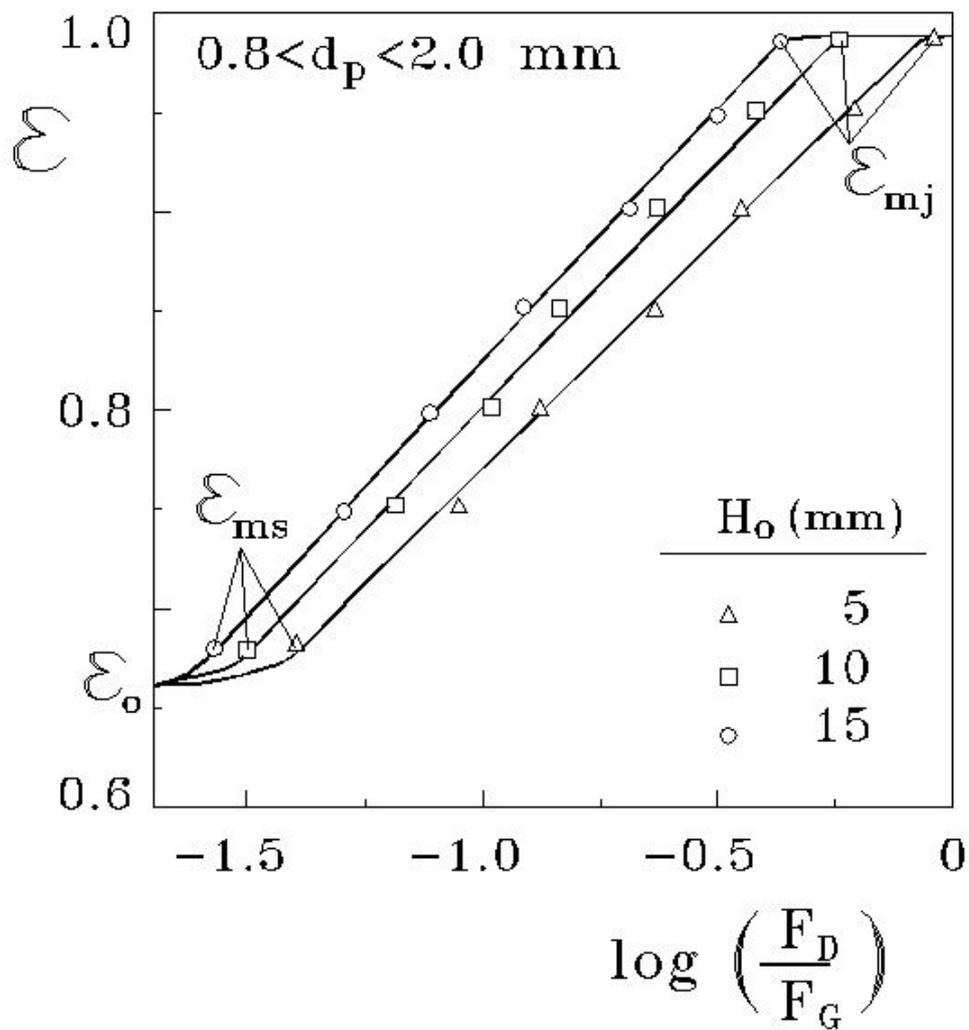


Figura 3.3. Valores experimentales de porosidad de lecho (puntos) y calculados con la ec. (3.5) (curvas) frente a $\log(F_D/F_G)$. $\gamma=30^\circ$, $D_0=10 \text{ mm}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

4. OPERACION DE LA PLANTA PILOTO DE COMBUSTION

4.1. EL SPOUTED BED COMO COMBUSTOR

4.2. MAPA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

4.2.1. Modelado del combustor

4.2.2. Resultados experimentales

4.3. PERFILES DE TEMPERATURA EN EL COMBUSTOR

4.4. CONDICIONES PARA LA OPTIMACION DEL RENDIMIENTO ENERGETICO

4.5. COMPOSICION DE LOS GASES DE COMBUSTION. RESTRICCIONES MEDIOAMBIENTALES

4. OPERACION DE LA PLANTA PILOTO DE COMBUSTION

El interés del tema se centra en el aprovechamiento energético de subproductos de serrerías, industria de la celulosa y de fabricación de tableros de fibras y de partículas. La biomasa es un combustible hidrocarbonado que, si bien tiene menor poder calorífico por unidad de volumen (Shafizadeh, 1978; Yanes, 1985), por su contenido en oxígeno necesita menos aire comburente que el carbón y que los combustibles hidrocarbonados líquidos y gaseosos derivados del petróleo. Igualmente aporta menor cantidad de NO_x y los humos están casi exentos de cenizas y de SO_2 , por lo que su poder corrosivo es muy reducido.

La aplicación del spouted bed cónico como combustor, en régimen fluidodinámico de transición persigue resolver el grave problema de manejo inherente a los materiales clasificables como biomasa vegetal, fibrosos, de textura irregular, composición compleja (muy variada según su origen) y con inevitables contenidos importantes de humedad. Es una alternativa a los lechos fluidizados, burbujeantes y circulantes, cuyo desarrollo tecnológico ha sido importante en la última década (Euba, 1997).

4.1. EL SPOUTED BED COMO COMBUSTOR

El spouted bed de geometría cilíndrica se ha empleado en la combustión de combustibles gaseosos inyectados juntamente con el aire por la base del lecho y utilizando partículas inertes de sílice y arena (Khoshnoodi y Weinberg, 1978; Arbib y cols., 1981; Khoe y Weve, 1983). La primera referencia para la combustión de sólidos corresponde a la combustión de carbón (Arbib y Levy, 1982), y ha quedado patente por diferentes autores (Lim y cols., 1984, 1988; Zhao y cols., 1987 a,b; Litt y Shirley, 1989) su interés para la combustión de carbones grasos o bituminosos, de bajo poder calorífico, cuya combustión utilizando quemadores convencionales de lecho fluidizado ocasiona graves problemas debido a la adherencia de los sólidos, a su bajo poder calorífico y al elevado tamaño de las partículas utilizadas.

El spouted bed cilíndrico ha sido utilizado, si bien solamente en algún caso muy limitado, para la combustión de residuos agrícolas (Bhattacharya y Shah, 1987), obteniéndose rendimientos superiores al 85%.

Las ventajas potenciales de la utilización como combustor del spouted bed frente al lecho fluidizado pueden establecerse en base a la comparación general de ambas

técnicas de contacto gas-sólido (Lim y cols., 1984) y atendiendo a las características que son destacables en los combustores de lecho fluidizado (Euba, 1997) y que son potenciadas en el spouted bed. Estas ventajas son:

- No es necesaria placa distribuidora, que en la mayoría de los casos es la causante de los problemas más graves de aglomeración de los lechos fluidizados burbujeantes.
- Debido a la reducida segregación como consecuencia del obligado movimiento cíclico de las partículas, de la elevada turbulencia y del indefinido tiempo de residencia del sólido, puede procesar partículas de mayor tamaño que el lecho fluidizado, o mezclas con amplia distribución de tamaño, y sin coadyuvantes sólidos. Esto supone un ahorro energético en la trituración previa, y evidentemente un menor trabajo de selección de la materia prima. De la misma forma es menor el problema de segregación en la adición de absorbentes de SO₂ (caliza, dolomita).
- La pérdida de carga es del orden del 50% de un lecho fluidizado de la misma altura.
- Se ha demostrado (Khoshnoodi y Weinberg, 1978; Arbib y cols. 1981; Arbib y Levy, 1982) que el calentamiento de los gases y líquidos combustibles por los sólidos calientes que descienden por la zona anular (efecto de intercambiador), disminuye la concentración inferior del límite de inflamabilidad. Este efecto también se obtiene con combustibles sólidos, que se precalientan en contracorriente debido al mencionado efecto de intercambiador de calor.
- Debido a que la combustión se realiza a temperatura más baja se obtienen cenizas secas, evitándose la formación de escorias. Igualmente, se reducen los niveles de NO_x tanto por la reducción de la temperatura como por la regulación del caudal estequiométrico de aire.
- Los regímenes de flujo del fluido y del sólido se pueden caracterizar de manera más fiable que en un lecho fluidizado, con lo que el modelado y el aumento de escala son más sencillos. Se debe tener en cuenta sin embargo que, debido a la restricción de la relación D_0/d_p , los spouted beds de grandes dimensiones requerirán múltiples entradas de gas o será necesario utilizar varios spouted beds en paralelo.
- Se pueden tratar otros materiales diferentes a la biomasa o junto a ésta, que en lechos fluidizados presentan problemas de aglomeración o de fusión de partículas. En el spouted bed la acción de la alta velocidad en el spout rompe los aglomerados.

Algunos autores ya han resaltado estos aspectos, utilizando spouted beds convencionales. Bhattacharya y Shah (1987) y Zak y Nutcher (1987) han comparado la utilización del lecho fluidizado con la del spouted bed cilíndrico, tanto de base cónica como de base plana, y han demostrado que en el spouted bed la eficacia de la combustión es mayor, el coste de inmovilizado es menor, la pérdida de carga y por lo tanto el coste de operación es menor (del orden del 20%) y además permite el tratamiento de materiales más diversos (amplia distribución de tamaños de partícula y forma muy irregular) y con un gran contenido en humedad. Por otra parte, cumplen la regla de las tres "T's" necesarias para un buen tratamiento de la biomasa: tiempo, temperatura y turbulencia (Zak y Nutcher, 1987), característica esta última que no se logra con ningún otro método de contacto.

4.2. MAPA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

El mapa de operación (combinaciones de caudal de sólido y de aire que dan lugar a una combustión estable) será el instrumento básico para el futuro operador de la unidad.

4.2.1. Modelado del combustor

Para tamaños de partícula menor de 1 mm, la combustión del serrín es lo suficientemente rápida como para considerar que en cualquier elemento de volumen del reactor la fracción de volumen ocupada por el sólido es despreciable. Una evidencia de que se trata de una reacción casi instantánea es el hecho de que cuando se alimenta aire por encima de la cantidad estequiométrica, la zona de combustión se desplaza hacia la parte superior (parte cilíndrica), tal como sucede en reacciones instantáneas en las que los gases y sólidos se alimentan en flujo pistón y en contracorriente.

En el caso de reacciones instantáneas, la predicción del funcionamiento del reactor se hace de modo directo, pues depende solamente de la estequiometría de la reacción. Por lo tanto, la simulación teórica de la combustión de partículas finas de serrín en régimen de jet spouted requiere únicamente el conocimiento de la geometría del reactor y de las propiedades del material, las cuales en el caso del serrín son:

- Composición (C, H, O).
- Contenido en agua.
- Calor de combustión.
- Calores específicos de los componentes (serrín, aire y productos gaseosos).

Un balance de energía en el combustor, en estado estacionario, debe considerar los siguientes términos:

- Entalpía de entrada: Calor sensible del aire (O_2 y N_2), del serrín y de la humedad de éste (que sufre un cambio de estado).
- Entalpía de salida: Calor sensible de los gases que salen (exceso de O_2 , N_2 , humedad y productos gaseosos) y el calor que se pierde al exterior. Para el nivel de temperaturas de trabajo la transferencia de calor por radiación desde la pared

externa del combustor se ha considerado despreciable frente a la conducción a través de la pared y a la convección natural en la pared exterior del combustor.

- Calor generado en la combustión del serrín.

El balance energético puede escribirse de la siguiente forma, en función del caudal de serrín seco, q :

$$\sum m_i C_p(T) dT + q \Delta H_c = \sum m_o C_p(T) dT + m_{H_2O} \lambda_v + \text{Pérdidas} \quad (4.1)$$

El análisis elemental del serrín utilizado corresponde a la fórmula $C H_{1.76} O_{0.81}$. Por tanto, la estequiometría de la reacción de combustión se puede expresar:



En función de esta estequiometría, en la ec. (4.1):

$$m_{O_2} (\text{estequiométrico}) = 1.373 q \quad (4.2)$$

$$m_{O_2} (\text{exceso}) = 0.275 Q_a - 1.373 q \quad (4.3)$$

$$m_{N_2} = 0.9 Q_a \quad (4.4)$$

$$m_{H_2O} (\text{humedad}) = \frac{q H}{100 - H} \quad (4.5)$$

$$m_{H_2O} (\text{producto}) = 0.54 q \quad (4.6)$$

$$m_{CO_2} = 1.83 q \quad (4.7)$$

$$m_{\text{serrín (húmedo)}} = \frac{100 q}{100 - H} \quad (4.8)$$

En cuanto a las propiedades termodinámicas y de transmisión de calor, se han utilizado las siguientes correlaciones:

$$(C_p)_{N_2} (\text{kJ}/^\circ\text{C kg}) = 0.9711 + 1.5 \cdot 10^{-4} T \quad (4.9)$$

$$(C_p)_{O_2} = 1.081 + 3.4 \cdot 10^{-5} T \quad (4.10)$$

$$(C_p)_{H_2O} (\text{líquida}) = 4.184 \quad (4.11)$$

$$(C_p)_{\text{H}_2\text{O}} (\text{vapor}) = 1.91 + 3.48 \cdot 10^{-5} T + 3 \cdot 10^{-7} T \quad (4.12)$$

$$(C_p)_{\text{serrín}} = 2.1 \quad (4.13)$$

$$(C_p)_{\text{CO}_2} = 0.983 + 2.6 \cdot 10^{-4} T - 18590 T^{-2} \quad (4.14)$$

$$\lambda_v (\text{kJ/kg}) = 2260 \quad (4.15)$$

$$\Delta H_c (\text{kJ/kg}) = 19850 \quad (4.16)$$

$$k_{\text{aislante}} = 6.35 \cdot 10^{-5} (1.001762)^T \quad (4.17)$$

$$k_{\text{acero}} = 1.61 \cdot 10^{-2} + 6.117 \cdot 10^{-6} T \quad (4.18)$$

En la evaluación de las pérdidas de calor se han realizado las siguientes consideraciones:

1. Se considera la transferencia por conducción a través de la pared del combustor y del cabezal (acero) así como del aislante que los cubre (espesor constante y temperatura considerada uniforme).

$$Q_{\text{conducción}} = \frac{T_i - T_{\text{aislante}}}{(x/kA)_{\text{acero}} + (x/kA)_{\text{aislante}}} \quad (4.19)$$

2. Se considera la transferencia por convección entre el aislante y la atmósfera.

$$Q_{\text{convección}} = 1.28 \cdot 10^{-3} (T_{\text{aislante}} - T_e) 0.25 (T_{\text{aislante}} - T_e) A_e \quad (4.20)$$

La temperatura del aislante se ha determinado con un balance de calor local, igualando la pérdida por conductividad y la pérdida por convección. Los resultados se han ajustado a la siguiente ecuación auxiliar:

$$T_{\text{aislante}} = -30,5 + 0.42 T_i \quad (4.21)$$

3. No se considera la convección en el interior del combustor, ni la posible resistencia de la materia que se adhiere a la pared interior del contactor, ya que esto sólo ocurre cuando el equipo no opera convenientemente.

Los términos de resistencia a la transferencia de calor se han aglutinado en un coeficiente de transferencia de calor global, U , de manera que el término de pérdida de calor es Udt :

$$U = \frac{1}{RT} = \frac{1}{R_{\text{combustor}}} + \frac{1}{R_{\text{cabeza}}} \quad (4.22)$$

donde:

$$R_{\text{combustor}} = (x/KA)_{\text{acero}} + (x/KA)_{\text{aislante}} + (1/hA)_{\text{exterior}} \quad (4.23)$$

$$R_{\text{cabeza}} = (x/KA)_{\text{acero}} + (x/KA)_{\text{aislante}} + (1/hA)_{\text{exterior}} \quad (4.24)$$

Los resultados se han ajustado a la siguiente ecuación auxiliar:

$$U = 6,672 \cdot 10^{-4} + 9,45 \cdot 10^{-7} T_i \quad (4.25)$$

Por resolución del balance de calor se calcula la temperatura en el combustor para un caudal dado de serrín y de aire y para una temperatura ambiente y humedad del serrín alimentado. Para la resolución se ha desarrollado un programa en FORTRAN mostrado en el apéndice A. El programa también calcula el caudal de serrín que se requiere para mantener una temperatura y el caudal de serrín estequiométrico para un caudal determinado de aire.

4.2.2. Resultados experimentales

Se ha determinado el mapa de operación para todas las fracciones de serrín ensayadas. El procedimiento experimental ha consistido en fijar un caudal de aire y alimentar un caudal de sólido inferior al estequiométrico calculado. Este primer paso tiene como única finalidad conseguir unas condiciones de combustión estable en las que el análisis de los gases de combustión no indique presencia de CO. Seguidamente se va aumentando el caudal de sólido, manteniendo fijo el caudal de aire, hasta que el análisis de los gases de combustión indique la presencia de CO.

Es de destacar que alimentando incluso cantidades de serrín superiores a la estequiométrica, el combustor operaba en régimen estable de operación. Sin embargo, se apreciaba la presencia de cantidades apreciables de CO, lo que indica una pirólisis parcial del serrín, especialmente en la zona superior del combustor (donde todo el

oxígeno está agotado). El serrín parcialmente pirolizado volvía a la base del contactor descendiendo por la zona anular y se producía su combustión total.

Partiendo de las condiciones de alimentación estequiométricas se disminuía el caudal de serrín hasta que el caudal era tan bajo que se apagaba el combustor debido a la baja temperatura.

El procedimiento descrito, en el que se ha mantenido fijo el caudal de aire, se ha llevado a cabo para diferentes caudales de aire, hasta alcanzar el máximo caudal suministrado por el ventilador, 30 L min^{-1} , o el máximo caudal de sólido suministrado por el alimentador, 10 g min^{-1} .

En la Figura 4.1 se ha representado en un diagrama de caudal de serrín frente a caudal de aire, la zona teórica de operación del combustor, que corresponde a la parte derecha de la línea discontinua dibujada diagonalmente. Las líneas continuas corresponden a diferentes temperaturas calculadas con el balance energético en base a la consideración de combustión total (100% de eficacia, con las pérdidas indicadas). Los puntos de la Figura 4.1 son algunas de las situaciones experimentales de caudal de aire-caudal de serrín en las que se ha comprobado la operación estable del combustor. En cada punto se ha indicado la temperatura en el interior del combustor correspondiente al estado estacionario.

La línea inferior de la Figura 4.1 se ha determinado experimentalmente e indica la cantidad mínima de serrín que se necesita con cada caudal de aire para mantener el proceso de combustión. Alimentando cantidades menores de serrín, la temperatura es inferior a 400 °C y la combustión se apaga. La línea diagonal de la Figura 4.1 indica el caudal máximo de serrín que se puede quemar. Caudales superiores producen pirólisis parcial y caudales muy superiores (del orden del doble) dan lugar a acumulación del serrín en el combustor. La temperatura correspondiente a la operación estequiométrica varía entre 400 °C , cuando se alimentan 1.7 g min^{-1} de serrín, hasta 1200 °C (por limitación del material), cuando se alimentan 9 g min^{-1} de serrín.

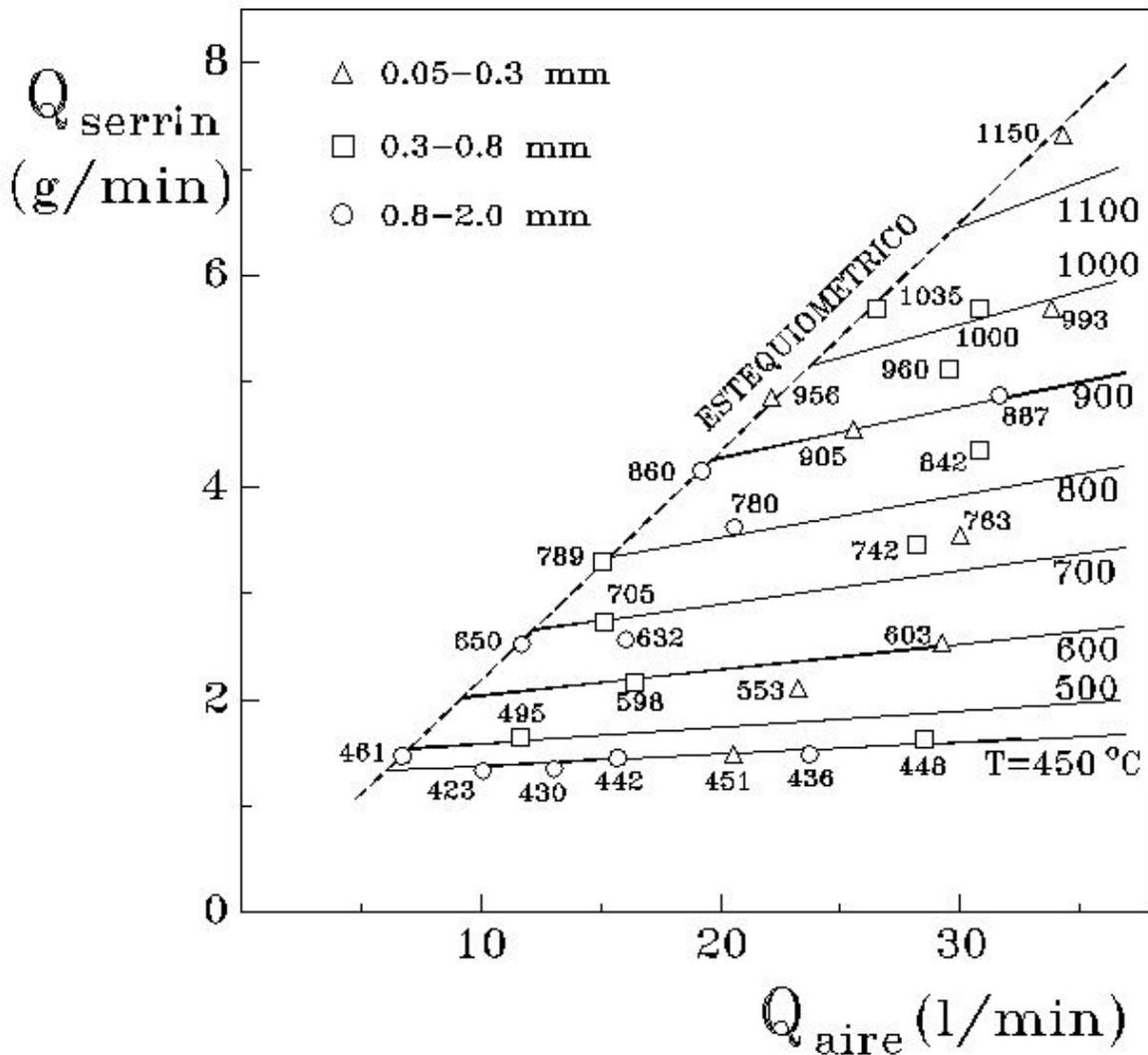


Figura 4.1. Mapa de operación del combustor.

Tal como se observa en la Figura 4.1, operando con diferentes relaciones de caudales de aire y de serrín, la temperatura que se alcanza en el combustor es la calculada teóricamente con el balance energético, excepto para la fracción de serrín de mayor tamaño. La temperatura alcanzada experimentalmente con esta fracción de serrín es ligeramente menor que la teórica, lo que es debido a que la combustión no es instantánea tal como se ha considerado en el modelo. Téngase en cuenta que en éste se ha adoptado un calor de combustión correspondiente a la combustión instantánea. La alimentación de partículas grandes implica un menor valor del calor asociado a la transformación térmica debido a importancia de la pirólisis previa.

En vista de los resultados experimentales obtenidos, se puede comprobar que este sistema de combustión es muy versátil, ya que una disminución o un aumento del caudal de serrín o de aire hace avanzar al sistema a otra línea de operación. Por tanto, actuando sobre la alimentación de serrín o de aire o sobre ambas se puede conseguir la temperatura de operación deseada en el interior del combustor.

Dependiendo de la utilidad a la que se vaya a destinar la energía producida interesará mantener una temperatura determinada en el combustor. Así cuando se trata de intercambiar energía dentro del combustor interesará mantener éste a la máxima temperatura (la correspondiente a la alimentación estequiométrica de serrín). En este caso, cuando la demanda exterior de energía varíe, habrá que actuar sobre ambos caudales para mantener esa temperatura máxima. Por el contrario, cuando la energía se vaya a utilizar para realizar algún proceso de secado, tal como el secado de madera en las propias empresas de aprovechamiento de madera, puede interesar alguna otra temperatura en el interior, que se logrará aumentando el caudal de aire o disminuyendo el caudal de serrín.

4.3. PERFILES DE TEMPERATURA EN EL COMBUSTOR

El conocimiento de los perfiles de temperatura es importante para el diseño y ubicación de los sistemas de extracción de calor. Además, son un índice del grado de turbulencia del lecho.

Se ha medido la temperatura en diferentes posiciones radiales y longitudinales del combustor en distintos sistemas experimentales correspondientes a las condiciones: Caudal de aire, 10 y 15 L min⁻¹; caudal de serrín, entre 0.6 y 4.2 g min⁻¹; serrín, tres fracciones de tamaño, 0.05 < d_p < 0.8 mm, 0.8 < d_p < 2.0 mm, 2.0 < d_p < 4.0 mm. En ensayos sin utilizar pantalla superior para el lecho se ha observado que para 0.05 < d_p < 0.8 mm las pérdidas por arrastre son apreciables. Así, para el caudal de aire de 10 L min⁻¹ se arrastra el 15% del serrín alimentado y para 15 L min⁻¹ el 20%. Este problema de arrastre ha sido eliminado utilizando la pantalla cónica descrita en el apartado experimental, Figura 2.6. Se ha determinado que colocando este dispositivo a una altura igual o superior a 30 cm desde la base, se evita completamente el arrastre y no se altera el régimen cíclico del flujo del sólido, lo que se comprueba al no alterarse el perfil de temperatura con respecto al correspondiente a la no utilización de la pantalla.

El termopar y el sistema de posicionamiento han sido descritos en el apartado 2.4.2.

En las Figuras 4.2-4.5 se ha representado como ejemplo la distribución de la temperatura en el interior del combustor para los siguientes sistemas experimentales: Figura 4.2: Q_a= 10 L min⁻¹, Q_s= 0.7 g min⁻¹, 0.8 < d_p < 2.0 mm. Figura 4.3: Q_a= 10 L min⁻¹, Q_s= 1.7 g min⁻¹, 0.8 < d_p < 2.0 mm. Figura 4.4: Q_a= 10 L min⁻¹, Q_s= 2.0 g min⁻¹, 2.0 < d_p < 4.0 mm. Figura 4.5: Q_a= 15 L min⁻¹, Q_s= 2.0 g min⁻¹, 0.8 < d_p < 2.0 mm. Las distribuciones de la temperatura correspondientes al resto de los sistemas estudiados se muestran en el apéndice B.

Con objeto de visualizar mejor la distribución de temperaturas en el interior del combustor, en las Figuras 4.6-4.9 se han representado los perfiles radiales y longitudinales para los sistemas representados en la Figuras 4.2-4.5. Los perfiles radiales y longitudinales correspondientes al resto de los sistemas experimentales ensayados se recogen en el apéndice C.

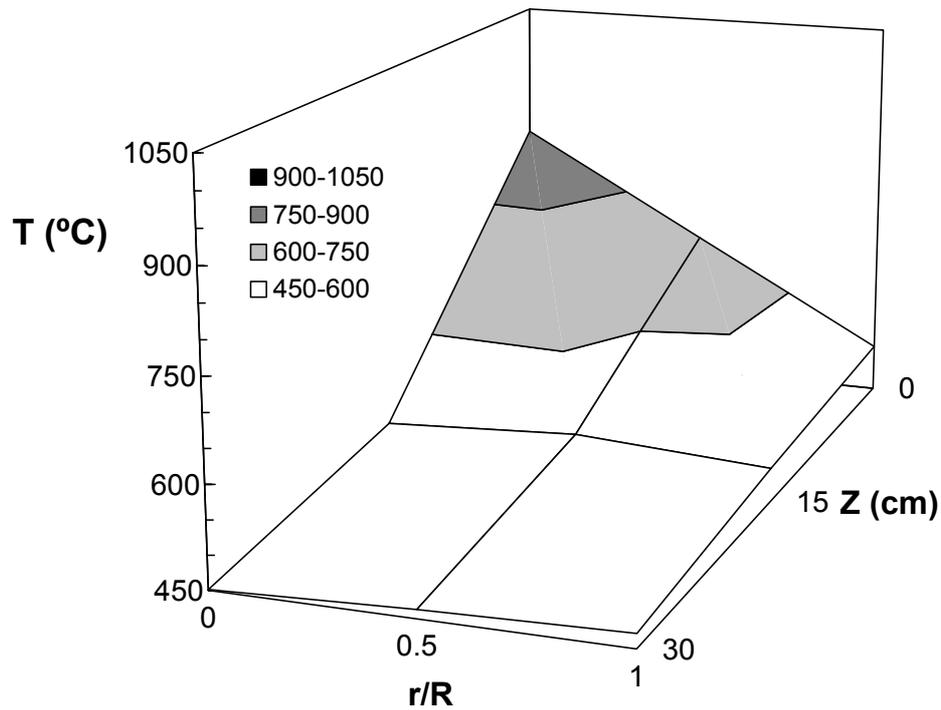


Figura 4.2. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 0.7 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

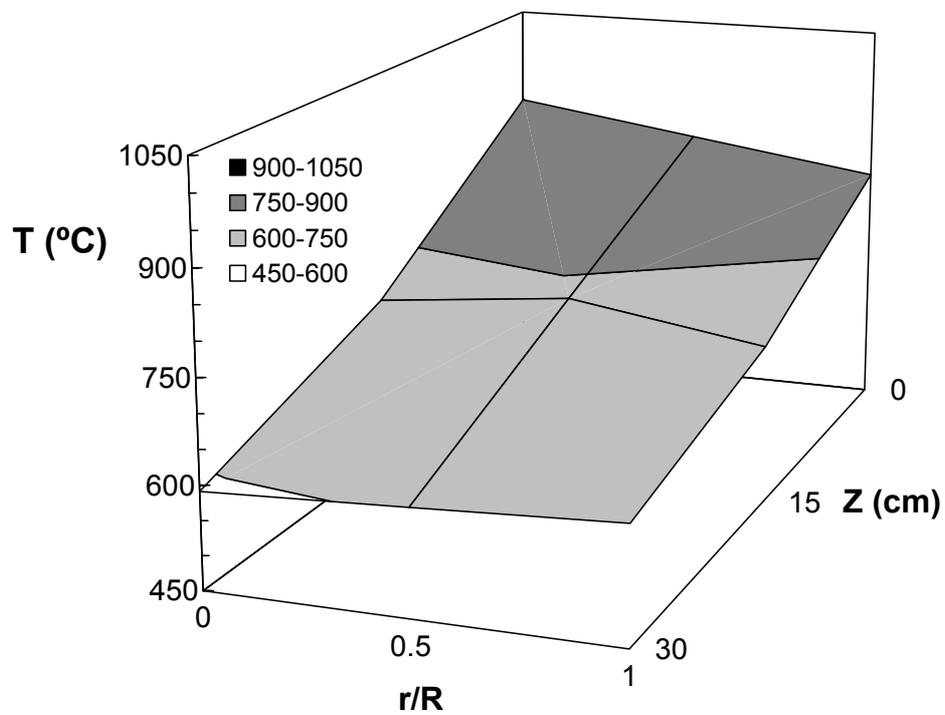


Figura 4.3. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.7 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

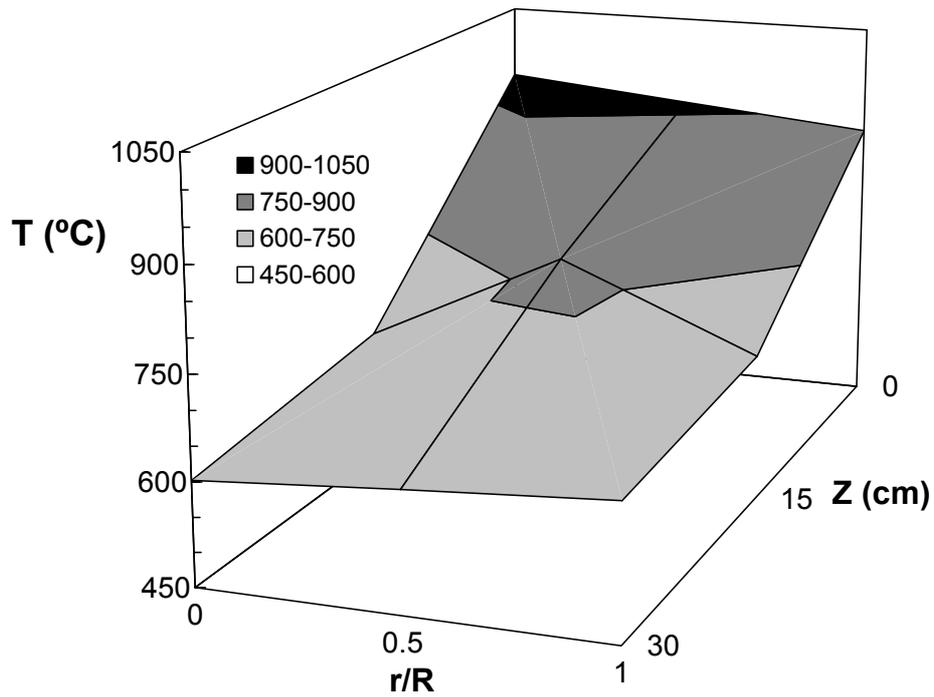


Figura 4.4. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a=10\text{ L min}^{-1}$, $Q_s=2.0\text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0\text{ mm}$.

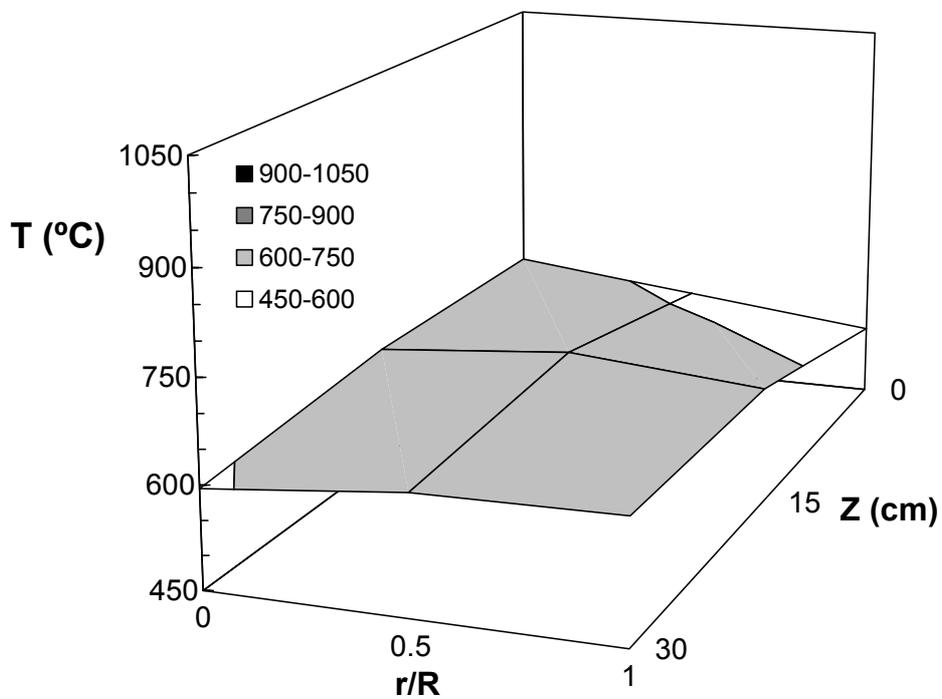


Figura 4.5. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a=15\text{ L min}^{-1}$, $Q_s=2.0\text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0\text{ mm}$.

Analizando el perfil radial, gráfica superior de la Figura 4.6 correspondiente al sistema de caudal de aire más bajo (10 L min^{-1}) y caudal de serrín bajo (0.7 g min^{-1} , que corresponde al 32% del caudal estequiométrico), en la posición longitudinal más cercana a la base ($z= 3 \text{ cm}$) se observa un pronunciado gradiente radial. Este gradiente se debe a que para un caudal bajo de sólido la combustión se localiza a la entrada al spout. A medida que aumenta la posición longitudinal en el combustor el perfil radial es más uniforme. Este gradiente radial en la base se atenúa al aumentar el caudal de serrín, tal y como se observa en el gráfico superior de la Figura 4.7, correspondiente a un caudal de serrín de 1.7 g min^{-1} (77% del estequiométrico), lo que se debe a que para este caudal de serrín existe un lecho efectivo, de forma que el aire encuentra en la base del lecho un mayor número de partículas y por tanto la combustión es más uniforme.

Por otra parte, tal y como se observa en el gráfico superior de la Figura 4.7, se observa una evolución del perfil radial de temperatura. En la base la temperatura máxima corresponde al eje y disminuye hacia la pared. En una posición longitudinal intermedia del lecho hay un máximo de temperatura en el centro de la zona anular. Se ha observado que esta situación es más pronunciada cuanto mayor es el tamaño de partícula y cuanto más cerca están los caudales de los estequiométricos, tal como se muestra en la Figura 4.8 correspondiente a una fracción de serrín de tamaño de partícula comprendido entre 2 y 4 mm y a un caudal de serrín de 2.0 g min^{-1} (cercano al estequiométrico).

Queda patente en todos los sistemas experimentales, y se puede apreciar con nitidez en el gráfico superior de las Figuras 4.7 y 4.8, que en la cabeza del combustor (fuente del lecho) se produce una inversión del perfil radial, es decir, la temperatura en la pared es superior a la del eje. Esta inversión es más acentuada a medida que aumenta el diámetro de partícula.

Para un caudal de aire elevado (15 L min^{-1}), gráfico superior de la Figura 4.9, la turbulencia es mayor y la porosidad en todo el lecho es más uniforme. El régimen de operación corresponde al jet spouted bed, y como consecuencia los gradientes radiales son mucho menos acusados. Así, para la posición longitudinal más baja ($z= 3 \text{ cm}$) no hay apenas perfil radial de temperatura. Esta situación se da independientemente de las otras variables de operación (diámetro de partícula y caudal del serrín). A niveles superiores del lecho, los perfiles tampoco son importantes y la influencia de las variables de operación es similar a la observada en las Figuras 4.7 y 4.8, para un caudal de aire inferior (10 L min^{-1}), aunque de forma más atenuada.

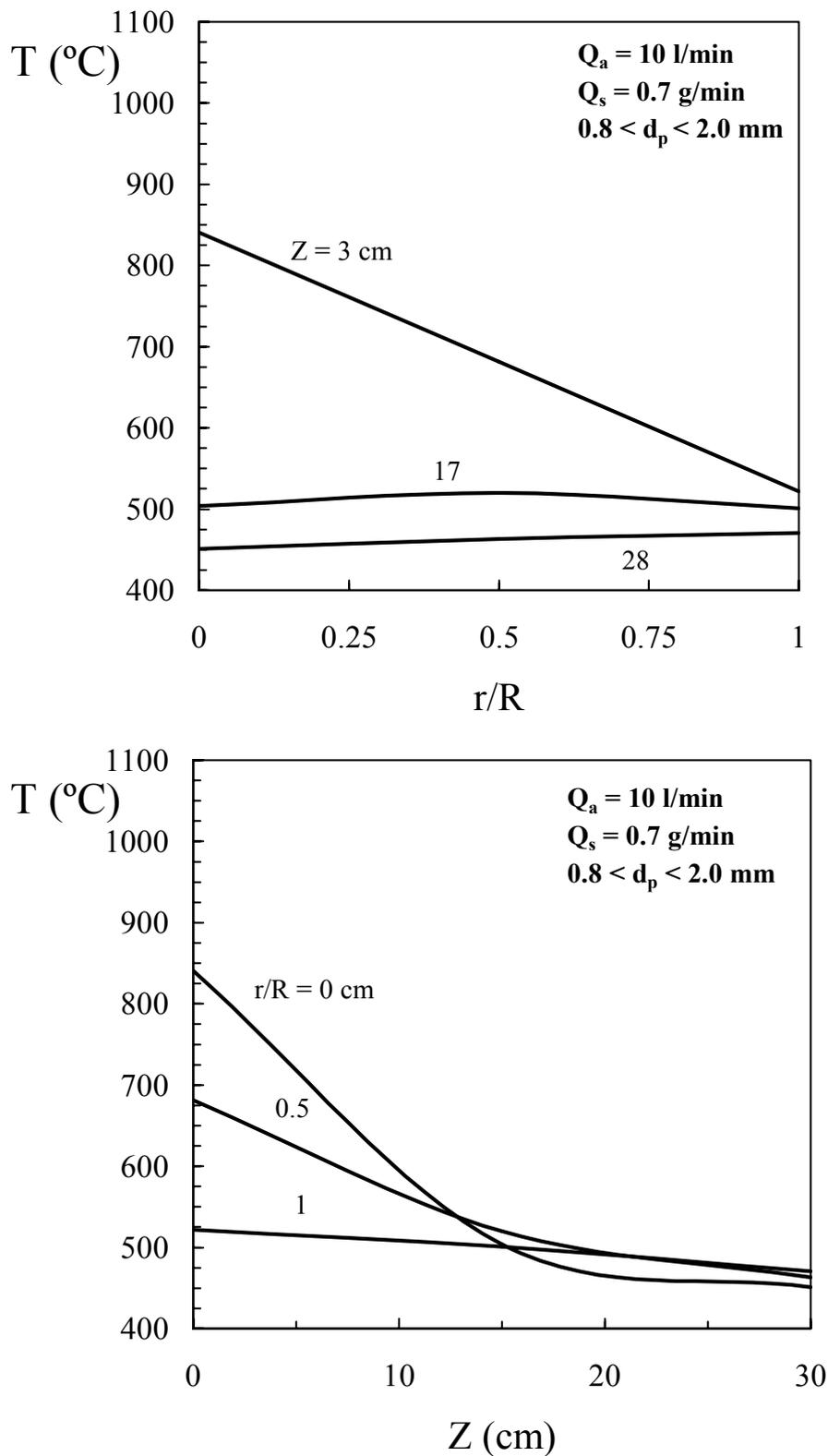


Figura 4.6. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10$ L min^{-1} , $Q_s = 0.7$ g min^{-1} , $0.8 < d_p < 2.0$ mm.

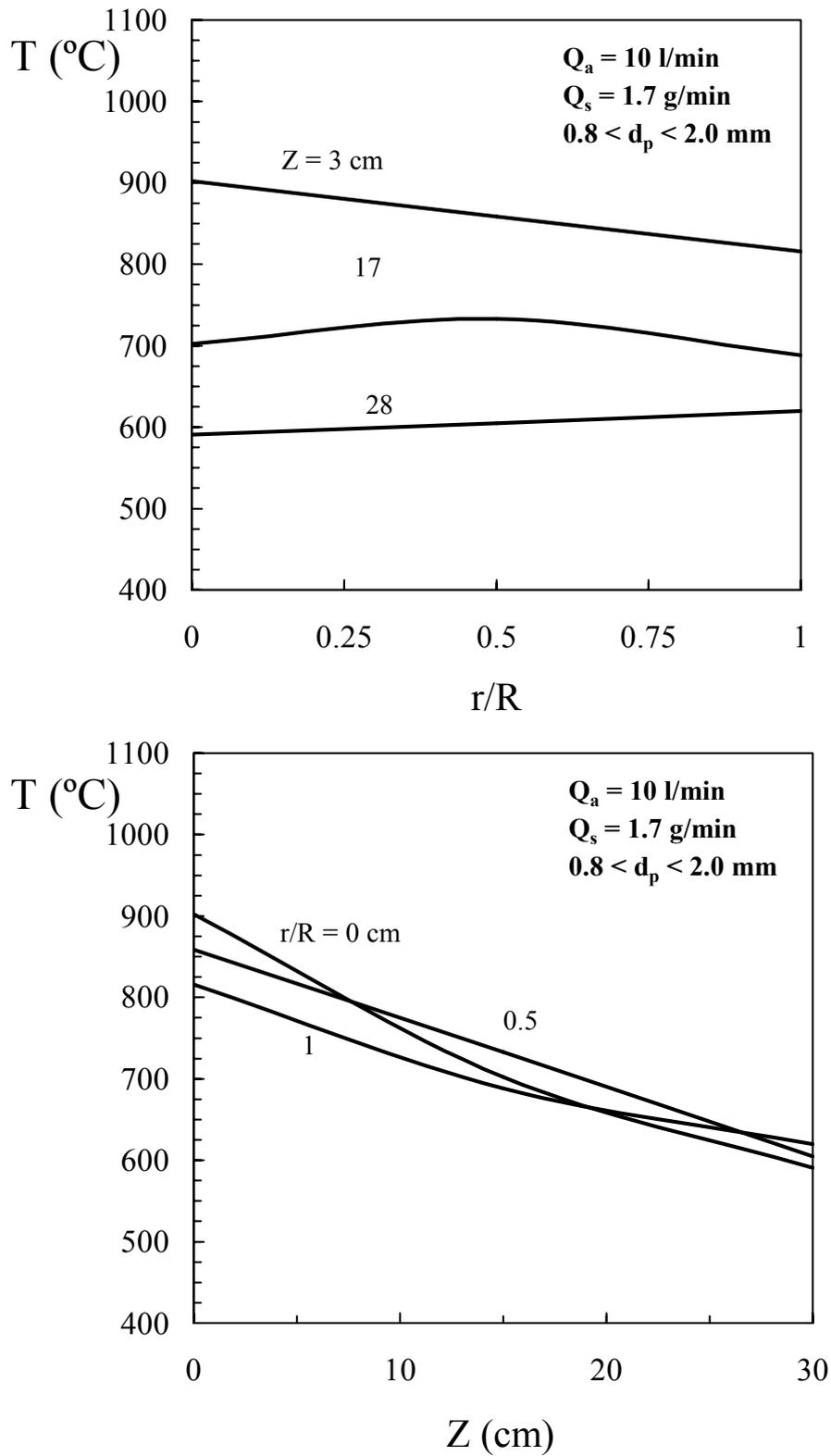


Figura 4.7. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10$ L min^{-1} , $Q_s = 1.7$ g min^{-1} , $0.8 < d_p < 2.0$ mm.

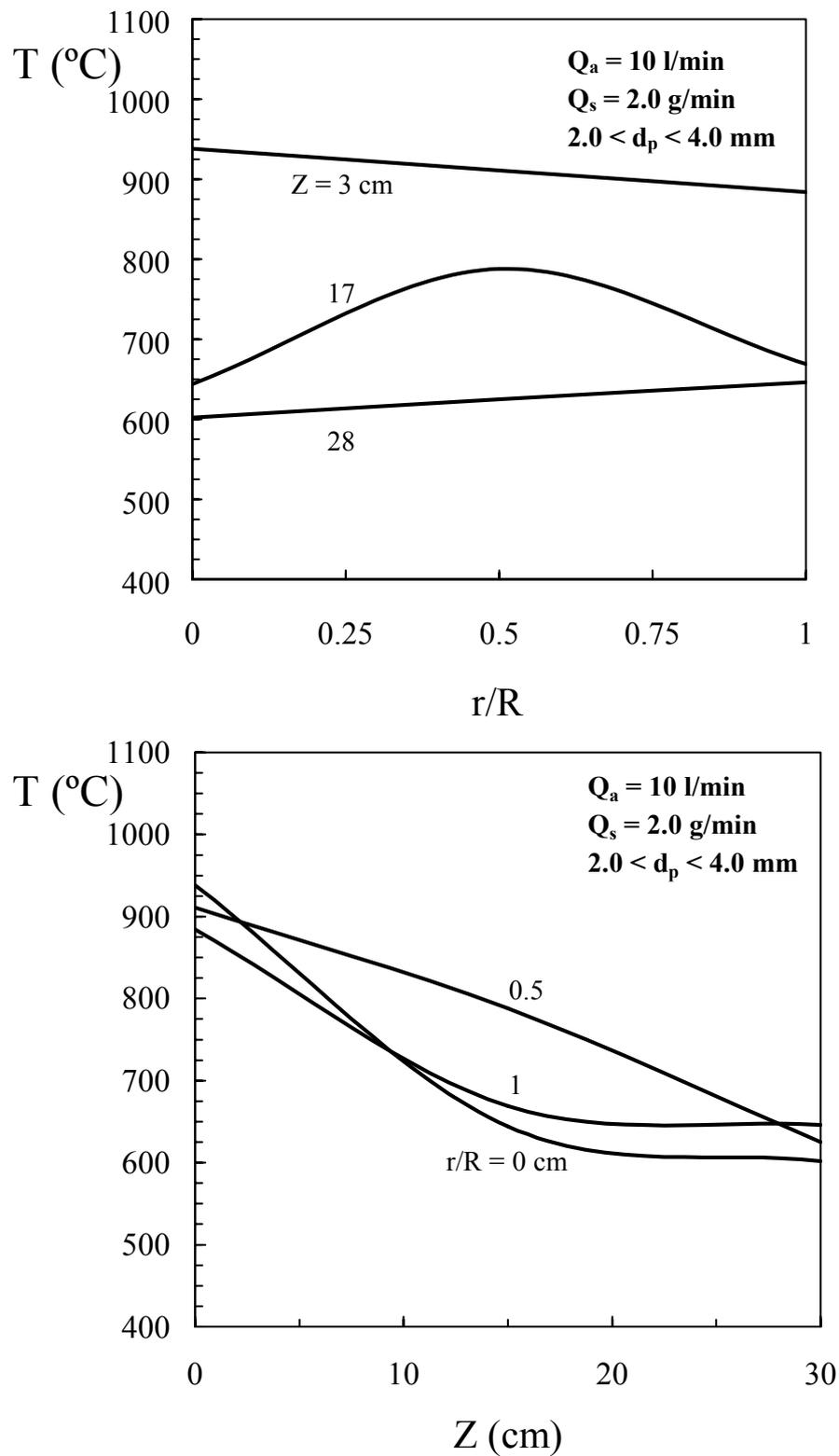


Figura 4.8. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.0 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

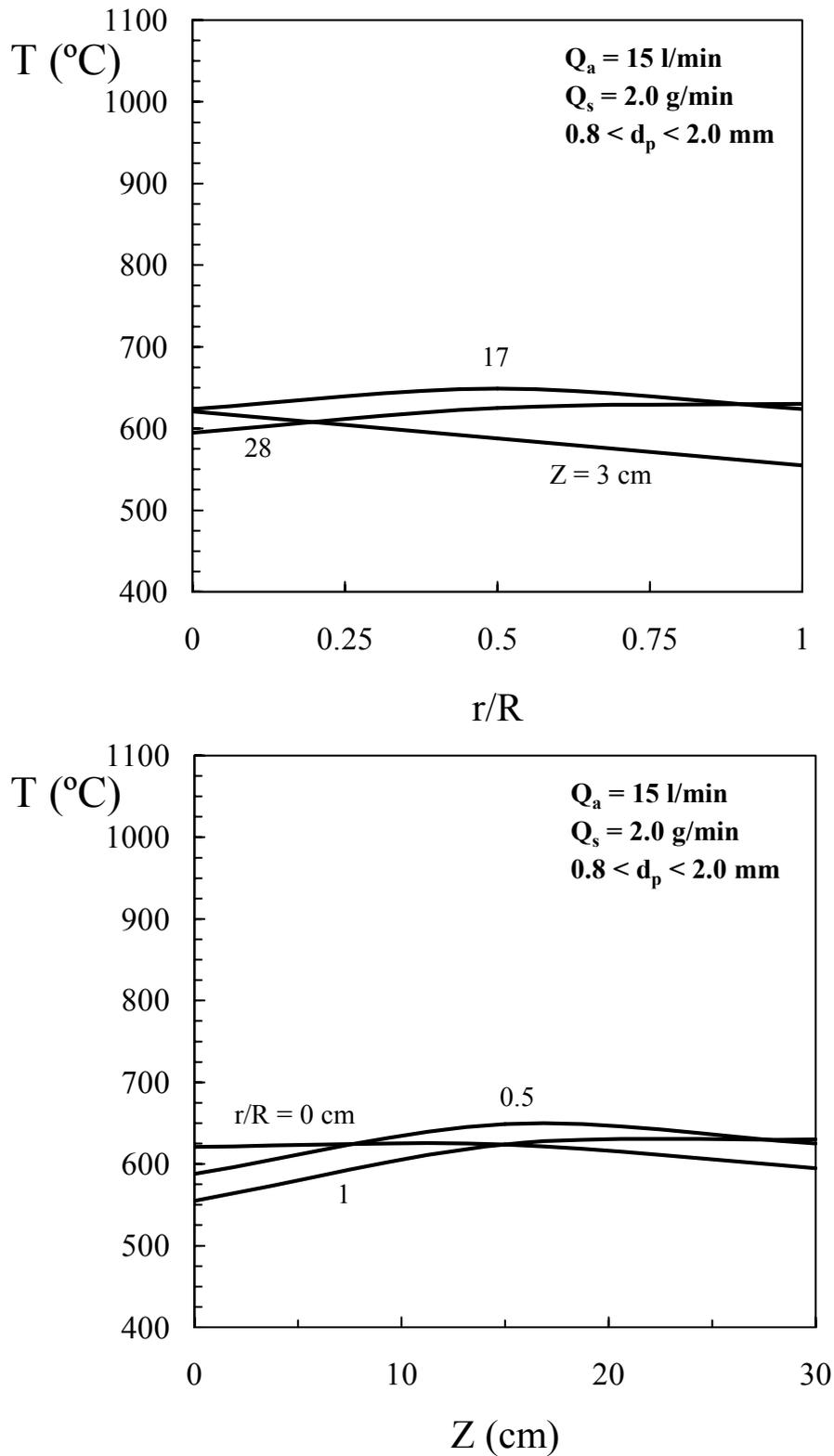


Figura 4.9. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15$ L min^{-1} , $Q_s = 2.0$ g min^{-1} , $0.8 < d_p < 2.0$ mm.

Como conclusión del análisis de los perfiles radiales de temperatura se puede afirmar que en general, éstos no son acusados, excepto en aquellas situaciones de menor turbulencia, provocado por valores bajos del caudal de serrín, de aire y valores elevados del diámetro de partícula.

De la observación de los perfiles longitudinales, gráficos inferiores de las Figuras 4.6-4.9, se deduce que en general la temperatura disminuye a medida que el nivel de lecho es mayor. Esto es debido a que la combustión ocurre preferentemente en la zona inferior del combustor. La presencia de la llama piloto garantiza esta localización de la combustión.

Comparando los gráficos inferiores de las Figuras 4.6 y 4.7 se observa que para el caudal de aire más bajo (10 L min^{-1}), el aumento del caudal de serrín hace más acusados los perfiles longitudinales correspondientes a la pared ($r/R= 1$) y a la posición intermedia entre el eje y la pared ($r/R= 0.5$), pero no se aprecia un efecto claro de esta variable sobre el perfil longitudinal en el eje ($r/R= 0$). Esta generación de un perfil longitudinal de temperatura se da para todos los diámetros de partícula ensayados, y se debe a que al aumentar la cantidad de serrín alimentado se genera un perfil de porosidad más acusado en un lecho efectivo mayor.

De la comparación de los perfiles longitudinales para el caudal de aire más elevado (15 L min^{-1}), gráfico inferior de la Figura 4.9, con los correspondientes al caudal de aire de 10 L min^{-1} , gráfico inferior de la Figura 4.7, se puede deducir que el aumento de caudal de aire produce en general una uniformización de la temperatura a lo largo del lecho.

4.4. CONDICIONES PARA LA OPTIMACION DEL RENDIMIENTO ENERGETICO

A partir de los valores puntuales de la temperatura en el interior del reactor para diferentes condiciones de operación: caudal de aire, caudal de serrín y diámetro de partícula, se ha calculado la temperatura media en volumen en el combustor a partir de los valores puntuales en las diferentes zonas del lecho, mediante la expresión:

$$T_m = \frac{\int V_i T_i}{\sum V_i} \quad (4.26)$$

En la Figura 4.10 se han representado los resultados de la temperatura media calculada para diferentes valores del caudal de serrín y para los dos valores del caudal de aire.

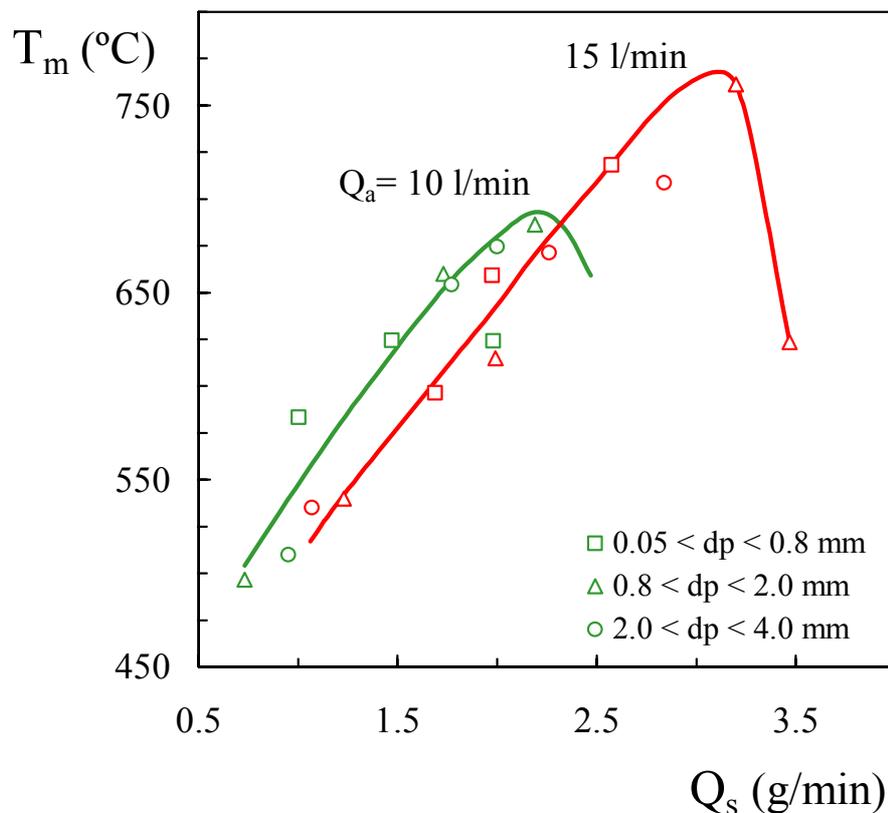


Figura 4.10. Efecto de las condiciones de operación sobre la temperatura media en volumen del combustor.

Se observa que al aumentar el caudal de serrín (independientemente del diámetro de partícula), la temperatura media en el combustor aumenta hasta alcanzar un valor máximo que para cada caudal de aire corresponde aproximadamente a la cantidad estequiométrica de serrín. Para un caudal de aire de 10 L min^{-1} la temperatura máxima es 690 °C alimentando la cantidad de serrín estequiométrica de 2.2 g min^{-1} . Para un caudal de aire de 15 L min^{-1} se alcanzan 770 °C alimentando 3.3 g min^{-1} de serrín. Es de destacar que el tamaño de partícula apenas afecta en la temperatura del combustor, al menos hasta tamaños de partícula inferiores a 4 mm . Este resultado indica la no limitación de la transferencia de materia y de calor en el intervalo de tamaños de partícula estudiados.

Aumentando el caudal de serrín por encima del estequiométrico, la temperatura media desciende debido a que parte de la energía producida en la combustión se invierte en calentar el serrín en exceso. Si bien queda fuera de la representación, se ha comprobado que cuando la alimentación es superior aproximadamente en un 50% a la estequiométrica, además de un importante descenso de la temperatura media se va acumulando material en el interior del combustor, lo que obliga a parar. En esta situación es importante la etapa de pirólisis.

4.5. COMPOSICION DE LOS GASES DE COMBUSTION. RESTRICCIONES MEDIOAMBIENTALES

En el apartado 2.4.3 se han descrito con detalle las técnicas y equipos de análisis utilizados para la determinación de la composición de los gases de salida del combustor. Con estos equipos se ha determinado la concentración de O₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ (expresada como % en volumen) y de NO y SO₂ (expresada en ppm) en los experimentos comentados en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. En las Figuras 4.11-4.13 se muestra la evolución de los componentes de la corriente gaseosa con el caudal de serrín alimentado. Los resultados corresponden a la fracción de serrín de tamaño intermedio ($0.8 < d_p < 2 \text{ mm}$) y a un caudal de aire de 15 L min^{-1} . Los resultados correspondientes al resto de sistemas experimentales se muestran en el apéndice D.

Tal como se observa en la Figura 4.11, el O₂ desciende linealmente al aumentar el caudal de serrín, hasta el valor estequiométrico de este caudal. Para valores superiores del caudal de serrín, la concentración de O₂ disminuye, pero sin llegar a anularse, incluso cuando la concentración de CO se hace importante.

La concentración de CO en la corriente de gases aumenta linealmente con el caudal de serrín. Este aumento se hace especialmente acusado a partir del punto estequiométrico, lo que es indicativo del inicio de la pirólisis parcial a partir de este punto. Cabe señalar que la concentración de CO es elevada, lo que puede explicarse por las limitaciones del contacto gas-sólido para un tiempo de residencia del gas muy pequeño, $< 0.1 \text{ s}$. Una aplicación industrial de este equipo exigirá corregir esta emisión.

La concentración de CO₂ aumenta aproximadamente de forma lineal hasta alcanzar el punto estequiométrico, y a partir de aquí aumenta mas lentamente al aumentar el caudal de serrín.

Tabla 4.1. Composición de los gases de salida del combustor para diferentes sistemas experimentales.

d_p (mm)	Q_a (l/min)	Q_s (g/min)	T_m (°C)	O_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	NO (ppm)	SO_2 (ppm)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)	CH_4 (%)
0.05 – 0.8	10	0.64	---	14.95	6.27	0.04	---	---	---	---	---
0.05 – 0.8	10	0.73	---	14.09	7.01	0.06	---	---	---	---	---
0.05 – 0.8	10	1.00	583	11.64	8.81	0.09	20.3	5.4	0.005	0.000	0.000
0.05 – 0.8	10	1.47	624	7.29	11.87	0.12	21.9	9.2	0.030	0.006	0.012
0.05 – 0.8	10	1.98	624	1.84	18.06	0.13	36.1	12.4	0.190	0.060	0.120
0.05 – 0.8	15	0.92	---	13.68	5.71	0.01	---	---	---	---	---
0.05 – 0.8	15	1.69	596	10.56	8.91	0.02	15.1	8.0	0.000	0.000	0.000
0.05 – 0.8	15	1.98	659	8.65	11.27	0.04	23.1	10.2	0.025	0.006	0.015
0.05 – 0.8	15	2.58	718	4.74	16.43	0.21	41.5	13.9	0.180	0.015	0.110
0.05 – 0.8	15	2.85	---	3.07	17.63	0.53	---	---	---	---	---
0.8 – 2.0	10	0.74	496	12.40	6.82	0.03	12.8	11.9	0.000	0.000	0.000
0.8 – 2.0	10	1.73	660	4.64	16.95	0.12	24.2	16.1	0.060	0.030	0.050
0.8 – 2.0	10	2.19	686	0.96	19.50	0.42	46.1	20.6	0.190	0.070	0.140
0.8 – 2.0	15	1.26	540	10.95	7.87	0.03	---	---	---	---	---
0.8 – 2.0	15	1.99	615	8.37	13.33	0.06	27.6	14.9	0.090	0.000	0.010
0.8 – 2.0	15	3.05	---	2.14	18.50	0.13	---	---	---	---	---
0.8 – 2.0	15	3.20	761	0.70	19.39	0.17	45.2	22.2	0.158	0.010	0.060
0.8 – 2.0	15	3.47	624	0.49	20.56	0.33	60.4	28.9	0.250	0.060	0.140
0.8 – 2.0	15	4.14	---	0.41	23.34	0.73	---	---	---	---	---
2.0 – 4.0	10	0.62	---	14.43	5.63	0.05	10.3	4.7	---	---	---
2.0 – 4.0	10	0.95	510	12.36	6.60	0.06	---	---	0.014	0.000	0.000
2.0 – 4.0	10	1.18	---	10.25	7.78	0.07	11.6	10.1	---	---	---
2.0 – 4.0	10	1.77	654	4.50	11.89	0.12	34.8	15.2	0.064	0.006	0.015
2.0 – 4.0	10	2.00	674	2.21	14.64	0.20	---	---	0.012	0.018	0.067
2.0 – 4.0	15	0.65	---	15.79	3.99	0.04	10.3	1.8	---	---	---
2.0 – 4.0	15	1.06	535	14.53	5.12	0.07	---	---	0.000	0.000	0.000
2.0 – 4.0	15	1.34	---	12.84	6.46	0.10	18.2	4.5	---	---	---
2.0 – 4.0	15	2.26	671	6.74	14.09	0.17	39.5	9.6	0.071	0.010	0.020
2.0 – 4.0	15	2.84	709	3.20	16.15	0.29	---	---	0.130	0.020	0.080

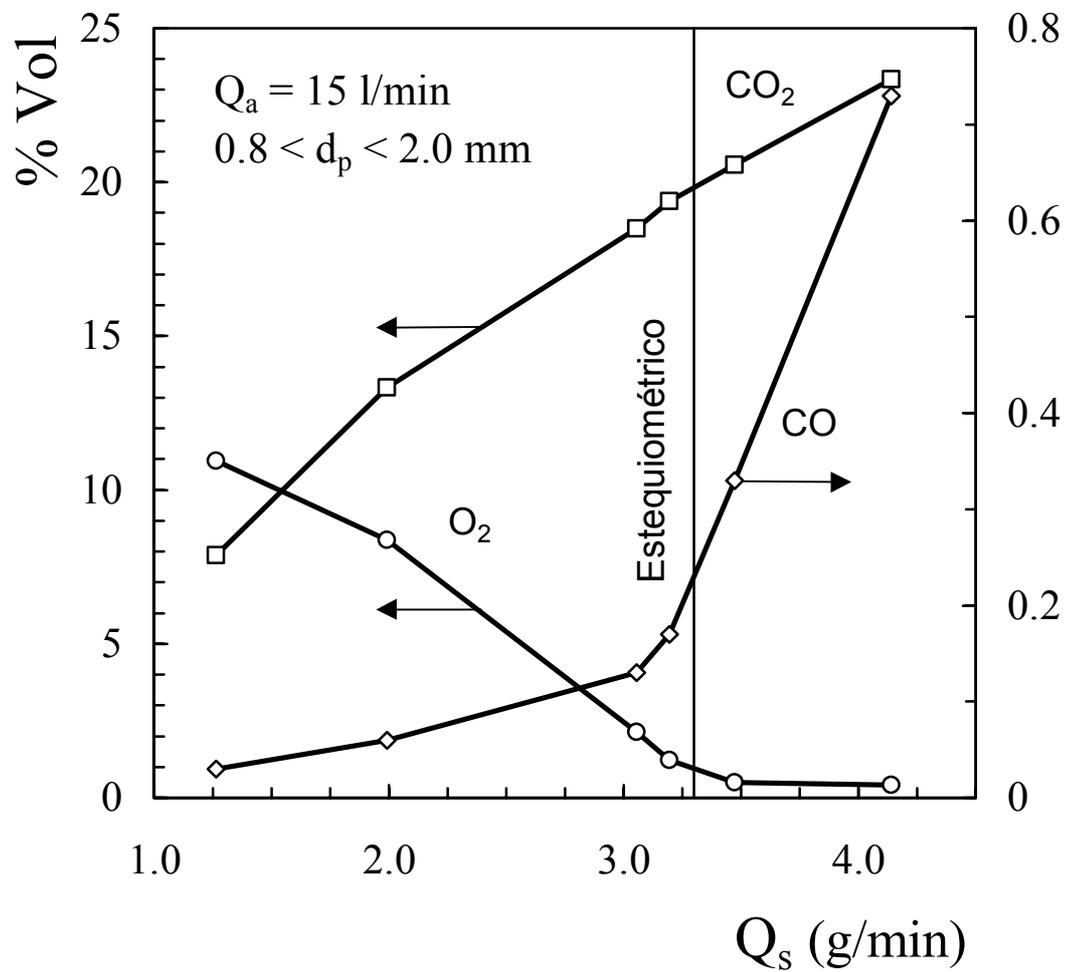


Figura 4.11. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de O_2 , CO_2 y CO (en %) en los gases de salida del combustor. $0.8 < d_p < 2.0$ mm, $Q_a = 15$ L min^{-1} .

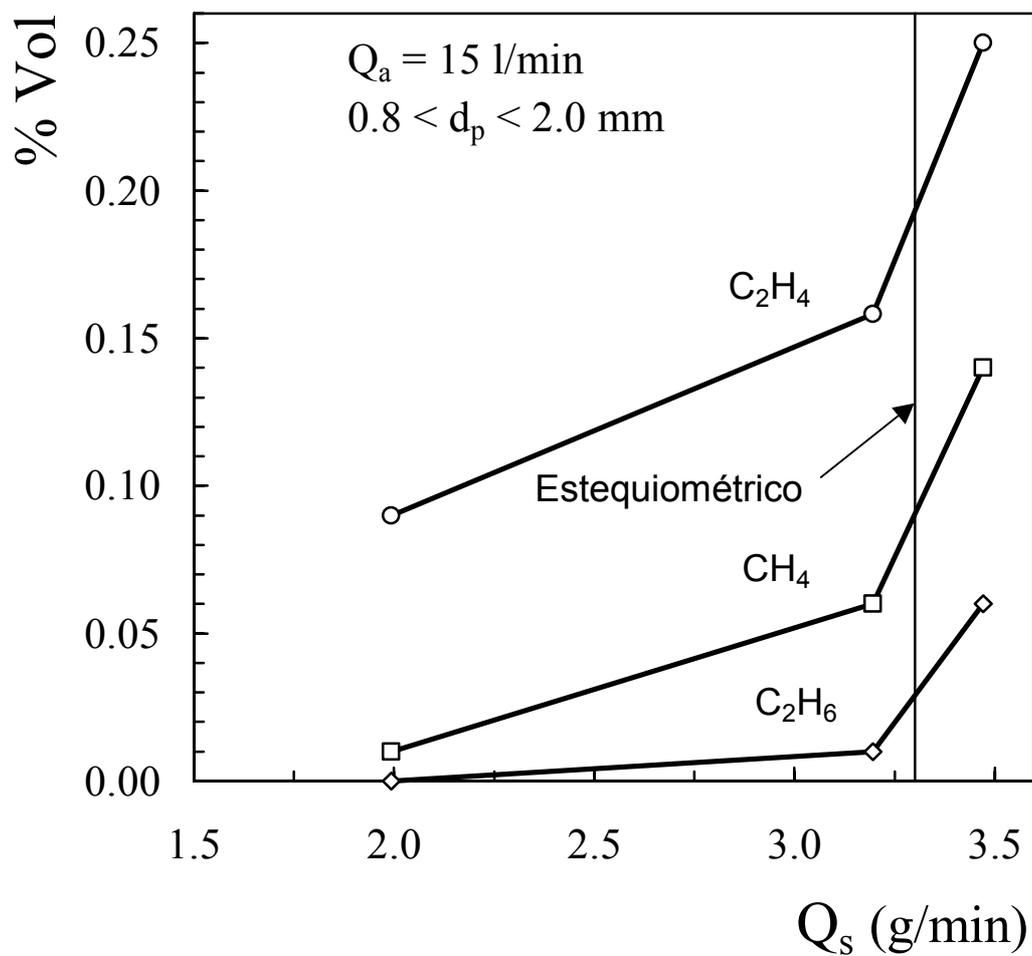


Figura 4.12. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de hidrocarburos CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 (en ppm) en los gases de salida del combustor. $0.8 < d_p < 2.0$ mm, $Q_a = 15$ L min^{-1} .

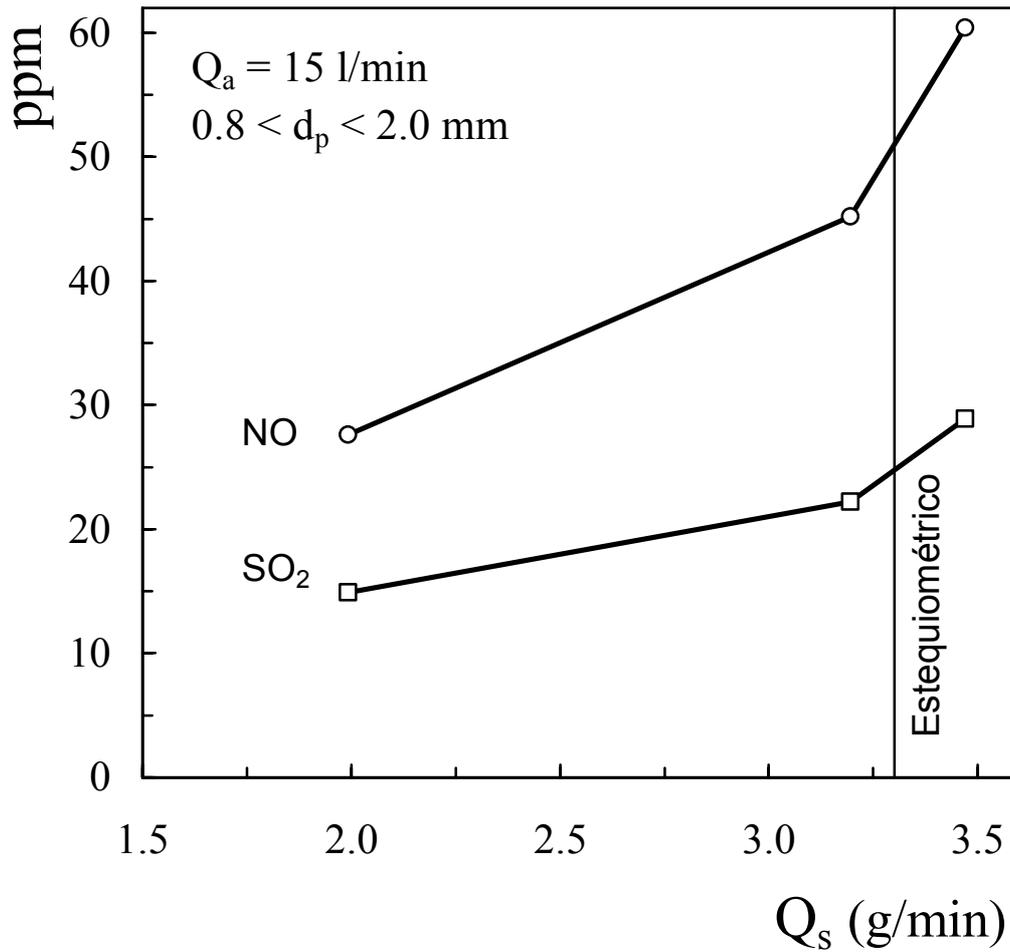


Figura 4.13. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de NO y SO_2 (en ppm) en los gases de salida del combustor. $0.8 < d_p < 2.0$ mm, $Q_a = 15$ L min^{-1} .

En la Figura 4.12 se observa el aumento de la concentración de hidrocarburos en los gases de salida al aumentar el caudal de serrín. Este aumento se hace especialmente acusado cuando el caudal de serrín es superior al estequiométrico. Este resultado aconseja operar con un caudal de serrín inferior al estequiométrico para minimizar este tipo de emisiones. En todos los sistemas experimentales estudiados el hidrocarburo más abundante es el etileno, seguido del metano y del etano. En las condiciones de operación estudiadas no se han detectado formaldehído, benceno y tolueno, cuya formación es del orden de ppm (mayor la de formaldehído) en condiciones de elevada concentración de CO (Hoerning y cols., 1996). Este resultado se puede explicar por el inevitable exceso de O₂ que lleva aparejada en este sistema la emisión de CO y que es suficiente para la combustión de hidrocarburos, que por su mayor peso molecular tengan una difusión más lenta en el material en pirólisis. La emisión de hidrocarburos ligeros se explica por su rápida difusión potenciada por el reducido tiempo de residencia del gas, < 0.1 s.

Tal como se observa en la Figura 4.13, las concentraciones de SO₂ y NO aumentan con el caudal de serrín particularmente al superar este el valor estequiométrico. Este aumento es atribuible al aumento de la temperatura en el combustor. En cualquier caso, la concentración de NO no supera los 60 ppm.

Estos resultados, especialmente la pequeña emisión de NO (motivado por la baja temperatura de combustión) son esperanzadores sobre la aplicación de esta tecnología comparándolos con las emisiones de plantas piloto de combustión de biomasa de lecho fluidizado (Euba, 1997) y de inyección de biomasa pulverizada (Winter y cols., 1989). En este sentido puede ser una interesante tecnología para la combustión combinada con carbón en plantas de generación de energía eléctrica, frente a otras que requieren la pulverización del carbón y la biomasa (Rüdiger y cols., 1996).

5. CINETICA DE LA PIROLISIS

5.1. CINETICA DE LA PIROLISIS DE BIOMASA EN LA BIBLIOGRAFIA

5.2. CONVERSION DE LA BIOMASA

5.2.1. Resultados cinéticos en termobalanza hasta 350 °C

5.2.1.1. Fracción pirolizable

5.2.1.2. Parámetros cinéticos

5.2.2. Resultados cinéticos en microrreactor de pirólisis en el intervalo 350-700 °C

5.3. RESULTADOS CINETICOS Y RENDIMIENTOS EN LA PLANTA PILOTO

5.3.1. Conversión de biomasa

5.3.2. Formación de productos

5.3.2.1. Gases

5.3.2.2. Líquidos volátiles

5.3.2.3. Char

5. CINÉTICA DE LA PIROLISIS

A la originalidad de la planta piloto desarrollada en esta Tesis para la pirólisis de residuos agroforestales debe añadirse la dificultad para obtener de la bibliografía un modelo cinético adecuado para el diseño y simulación del equipo. La heterogeneidad del material, las dificultades experimentales del estudio cinético y la diversidad de los planteamientos, objetivos y condiciones de operación de los trabajos de la bibliografía, son un obstáculo para aplicar en este trabajo los resultados de la bibliografía. De entre estos, los resultados obtenidos en plantas piloto de lecho fluidizado son los de mayor fiabilidad, pero su aplicabilidad en el spouted bed requiere por lo menos ser contrastada.

En consecuencia, en este apartado se ha hecho una contribución al estudio cinético de la pirólisis con objeto de comparar los resultados cinéticos del spouted bed, con los obtenidos en termobalanza y en el microrreactor de pirólisis, y con los correspondientes a la bibliografía.

El estudio en termobalanza ha perseguido determinar la cinética intrínseca de desaparición del reactante en la pirólisis de serrín y de corteza de pino. Los ensayos se han realizado en condiciones en las que el único fenómeno controlante es la velocidad de la reacción (tamaño de partícula pequeño y velocidades de calentamiento lentas).

El microrreactor de pirólisis ofrece mayores posibilidades de obtención de datos cinéticos que la termobalanza, al alcanzar rápidamente la temperatura deseada.

Se ha realizado un estudio cinético en la propia planta piloto. La comparación de los resultados con los de los equipos anteriores, permitirá establecer opiniones sobre el régimen cinético en este nuevo equipo y las restricciones del mismo. Además, se determinará el rendimiento de los diferentes productos (gas, líquido y char) y la composición de los mismos. La cinética de formación de cada producto y el conocimiento del efecto de las condiciones de operación sobre la selectividad permitirán establecer las condiciones óptimas de operación y serán las herramientas necesarias para posteriores estudios de cambio de escala.

5.1. CINÉTICA DE LA PIROLISIS DE BIOMASA EN LA BIBLIOGRAFIA

El estudio de la cinética de la pirólisis de la biomasa vegetal ha sido abordado en la bibliografía por su interés en sí misma, y por ser la pirólisis una etapa previa a otros procesos termoquímicos como la combustión y la gasificación. Desde la perspectiva del conocimiento de los mecanismos comprendidos en la pirólisis de la biomasa, pueden consultarse trabajos (Gardiner, 1966; Kilzer y Broido, 1965; Madorsky y cols., 1956,1958; Shafizadeh y cols., 1979) sobre la degradación del principal componente, celulosa, que transcurre mediante transglicosilación inter e intra-molecular en conjunción con la repolimerización de los monómeros resultantes (azúcares anhídridos como el levoglucosano). Sobre los mecanismos de degradación térmica de la lignina (segundo componente en importancia en la biomasa) pueden consultarse los trabajos de Goldstein (1975, 1976), Allan y Matilla (1971) y Goheen (1971).

La cinética intrínseca de la pirólisis será utilizada directamente en el diseño del pirolizador cuando se trabaje en condiciones isotrópicas, o bien será incorporada al modelado macrocinético de simulación el cual considera las limitaciones a la transferencia de materia y de calor inherentes a la pirólisis de partículas de tamaño apreciable. Son numerosos los modelos macrocinéticos propuestos para esta simulación (Miyanami y cols., 1977; Pyle y Zaror, 1984; Capart y cols., 1985; Villermaux y cols., 1986; Koufopoulos y cols., 1991; Chan y cols., 1985; Alves y Figueiredo, 1989; Antal, 1985; Fan y cols., 1978; Kansa y cols., 1977; Bilbao y cols., 1993a,b, 1994; Di Blasi, 1993a, 1994, 1996a,b).

Di Blasi (1993b) ha agrupado los modelos microcinéticos de la pirólisis de biomasa en tres categorías: a) Modelos globales de una etapa; b) modelos de varias reacciones de una etapa (de degradación primaria); c) modelos semiglobales de dos etapas (primaria y secundaria).

Los modelos más sencillos de simulación del reactor de pirólisis utilizan únicamente la cinética de desaparición de la materia prima (grupo a). Esta cinética es informativa realmente del proceso cuando los volátiles son los productos mayoritarios. Además, se mantiene su interés en la bibliografía porque la descomposición de la biomasa es la etapa clave del proceso global. Los resultados de la bibliografía sobre la cinética de pérdida de masa de la biomasa son muy dispares (Roberts, 1970; Fairbridge y Ross, 1978; Tran y Rai, 1978; Becker y cols., 1984; Antal y cols., 1980), lo que se explica en parte por la diversidad de materiales estudiados.

Sin embargo, ante la discrepancia de los resultados para el mismo material (la celulosa es el material más estudiado) diferentes autores han analizado, como causa determinante de esta discrepancia, las limitaciones o simplificaciones en la metodología experimental y de análisis de datos cinéticos. Antal y cols. (1980) agrupan los resultados de la bibliografía según que la medida de la temperatura en la experimentación en termobalanza se haya realizado fuera de la muestra (energía de activación entre 210 y 250 kJ mol⁻¹), en el gas (entre 138 y 210 kJ mol⁻¹) y en el sólido (entre 109 y 138 kJ mol⁻¹).

Bilbao y cols. (1987a) han estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento y de la consideración de la fracción no pirolizada a temperaturas inferiores a 250 °C sobre la cinética calculada a partir de experimentos dinámicos. Bilbao y cols. (1987b) proponen un modelo para corregir la diferencia de temperatura entre la muestra y el dispositivo de medida para elevadas velocidades de calentamiento. Milosavljević y Suuberg (1995) han agrupado los resultados de la bibliografía en los correspondientes a una alta velocidad de calentamiento (> 10 K min⁻¹) para los que la energía de activación es 140 kJ mol⁻¹, y los que utilizan una baja velocidad de calentamiento (< 10 K min⁻¹) cuyos resultados corresponden a una energía de activación de 193 kJ mol⁻¹. Sin embargo estos autores atribuyen la discrepancia de los resultados no a la velocidad de calentamiento en sí, sino al intervalo de temperatura en el que se realiza realmente el estudio como consecuencia de la velocidad de calentamiento. Así, por debajo de 327 °C Milosavljević y Suuberg (1995) proponen una energía de activación de 218 kJ mol⁻¹ con un orden variable de reacción, que es cero a bajas conversiones y aumenta hasta uno. A temperaturas superiores a 327 °C proponen una energía de activación de 140 kJ mol⁻¹ con un orden de reacción uno durante todo el proceso. Un cambio similar en el mecanismo de la pirólisis de la celulosa había sido observado por Roberts (1970) a 300 °C.

Antal y Várhegyi (1997) hacen una valoración de los errores sistemáticos del TGA resaltando la importancia de factores como: El gas inerte utilizado (el He es mejor conductor que el N₂ y minimiza la diferencia entre la temperatura de la muestra y el gas); la necesidad de calibrar los resultados con experimentos en blanco en los que la medida de la temperatura se realiza en el interior de la muestra; la velocidad de calentamiento, que ha de ser menor de 2 °C min⁻¹ para evitar limitaciones en la transmisión de calor. Con estas condiciones, la energía de activación sostenida por estos autores es 240 kJ mol⁻¹. Reynolds y Burnham (1997) abundan sin embargo en la dificultad de conocer con precisión la temperatura en el TGA y atribuyen errores de

15-20 °C a este equipo comparándolo con el más preciso de micropirólisis (Pyromat) el cual opera con velocidad de calentamiento constante.

La determinación cinética de pérdida de masa de la biomasa está sujeta a mayores dificultades. La principal es la diversidad de materiales estudiados y el efecto de la composición en la pirólisis. Así, Bilbao y cols. (1989a) explican la cinética de pirólisis de diferentes materiales lignocelulósicos en virtud de su composición en celulosa, hemicelulosa y lignina, cuya cinética individual de pirólisis habían determinado previamente (Bilbao 1987a,b, 1989b). Además, Antal y Várhegyi (1995) apuntan el efecto del material inorgánico (cenizas) y el efecto de las reacciones secundarias, fundamentalmente de la interconversión entre volátiles y char.

En general, las discrepancias entre los resultados cinéticos para la pirólisis de biomasa son atribuibles a los aspectos experimentales y metodológicos antes apuntados para los estudios de pirólisis de celulosa. Bilbao y cols. (1990) han comparado los resultados cinéticos de experimentos isoterms y dinámicos en termobalanza para diferentes materiales lignocelulósicos. Asimismo estos autores (Bilbao y cols., 1993a, 1994) han analizado el efecto de la velocidad de calentamiento en el perfil de temperatura en el sólido, proponiendo un modelo matemático para el cálculo preciso de este perfil. Font y Williams (1995) han analizado el efecto de las condiciones de operación (velocidad de calentamiento, calor de reacción, intervalo de temperatura) operando a velocidad de calentamiento constante, sobre los resultados cinéticos.

Los modelos más completos para la simulación de equipos de pirólisis (Di Blasi 1993a, 1994, 1996a,b) requieren de modelos microcinéticos que identifiquen la formación individual de los productos deseados. Con este fin se han propuesto diferentes esquemas cinéticos, que se comentarán a continuación, para la pirólisis de cada uno de los tres componentes principales de la biomasa vegetal: celulosa, lignina y hemicelulosa (utilizando xilano como compuesto representativo).

Aquí habría que apuntar también la diversidad de equipos experimentales y la diferencia de escalas de trabajo utilizados para el estudio cinético. Así, se ha utilizado el análisis termogravimétrico (TGA) o el análisis térmico diferencial (DTA) (Figueiredo y cols., 1989; Alves y Figueiredo, 1988), combustor de parrilla (Nunn y cols., 1985a,b), horno tubular (Thurner y Mann, 1981), reactor de transporte neumático (Scott y cols., 1988) y lecho fluidizado burbujeante (Scott y cols., 1988; Liden y cols., 1988; Bilbao y cols., 1988; Bilbao y cols., 1989c; Font y cols., 1986, 1990; Samolada y Vasalos, 1991) y micropirólizador (Font y cols., 1990). Los

resultados de los lechos fluidizados y del micropirólizador son más fiables, por la isothermicidad del sólido. Sin embargo, mientras en el lecho fluidizado será inevitable el periodo de inducción para que se adquiera la homogeneidad de la temperatura, en el equipo de micropirólisis se elimina este periodo de inducción. Lanzetta y cols. (1997) han propuesto un nuevo equipo (horno eléctrico con muestra extendida con pequeño espesor y calentada por radiación), que combina las ventajas del TGA y del horno tubular, para eliminar las limitaciones a la transferencia de materia y de calor.

Algunos de los esquemas cinéticos inicialmente propuestos para la pirólisis de la celulosa (Shafizadeh, 1978) individualizan la formación como producto primario de levoglucosano como producto líquido, junto con el char, resto de líquidos volátiles y de gases. Simmons y Gentry (1986b) consideran una etapa secundaria de transformación del levoglucosano a productos gaseosos (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2) en el intervalo 360-595 °C. Otros autores (Broido, 1976; Bradbury y cols., 1979; Di Blasi, 1996a) consideran una etapa inicial, previa a la descomposición en volátiles, char y gases, en la que la celulosa se transforma en "celulosa activa" o celulosa deshidratada. Varhegyi y cols. (1993) y Milosavljevic y Suuberg (1995) proponen la vía de activación de la celulosa en paralelo con la transformación directa a char, a volátiles y a gases.

Sin considerar la etapa de activación de la celulosa, cuya cinética tiene poco interés práctico y es por otro lado difícilmente medible, también se han propuesto esquemas cinéticos de transformación en paralelo de la celulosa a char, volátiles y gas (Broido y Nelson, 1975; Bradbury y cols., 1979; Shafizadeh y cols., 1979; Antal, 1983; Kojima y cols., 1991; Lanzetta y cols., 1997). Este esquema cinético está soportado por la evidencia de que la etapa de activación de la celulosa es muy rápida comparada con la posterior descomposición, al menos hasta 370 °C (Di Blasi, 1996a).

Con objeto de cuantificar la producción individual de gases, Hajaligol y cols. (1982) establecen un esquema cinético de etapas independientes en paralelo de transformación de la celulosa en el intervalo 300-1000 °C, para la formación de CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , H_2 , CH_3OH , CH_3CHO , butano y etanol, acetona y furano, acético, H_2O , CO y CO_2 . En esta línea han trabajado Simmons y Gentry (1986a) y Bilbao y cols. (1995).

La pirólisis de la lignina es considerada por Antal (1983) en el intervalo 500-750 °C, de forma similar a la de celulosa, con un esquema de transformación en paralelo a char, gas y volátiles. Jegers y Klein (1985) plantean un esquema en el que a 400 °C el producto de interés es el conjunto de guaiacol, catecol, metilcatecol y etilcatecol, los

cuales en una segunda etapa en serie son transformados a gases y volátiles. Nunn y cols. (1985a) establecieron un esquema cinético, similar al propuesto por los mismos autores para la pirólisis de biomasa (madera), en el que se forman en paralelo volátiles e individualmente los siguientes gases: CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂O, HCHO, H₂O y HCHO, C₃H₆ y CH₃CHO.

Para la pirólisis de la biomasa, algunos autores (Koufopoulos y cols., 1989; Bilbao y cols., 1989a) proponen la cinética como la combinación de la correspondiente a los tres componentes, celulosa, lignina y hemicelulosa (xilano). Alves y Figueiredo (1988) proponen la consideración de la transformación a gases de los constituyentes de la biomasa durante la pirólisis, esto es, de una serie de componentes de la biomasa en evolución y que en orden creciente de estabilidad térmica, serán: hemicelulosa, celulosa y macromoléculas constituyentes de la lignina.

El esquema cinético más aplicado en la bibliografía es el propuesto por Shafizadeh (1975), que identifica los tres productos de interés potencial en la pirólisis, char, líquidos volátiles (tar) y gases como productos primarios, y como reacciones secundarias las dos transformaciones de los líquidos volátiles hacia los otros productos, por craqueo para formar gases y por polimerización para engrosar el char, Figura 5.1. La validez de este esquema ha sido comprobada posteriormente en el ajuste de sus datos por diferentes autores (Shafizadeh y Chin, 1977; Thurner y Mann, 1981; Chan y Krieger, 1981; Chan y cols., 1985; Font y cols., 1990; Kojima y cols., 1991; Samolada y Vasalos, 1991).

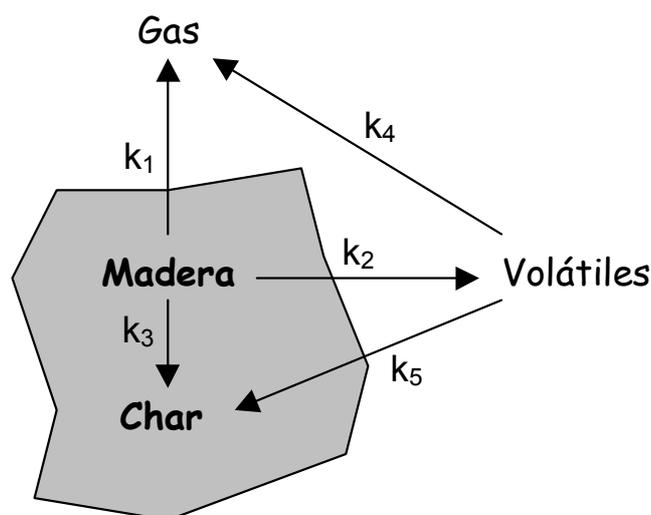


Figura 5.1. Esquema cinético propuesto por Shafizadeh (1975).

La importancia de las etapas de craqueo y de polimerización depende de la temperatura. Así, Liden y cols. (1988) a partir de resultados en lecho fluidizado en el intervalo 430-625 °C, comprueban que la polimerización de los volátiles a char no es apreciable frente al craqueo a gases. Di Blasi (1993a) sostiene igualmente que el craqueo es más rápido que la repolimerización. Esta evidencia, junto con la imposibilidad de separar en el modelado cinético las etapas 4 y 5 del esquema cinético de la Figura 5.1, lleva a trabajar con este esquema considerando únicamente la formación de gas y de char por las etapas primarias, 1 y 2. Sin embargo, en condiciones de elevado tiempo de residencia y a temperatura baja o moderada algunos autores (Koufopoulos y cols., 1991) sí hacen hincapié en la importancia de la interacción entre los gases y volátiles con el char, la cual carecerá de relevancia en condiciones de pirólisis rápida.

Byngyan y cols. (1992) establecen tres situaciones sobre el esquema de la Figura 5.1, en función de la temperatura de pirólisis: Por debajo de 250 °C se forman preferentemente char y gases (CO_2 , CO y H_2O); por encima de 400 °C, se forman además volátiles y en los gases es importante la concentración de H_2 , CH_4 e hidrocarburos C_nH_m ; por encima de 700 °C es importante el craqueo de los volátiles, contribuyendo al aumento de la concentración de los tres componentes anteriores en la corriente de gases. El aumento del tiempo de residencia contribuye al craqueo.

Entre las modificaciones más notables del esquema de la Figura 5.1, Ahuja y cols. (1996) agrupan en un único lump los gases y los volátiles y establecen dos etapas de evolución del char primario, hacia un char secundario, el cual a su vez se transforma en un char estable y en gases. Este esquema podrá representar la realidad en condiciones de temperatura moderada y elevado tiempo de residencia, para las que adquiere importancia la repolimerización de los volátiles a char y hay realmente una evolución del char.

Otros modelos cinéticos, persiguiendo cuantificar la producción individual de los componentes del lump de productos gaseosos, establecen un esquema cinético con etapas individuales de formación de cada uno de ellos. Así, Nunn y cols. (1985a) en el intervalo 327-1127 °C identifica la formación en paralelo de un lump de volátiles (un máximo del 55 % en masa a 627 °C) e individualmente de CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O , HCHO , H_2O y HCHO , C_3H_6 y CH_3CHO . Bilbao y cols. (1989c) ajustan sus datos en lecho fluidizado en el intervalo 600-750 °C a un esquema de formación en paralelo de CO , CO_2 , H_2 y CH_4 . Posteriormente (Bilbao y cols., 1995) comparan los

resultados de la formación individual de CO_2 e H_2 de la pirólisis de serrín con los de la pirólisis de celulosa.

5.2. CONVERSION DE LA BIOMASA

5.2.1. Resultados cinéticos en termobalanza hasta 350 °C

El tratamiento de datos cinéticos se ha realizado tomando como base de estudio la expresión cinética:

$$-\left(\frac{1}{W_0}\right)\left(\frac{dW}{dt}\right) = k \left[\frac{(W - W_\infty)}{W_0}\right]^n \quad (5.1)$$

Considerando la definición de conversión:
$$X = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \quad (5.2)$$

la ec. (5.1) adopta la expresión:
$$\frac{dX}{dt} = k (X_\infty - X)^n \quad (5.3)$$

donde X_∞ es la conversión máxima o fracción másica pirolizable.

Linealizando la ec. (5.3):
$$\log \frac{dX}{dt} = \log k + n \log (X_\infty - X) \quad (5.4)$$

Hay que observar que la definición utilizada de la conversión, ec. (5.2), corresponde a la conversión o rendimiento de gas y líquidos volátiles del material sólido (biomasa de partida y char en formación). Se ha tomado como masa de referencia, W_0 , la del serrín seco, excluyendo por tanto el contenido de humedad. Se persigue que los resultados sean reproducibles para materias primas con distinta humedad.

Se ha trabajado con un tamaño de partícula límite de 0.2 mm para evitar restricciones cinéticas por la transferencia de materia y de calor en el interior de las partículas. Este tamaño es inferior al utilizado generalmente en la bibliografía para evitar estos problemas (Thurner y Mann, 1981; Koufopoulos y cols., 1989; Ahuja y cols., 1996) y es el valor límite calculado por Simmons y Gentry (1986b) para el estudio cinético de la biomasa sin restricciones físicas.

La determinación de fracción de biomasa pirolizable se ha realizado en experimentos isoterms en el intervalo entre 100 y 500 °C. La temperatura se alcanza con una velocidad de calentamiento baja, 2 °C min⁻¹, para garantizar la medida correcta de la temperatura de la muestra.

Tras los ensayos previos en régimen isoterma, el estudio cinético se ha realizado mediante experimentos isotermos en el intervalo entre 200 y 300 °C y siguiendo secuencias de temperatura-tiempo, entre 2 y 20 °C min⁻¹.

5.2.1.1. Fracción pirolizable

Un factor determinante en el estudio cinético es la fracción de biomasa pirolizable, X_{∞} , o valor máximo de la conversión, respecto al cual se establece la ecuación cinética.

Mientras en el serrín de pino el contenido de cenizas es pequeño, en torno al 0.2% de la materia total, la corteza de pino tiene un contenido medio en cenizas del 14.0%. En el cálculo de X_{∞} es necesario considerar la masa orgánica susceptible de ser degradada y no la masa total, por lo que, en consecuencia, se ha considerado el contenido de cenizas.

En la Figura 5.2 se muestran los resultados de la fracción pirolizable obtenidos para diferentes temperaturas, hasta 500 °C, para el serrín y para la corteza de pino. Tal y como se observa en la Figura 5.2 tras considerar las cenizas, la fracción pirolizable es superior para el serrín que para la corteza para temperaturas superiores a 260 °C. Hay que señalar que los resultados obtenidos para el serrín de pino son muy similares a los obtenidos por Bilbao y cols. (1990).

Con objeto de facilitar su manejo en el estudio cinético, los resultados experimentales se han ajustado a las siguientes expresiones:

Serrín

$$T < 475 \text{ K} \quad X_{\infty} = -4.78 \cdot 10^{-2} + 1.75 \cdot 10^{-4} T \quad (5.5)$$

$$475 \text{ K} < T < 550 \text{ K} \quad X_{\infty} = 0.724 \exp \left[- (T - 593)^2 / 4662 \right] \quad (5.6)$$

$$550 \text{ K} < T < 775 \text{ K} \quad X_{\infty} = 0.599 + 1.94 \cdot 10^{-4} T \quad (5.7)$$

Corteza

$$T < 475 \text{ K} \quad X_{\infty} = -4.78 \cdot 10^{-2} + 1.75 \cdot 10^{-4} T \quad (5.8)$$

$$475 \text{ K} < T < 775 \text{ K} \quad X_{\infty} = 0.097 + 1105/T - 517800/T^2 \quad (5.9)$$

La bondad del ajuste de las ecs. (5.5)-(5.9) a los datos experimentales se muestra en la Figura 5.2, donde las líneas se han calculado y los puntos son los resultados experimentales.

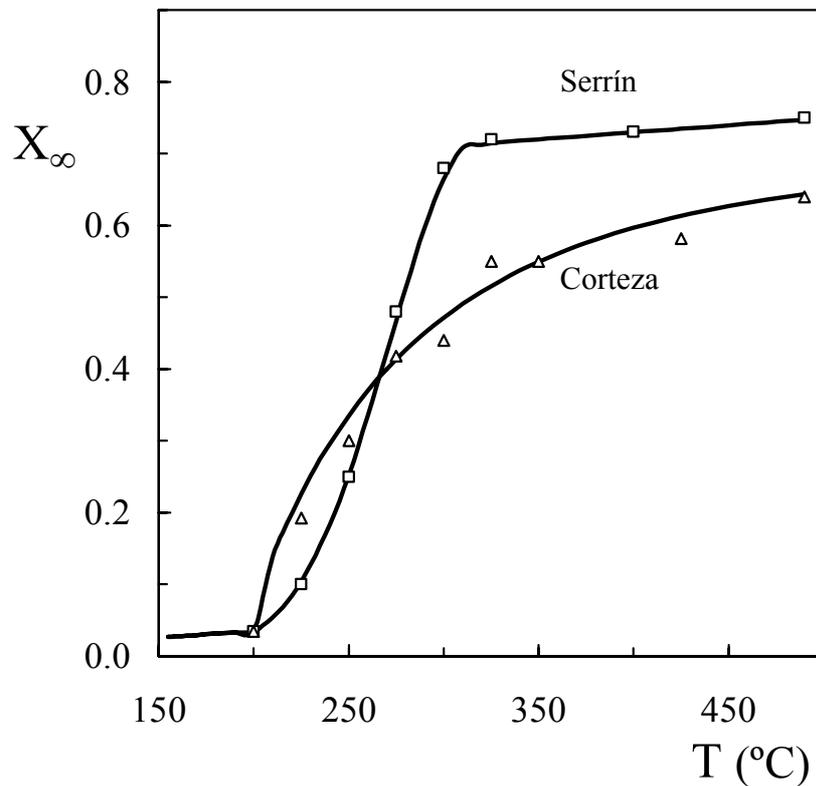


Figura 5.2. Efecto de la temperatura sobre la fracción pirolizable. Puntos, resultados experimentales; líneas, calculadas con las ecs. (5.5)-(5.9).

En la Figura 5.2 se aprecian para el serrín de pino tres etapas claramente diferenciadas. 1) La fracción pirolizable por debajo de 200 °C corresponde a componentes volátiles (resinas, aromas,...). Por su reducido interés no se ha considerado este tramo en la Figura 5.2. 2) Entre 200 °C y 280 °C, la fracción pirolizable aumenta exponencialmente con la temperatura hasta 0.7. 3) Por encima de 280 °C, X_{∞} aumenta linealmente y de forma poco pronunciada.

El efecto de la temperatura sobre la fracción pirolizable de la corteza es diferente. En la Figura 5.2 se observa que al aumentar la temperatura aumenta gradualmente la fracción pirolizable hasta un valor inferior al correspondiente al serrín. Esta diferencia de resultados es consecuencia del mayor contenido de lignina en la corteza, material cuya fracción pirolizable es inferior a la de los otros componentes de la biomasa (Hajaligol y cols., 1982; Nunn y cols., 1985a,b).

5.2.1.2. Parámetros cinéticos

La pirólisis en régimen isoterma ofrece los resultados de las Figuras 5.3 y 5.4, para serrín y corteza de pino, respectivamente. Desafortunadamente estos datos presentan dos inconvenientes para el estudio cinético. 1) La pirólisis a baja temperatura es muy lenta y la derivación de los datos de X vs. t está sujeta a errores apreciables. Esto resulta muy evidente a 200 °C para los resultados del serrín. Asimismo este problema afecta a la determinación de la fracción pirolizable. 2) A elevadas temperaturas la pirólisis es rápida y transcurre completamente en un intervalo reducido de tiempo. Este problema es importante por encima de 300 °C para el serrín. En consecuencia, de los datos de pirólisis isoterma puede realizarse únicamente el estudio cinético en el intervalo entre 200 y 300 °C.

Se ha aplicado el método diferencial de análisis de datos a los resultados de los experimentos isotermos. En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestra el ajuste a la ec. (5.4) de los resultados de $\log dX/dt$ vs. $\log (X_{\infty}-X)$, para 300 °C. Los resultados correspondientes a otras temperaturas se muestran en el apéndice E. Es de destacar que los resultados correspondientes a 200 °C quedan muy dispersos, lo que se explica porque la pirólisis a esta temperatura es muy lenta y por tanto son elevados los errores en la derivación de las curvas de X vs. t (Figuras 5.3 y 5.4). El buen ajuste de los resultados de las Figura 5.5 y 5.6 y de las correspondientes a 250 y 275 °C para el serrín y los correspondientes a 275 °C para la corteza de pino a una recta de pendiente igual a la unidad pone de manifiesto que en el intervalo entre 250 y 300 °C el orden de la pirólisis de los dos materiales estudiados puede considerarse 1.

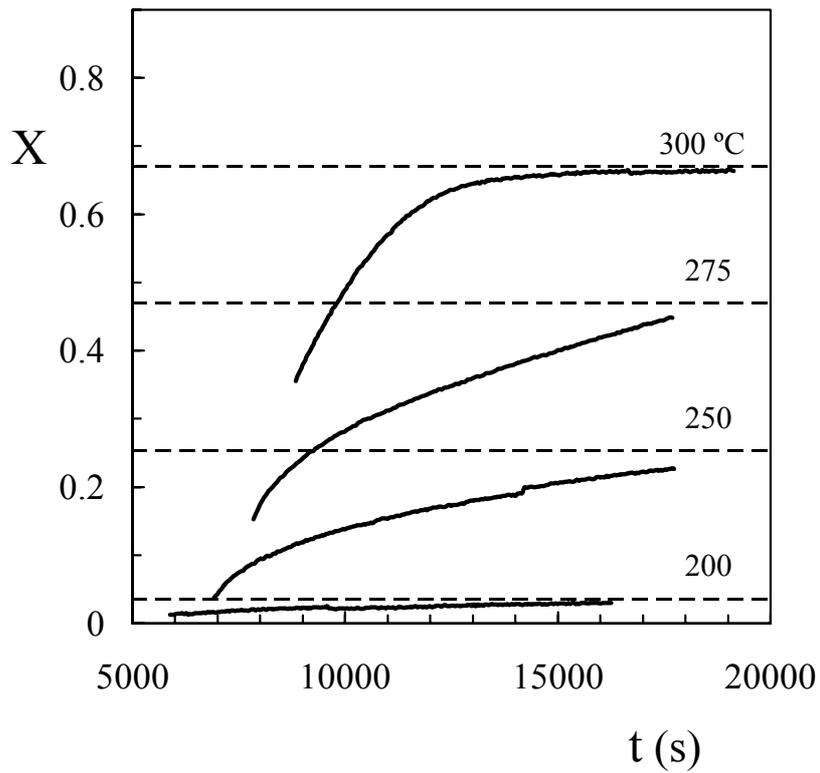


Figura 5.3. Evolución con el tiempo de la conversión en la pirólisis de serrín a diferentes temperaturas.

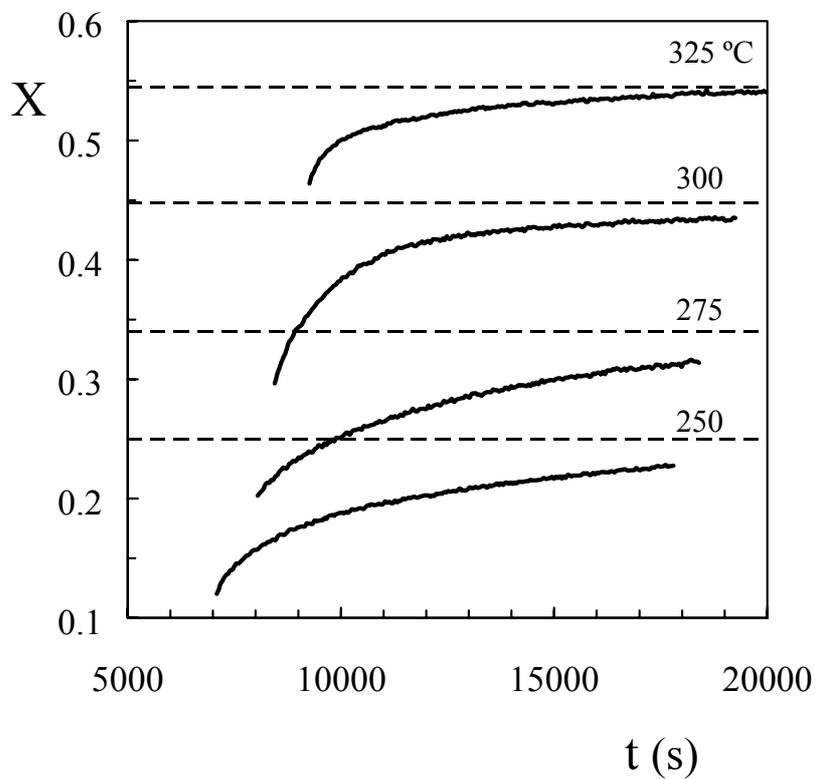


Figura 5.4. Evolución con el tiempo de la conversión en la pirólisis de corteza de pino a diferentes temperaturas.

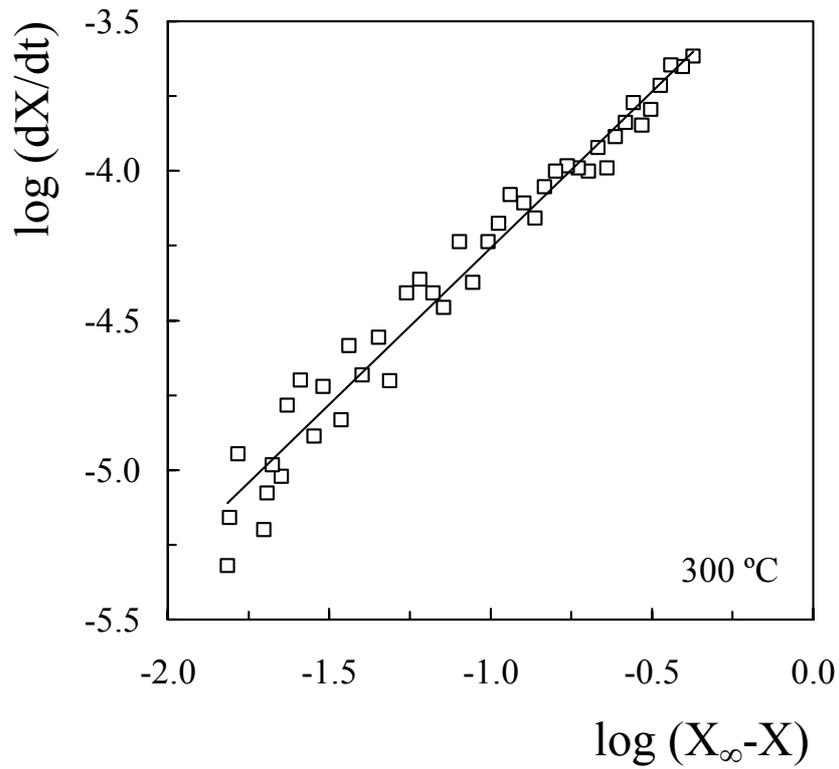


Figura 5.5. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 300 °C.

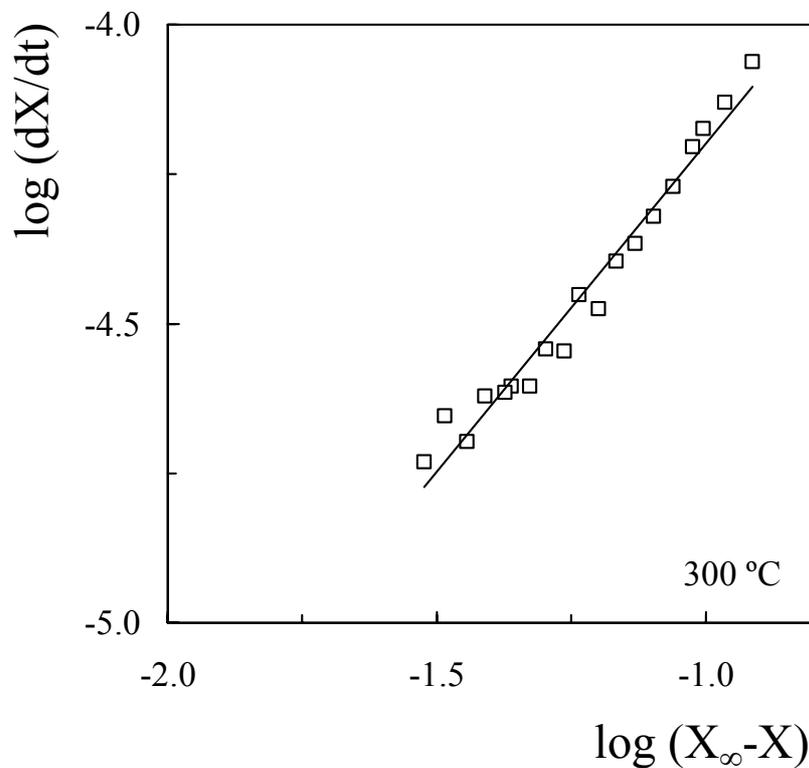


Figura 5.6. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 300 °C.

Adoptando el orden uno se ha aplicado el método integral de análisis de datos a los resultados en el intervalo entre 250 y 300 °C. En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestra el ajuste de los resultados experimentales a 300 °C, para los dos materiales, a la ecuación cinética integrada:

$$\ln \frac{X_{\infty} - X}{X_{\infty} - X_i} = kt_i - kt \quad (5.10)$$

donde el subíndice i corresponde a las condiciones iniciales del periodo isoterma.

Del ajuste de las Figuras 5.7 y 5.8 se han determinado los valores de k a 300 °C, que son 0.036 min⁻¹ para el serrín y 0.030 min⁻¹ para la corteza de pino.

Del análisis del ajuste a la ec. (5.10) de los resultados para T < 275 °C, mostrado en las Figuras del apéndice F, se concluye que la constante cinética en este intervalo es independiente de la temperatura, lo que puede explicarse por estar controlada la pirólisis por etapas de activación de los componentes. Para T < 275 °C, k= 0.016 min⁻¹ para el serrín y k= 0.033 min⁻¹ para la corteza de pino.

Para determinar los parámetros cinéticos en un intervalo más amplio se ha utilizado la experimentación en régimen dinámico. Esta debe realizarse con una secuencia de temperatura-tiempo suficientemente lenta para garantizar que la medida de la temperatura corresponde a la temperatura de la muestra. Se han utilizado secuencias de 2, 10, 15 y 20 °C min⁻¹ considerando que aumentando la secuencia se adelanta en el tiempo la pirólisis completa. La temperatura inicial ha sido 250 °C atendiendo a que por debajo los resultados no eran reproducibles. Los resultados de conversión vs. tiempo se muestran en las Figuras 5.9 y 5.10 correspondientes a serrín y a corteza de pino, respectivamente. La limitación superior de la temperatura corresponde a 350 °C para la rampa de 2 °C min⁻¹. La temperatura límite para las secuencias de 10, 15 y de 20 °C min⁻¹ es aproximadamente 370 °C para las tres, debido a que como se observa en las Figuras 5.9 y 5.10, los resultados de conversión vs. tiempo para estas tres secuencias son muy similares, particularmente para el serrín.

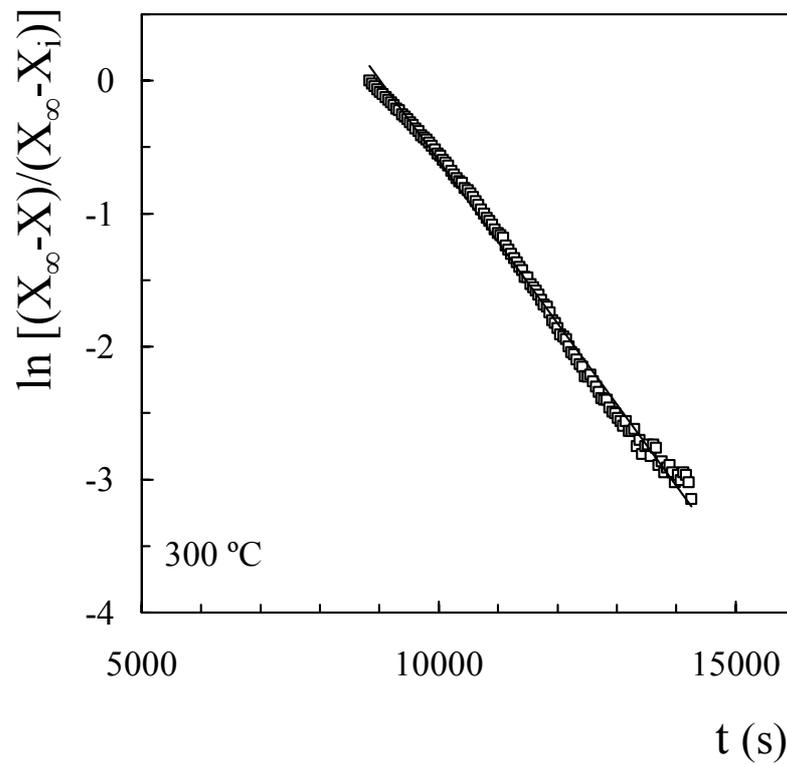


Figura 5.7. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 300 °C.

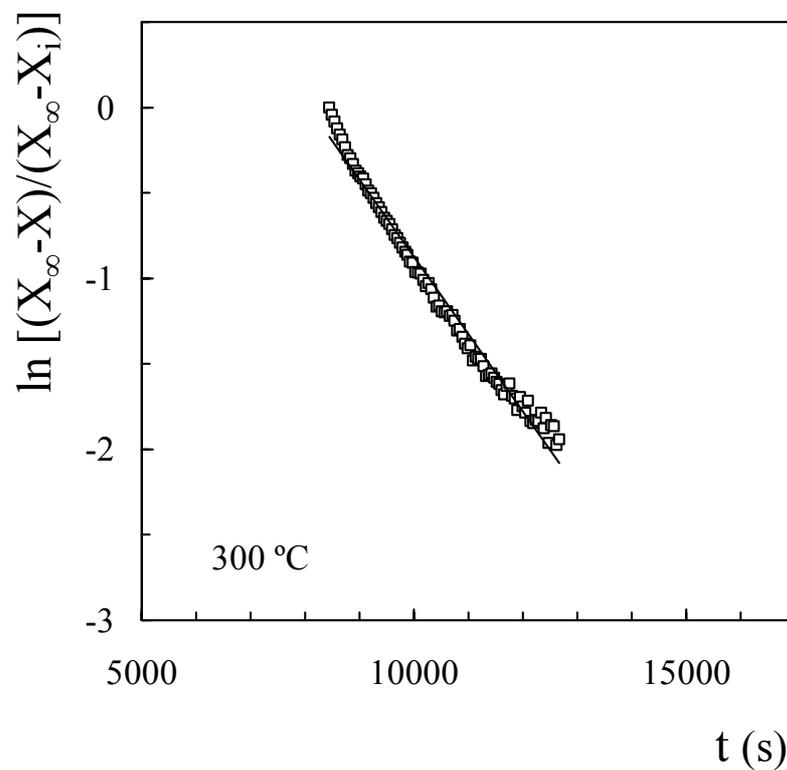


Figura 5.8. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 300 °C.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se observan tres etapas diferenciadas. La primera hasta 280 °C no es significativa desde el punto de vista de aumento de la conversión y corresponderá a una serie de etapas que podemos entender de "activación" con emisión de volátiles ligeros. La segunda etapa es la realmente significativa para la conversión, que asciende hasta 0.65 para el serrín y hasta 0.60 para la corteza de pino, para las temperaturas de 330 y 315 °C, respectivamente. En esta etapa tiene lugar la despolimerización y deshidratación de los componentes mayoritarios de la biomasa, con formación de char, gases y volátiles. En la tercera etapa tiene lugar fundamentalmente la descomposición del char para dar gases y char más carbonado. La temperatura límite de esta etapa puede establecerse en aproximadamente 580 °C para los dos materiales, temperatura por encima de la cual únicamente tendrá lugar una lenta carbonización del char. En esta cuarta etapa es difícil el estudio cinético dado que las conversiones son ya elevadas y la evolución de los mismos es muy lenta. En consecuencia no se han cuantificado los resultados.

A partir de los resultados de las Figuras 5.9 y 5.10, con la ec. (5.3) se han calculado los valores de la constante cinética, k , correspondientes a diferentes temperaturas:

$$k = \frac{\frac{dX}{dt}}{X_{\infty} - X} \quad (5.11)$$

Los resultados de $\ln k$ correspondientes a las secuencias de temperatura de 2 y 10 °C min⁻¹ se han representado frente a $1/T$ en las Figuras 5.11 y 5.12, para el serrín y la corteza de pino respectivamente. Se observan en estas Figuras las tres etapas diferenciadas en la pirólisis anteriormente comentadas. En la primera etapa, por debajo de 280 °C, correspondiente a la descomposición de los materiales más volátiles, la energía de activación es insignificante. A temperaturas superiores la pirólisis transcurre en dos etapas cuya dependencia de la temperatura es creciente.

Los resultados del factor preexponencial y de la energía de activación, relacionados en la Tabla 5.1 para las diferentes secuencias de temperatura-tiempo requieren de un análisis de su significado, el cual se realiza a continuación.

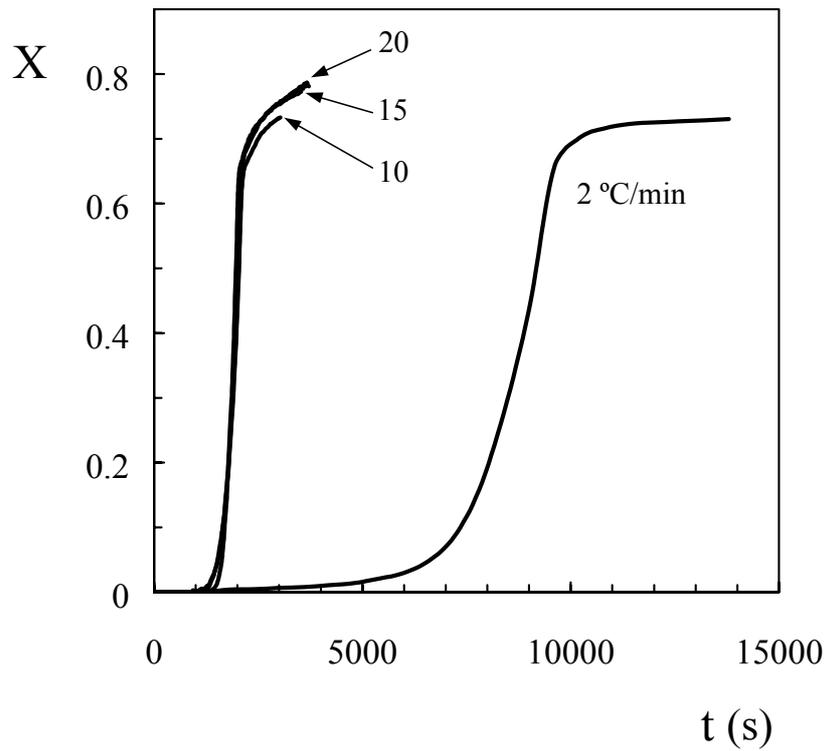


Figura 5.9. Evolución con el tiempo de la conversión en la pirólisis de serrín para diferentes secuencias de temperatura-tiempo.

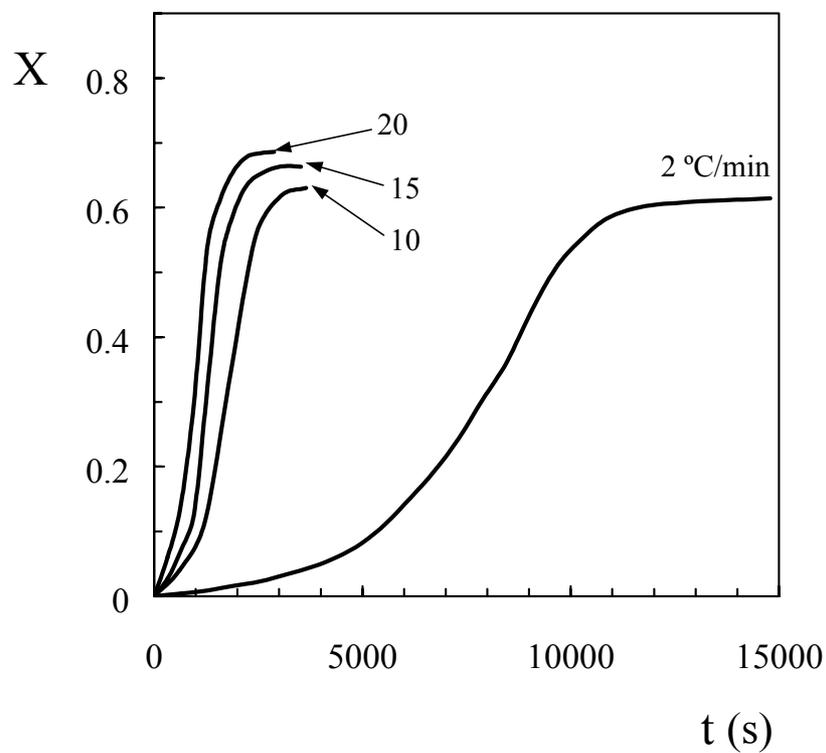


Figura 5.10. Evolución con el tiempo de la conversión en la pirólisis de corteza de pino para diferentes secuencias de temperatura-tiempo.

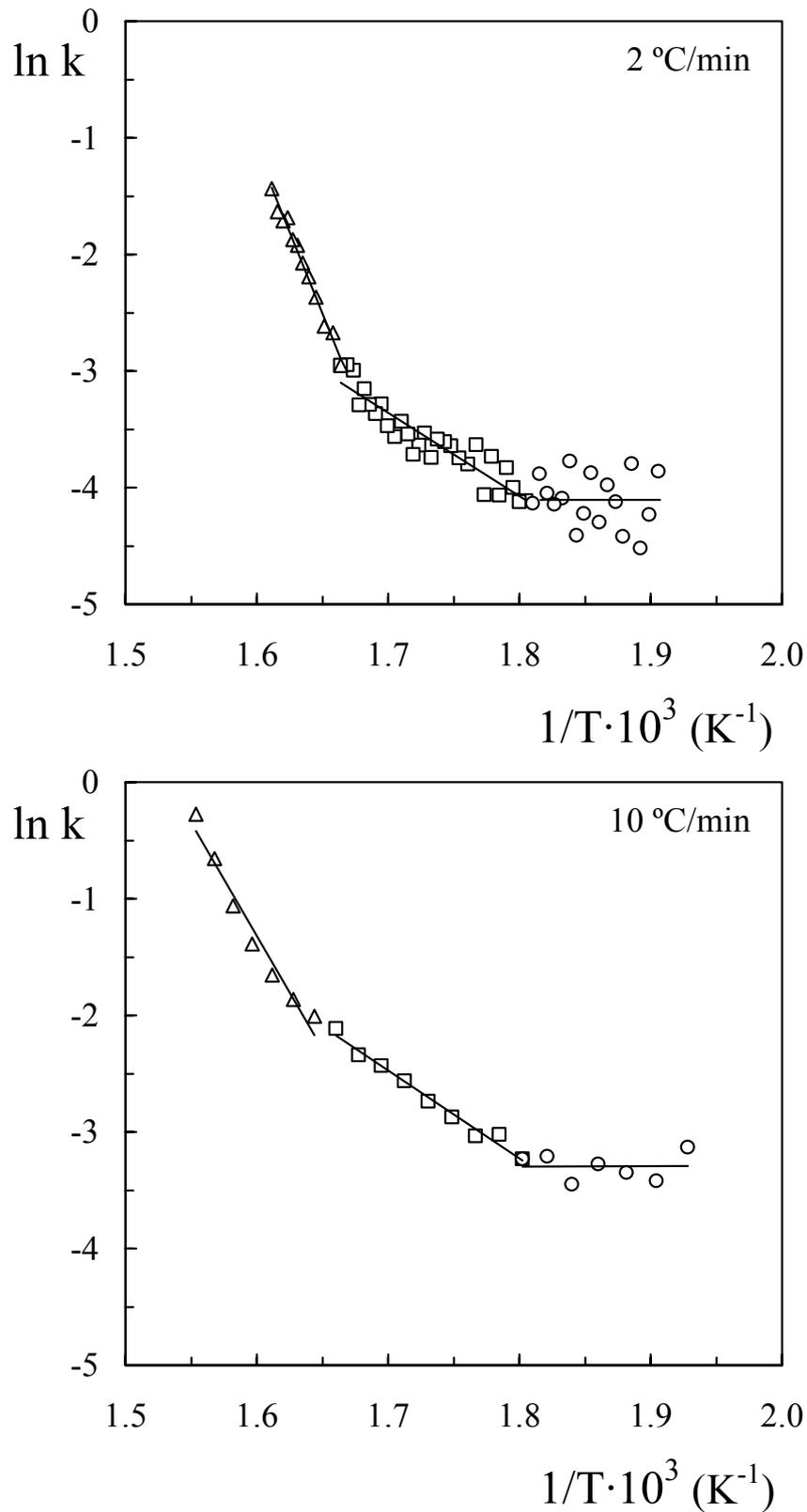


Figura 5.11. Efecto de la temperatura sobre la constante cinética de pirólisis de serrín calculada a partir de los resultados para diferentes secuencias de temperatura-tiempo. Gráfica superior, 2 °C min^{-1} . Gráfica inferior, 10 °C min^{-1} .

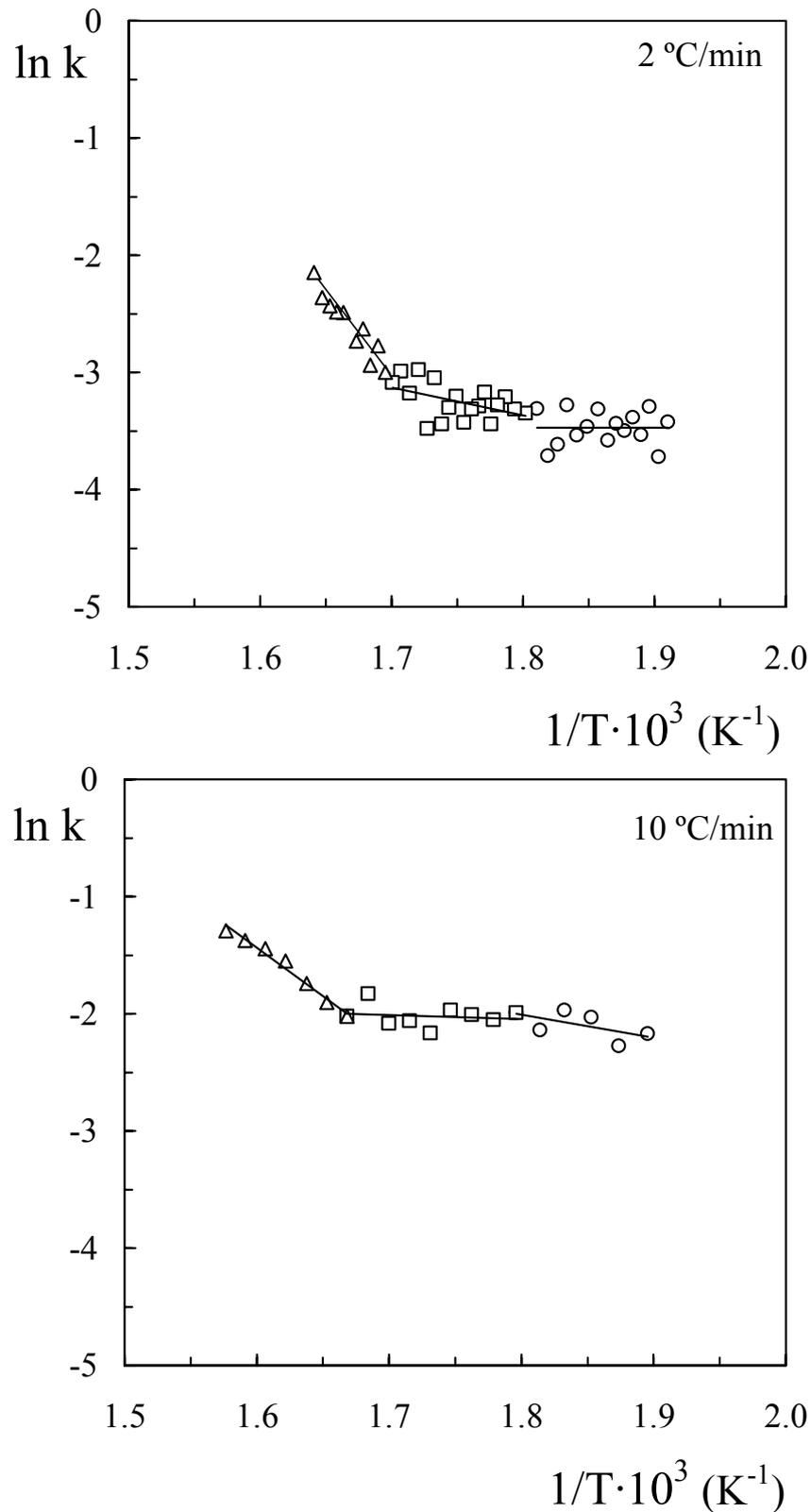


Figura 5.12. Efecto de la temperatura sobre la constante cinética de pirólisis de corteza de pino calculada a partir de los resultados para diferentes secuencias de temperatura-tiempo. Gráfica superior, 2 °C min^{-1} . Gráfica inferior, 10 °C min^{-1} .

Tabla 5.1. Valores del factor preexponencial y de la energía de activación, para la conversión de serrín y de corteza de pino, calculados en experimentos en termobalanza con diferentes secuencias de temperatura-tiempo.

β (°C/min)	serrín			corteza		
	T (°C)	k_0 (min ⁻¹)	E_a (cal mol ⁻¹)	T (°C)	k_0 (min ⁻¹)	E_a (cal mol ⁻¹)
2	250-280	0.016	---	250-280	0.033	---
	280-330	$6.8 \cdot 10^3$	$14 \cdot 10^3$	280-315	2.63	$4.8 \cdot 10^3$
	330-350	$8.1 \cdot 10^{19}$	$5.8 \cdot 10^4$	315-350	$6.9 \cdot 10^8$	$2.7 \cdot 10^4$
10	250-280	0.034	---	250-280	4.71	$3.9 \cdot 10^3$
	280-330	$3.0 \cdot 10^4$	$15 \cdot 10^3$	280-315	0.23	$0.6 \cdot 10^3$
	330-370	$8.2 \cdot 10^{12}$	$3.8 \cdot 10^4$	315-370	$1.2 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^4$
15	250-280	0.043	---	250-280	$7.9 \cdot 10^3$	$14 \cdot 10^3$
	280-330	$1.7 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^3$	280-315	3.7	$3.4 \cdot 10^3$
	330-370	$1.7 \cdot 10^{13}$	$3.8 \cdot 10^4$	315-370	$1.1 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^4$
20	250-280	0.035	---	250-280	$1.7 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$
	280-330	$3.0 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^3$	280-315	13.43	$4.7 \cdot 10^3$
	330-370	$1.4 \cdot 10^{14}$	$3.8 \cdot 10^4$	315-370	$1.1 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^4$

Pirólisis de serrín

En la Tabla 5.1 se observa que el factor preexponencial de la primera etapa de pirólisis, por debajo de 280 °C, que es 0.016 min^{-1} para la secuencia de 2 °C min^{-1} , se duplica para la secuencia de 10 °C min^{-1} y prácticamente se mantiene constante para secuencias más rápidas. La energía de activación puede considerarse cero.

En la segunda etapa, entre 280 y 330 °C, el factor preexponencial, $6.8 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ se cuadruplica para la secuencia de 10 °C min^{-1} manteniéndose constante para las secuencias posteriores, mientras la energía de activación calculada es casi independiente de la secuencia, $14000 \text{ cal mol}^{-1}$. En la tercera etapa, entre 330 y 350 °C, se observa una importante diferencia entre los resultados para las secuencias de 2 °C min^{-1} y 10 °C min^{-1} , disminuyendo el factor preexponencial en 7 ordenes de magnitud y disminuyendo también la energía de activación desde $58000 \text{ cal mol}^{-1}$ hasta $38000 \text{ cal mol}^{-1}$. Para secuencias superiores a 10 °C min^{-1} se mantiene constante la energía de activación calculada, mientras el factor preexponencial aumenta.

Pirólisis de corteza de pino

El efecto de la secuencia de temperatura-tiempo sobre los parámetros cinéticos calculados es superior al efecto observado para el serrín, incluso en la primera etapa de pirólisis. Este resultado se explica por las etapas de transmisión de calor y de materia en una pirólisis que se ha comprobado que es ligeramente exotérmica, de forma que la temperatura en el interior de las partículas será superior a la medida por el equipo termogravimétrico, la cual es la temperatura considerada en el estudio cinético. La primera etapa tiene lugar, con descomposición de los materiales más volátiles, de forma similar al serrín hasta 280 °C, Tabla 5.1. Al aumentar la secuencia de temperatura-tiempo aumentan los valores calculados del factor preexponencial y de la energía de activación, la cual es cero para la secuencia de 2 °C min⁻¹.

La segunda etapa se desarrolla hasta 315 °C, Figura 5.10. Esta temperatura es inferior a la del serrín, lo que indicaría que la fracción de material que piroliza en este intervalo es más fácilmente pirolizable que la fracción del serrín que piroliza en el mismo intervalo. Los valores calculados del factor preexponencial y de la energía de activación no siguen una tendencia al aumentar la secuencia de temperatura, Tabla 5.1.

En la tercera etapa, hasta el agotamiento de la partícula, 340-360 °C según la secuencia de temperatura-tiempo utilizada, es de destacar el importante efecto de la secuencia sobre los parámetros cinéticos, a diferencia de lo observado en la pirólisis del serrín, donde los resultados experimentales de k para diferentes secuencias coinciden para estos valores elevados de la conversión. En este caso al aumentar la secuencia de temperatura-tiempo de 2 °C min⁻¹ a 10 °C min⁻¹ disminuye tres órdenes de magnitud el factor preexponencial, mientras la energía de activación se reduce a la mitad. Para secuencias más rápidas disminuye dos ordenes de magnitud el factor preexponencial mientras la variación de la energía de activación no es importante. Adoptando como correcta la energía de activación calculada para la secuencia de 2 °C min⁻¹, ésta es superior a la del intervalo de temperatura anterior, pero es aproximadamente la mitad que la del serrín en el mismo intervalo de temperatura.

En consecuencia, ha quedado patente el importante efecto de la secuencia de temperatura-tiempo en los resultados cinéticos, por lo que aceptando los resultados correspondientes a la secuencia de 2 °C min⁻¹ se proponen las siguientes constantes cinéticas para la pirólisis, para $n=1$:

Serrín

$$T < 550 \text{ K} \quad k (\text{min}^{-1}) = 0.016 \quad (5.12)$$

$$550 \text{ K} < T < 600 \text{ K} \quad k = 6.8 \cdot 10^3 \exp(14000/RT) \quad (5.13)$$

$$600 \text{ K} < T < 625 \text{ K} \quad k = 8.0 \cdot 10^{19} \exp(58000/RT) \quad (5.14)$$

Corteza de pino

$$T < 550 \text{ K} \quad k (\text{min}^{-1}) = 0.020 \quad (5.15)$$

$$550 \text{ K} < T < 590 \text{ K} \quad k = 2.63 \exp(4800/RT) \quad (5.16)$$

$$590 \text{ K} < T < 625 \text{ K} \quad k = 6.9 \cdot 10^8 \exp(27000/RT) \quad (5.17)$$

Los resultados cinéticos para el serrín son similares a los obtenidos anteriormente en la bibliografía para serrines de composición parecida (Bilbao y cols., 1987a; Alves y Figueiredo, 1988) utilizando técnicas similares. Sin embargo no se han encontrado referencias sobre la corteza de pino. La diferencia de los resultados para los dos materiales pone de manifiesto el importante efecto de la composición apuntado por diferentes autores (Shafizadeh y McGinnis, 1971; Nunn y cols., 1985a; Bilbao y cols., 1989a). En el caso de la corteza de pino la elevada concentración de cenizas y la actuación de estas como catalizadores (Antal y Varhegyi, 1995) justificaría la importante reducción de las energías de activación para los diferentes intervalos de temperatura, con respecto a las energías de activación correspondiente al serrín.

La delimitación de diferentes ecuaciones cinéticas para diferentes intervalos de temperatura soporta la idea sostenida por Milosavljevic y Suuberg (1995) de que además de la importancia de la secuencia de temperatura-tiempo seguida experimentalmente sobre el error que se comete en la temperatura, es determinante la frontera de un determinado valor de la temperatura en la cinética de pirólisis, que estos autores delimitaron en 327 °C para celulosa. Esta temperatura es prácticamente la correspondiente al comienzo del tercer tramo observado aquí en la pirólisis de serrín, Figura 5.11, para el que se observa que la cinética es casi independiente de la secuencia de temperatura-tiempo utilizada experimentalmente. El resultado no puede apreciarse para la corteza de pino, Figura 5.12, aunque esto es explicable por la limitación de la experimentación dinámica para este material, más fácilmente pirolizable que el serrín y para el que la pirólisis es completa para temperaturas más bajas. En cualquier caso, la lógica del planteamiento de Milosavljevic y Suuberg (1995) estará limitada en su cumplimiento por la heterogeneidad en la composición de los materiales de biomasa vegetal.

5.2.2. Resultados cinéticos en microrreactor de pirólisis en el intervalo 350-700 °C

Diversos autores han utilizado equipos comerciales (Font y cols., 1990; Braun y cols., 1991; Reynolds y Burnham, 1997) o de diseño particular (Bingyan y cols., 1992) para simular las elevadas velocidades de calentamiento propias de los reactores de pirólisis rápida. Las ventajas de estos equipos, similares al utilizado en esta Tesis y descrito en el apartado 2.3, frente a las técnicas termogravimétricas generalmente utilizadas, pueden agruparse en las siguientes:

- La posibilidad de realizar la pirólisis a temperatura más elevada, y por tanto en un intervalo más amplio, lo que permite experimentar con comodidad al nivel de temperatura de interés para los equipos de alimentación continua a gran escala. La limitación de la termogravimetría, incluso en ensayos dinámicos, es que al alcanzar temperaturas elevadas la partícula está ya totalmente agotada. La elevada velocidad de calentamiento del micropirólizador (hasta $20000 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$) tiene como única limitación la transferencia de calor en el interior de la partícula.
- Simula más fielmente las condiciones del reactor experimental (tanto del spouted bed como del lecho fluidizado), en el que la partícula entra al reactor y se pone en contacto con los gases que están a la temperatura de reacción. Además, el tiempo de residencia del gas es muy corto (menor de 100 ms en algunas situaciones).
- El contacto gas-sólido es más eficaz, ya que en la termobalanza el gas caliente accede por difusión a la muestra sólida contenida en un crisol. En el micropirólizador el contacto gas sólido es el propio de un lecho fijo, que se asemeja más al correspondiente al reactor experimental, especialmente a la zona anular del spouted bed.
- El micropirólizador permite realizar reacciones muy cortas (de unos pocos segundos), de manera que se puede obtener la evolución de la pérdida de peso del sólido original de manera precisa.
- La conexión en línea con el GC/MS permite realizar el seguimiento de la distribución de productos por análisis de la corriente de salida.

La cantidad de muestra utilizada ha sido diferente en virtud de los objetivos del experimento. Para estudiar la evolución de la composición de los productos en la corriente de salida (volátiles condensables y gases), la cantidad ha sido pequeña (3-5

mg) con objeto de no ensuciar el filamento de la fuente del MS. Sin embargo, para determinar la evolución de la pérdida de peso del sólido, el equipo se ha utilizado como un reactor, sin conectar al conjunto GC/MS, lo que permite utilizar muestras de hasta 20 mg de serrín.

La evolución de la pérdida de peso con el tiempo se ha medido a las temperaturas de 350, 400, 450, 500, 600 y 700 °C, con la velocidad de calentamiento más rápida, 20000 °C s^{-1} , de manera que se alcanza la temperatura deseada en un tiempo despreciable frente al tiempo de degradación del sólido, simulando las condiciones del reactor experimental.

La muestra se mantiene en el pirolizador a la temperatura de operación seleccionada en corriente de Helio durante el tiempo de reacción prefijado, y posteriormente por pesada se determina la pérdida de masa. A partir de la repetición de ensayos para los mismos valores de la temperatura y del tiempo de degradación se ha determinado que la reproducibilidad del procedimiento experimental es muy elevada (error menor del 3%), lo que es consecuencia de la importante cantidad de muestra que permite estudiar el equipo. En la Figura 5.13 se muestran los resultados obtenidos para diferentes temperaturas, hasta el agotamiento de la muestra. La conversión correspondiente al agotamiento es la fracción pirolizable, X_{∞} .

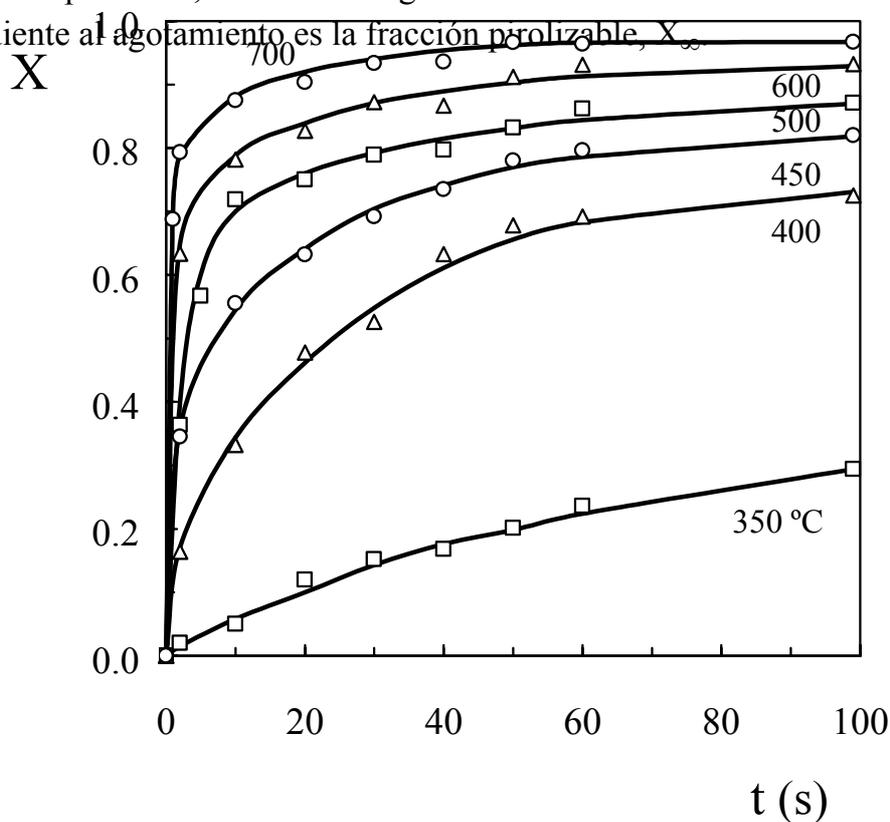


Figura 5.13. Evolución de la conversión con el tiempo en el microrreactor de pirólisis, para diferentes temperaturas.

Siguiendo una metodología similar a la utilizada en la termobalanza, se ha aplicado el método diferencial a los datos de la Figura 5.13, de manera que ajustando estos datos a la ec. (5.4), Figura 5.14, se ha determinada el orden de reacción, n , para cada temperatura de reacción. Los valores calculados del orden de reacción, n , son función de la temperatura: Para 350 y 400 °C, $n= 1$; para 450 y 500 °C, $n= 1.5$; para 600 y 700 °C, $n= 2$.

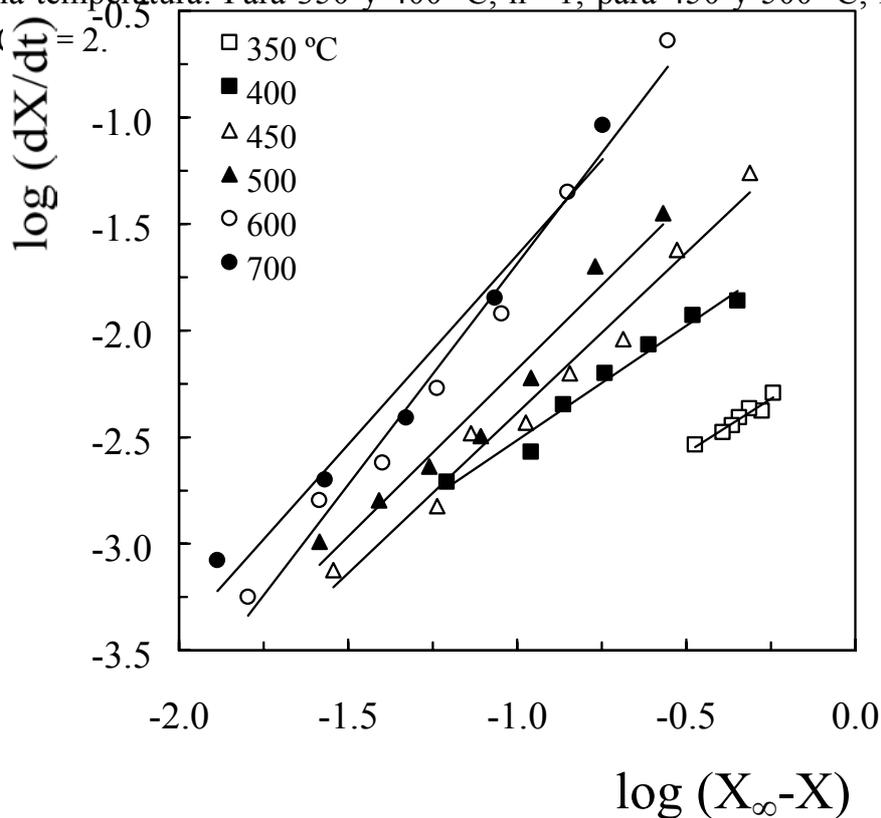


Figura 5.14. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín en el microrreactor.

Las constantes cinéticas se han calculado ajustando los datos de X vs. t , Figura 5.13, a las ecuaciones cinéticas integradas. Para $n=1$, ec. (5.10) y:

$$\text{Para } n= 1.5: \quad \frac{2 \left[(X_\infty - X)^{0.5} - (X_\infty - X_i)^{0.5} \right]}{(X_\infty - X_i)^{0.5} (X_\infty - X)^{0.5}} = kt - kt_i \quad (5.18)$$

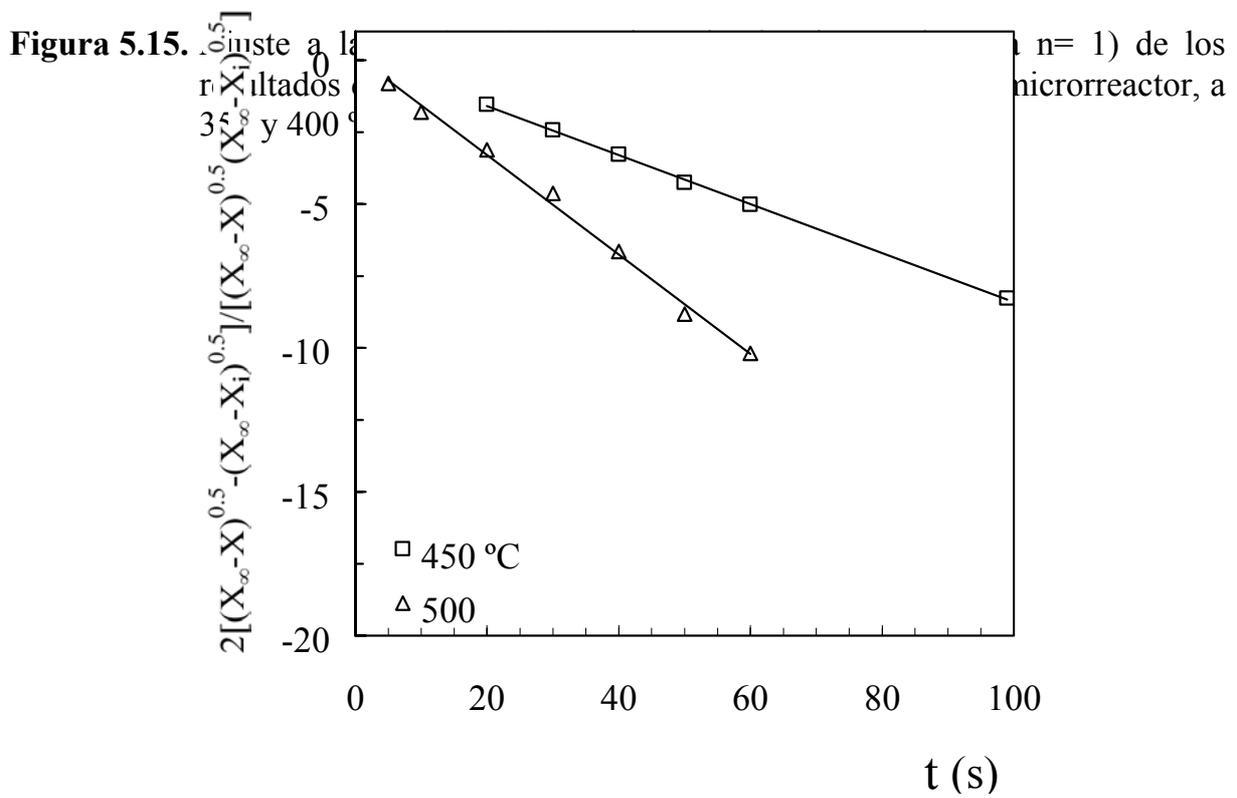
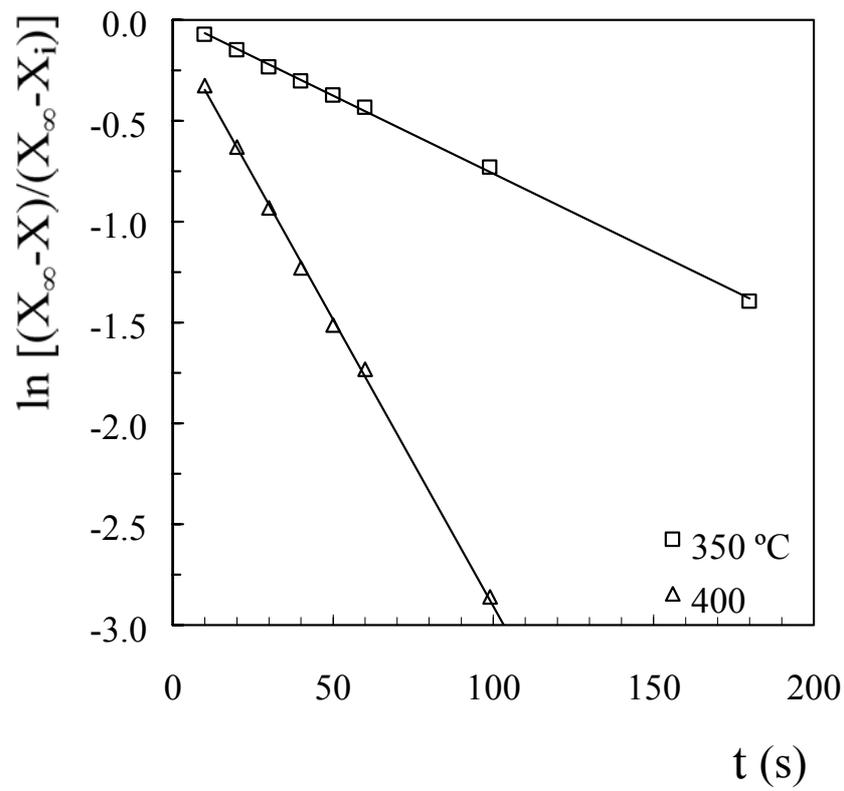
$$\text{Para } n=2: \quad \frac{X - X_i}{(X_\infty - X_i)(X_\infty - X)} = kt - kt_i \quad (5.19)$$

En las Figuras 5.15 - 5.17 se muestra el ajuste de los resultados experimentales a las correspondientes ecuaciones cinéticas integradas. En la Tabla 5.2 se han relacionado los valores calculados de los parámetros cinéticos para las diferentes temperaturas. Se han relacionado los valores de la energía de activación correspondientes a los tres intervalos de temperatura para los que los órdenes de reacción son diferentes. Ajustando las constantes cinéticas para todo el intervalo de temperatura a la ecuación de Arrhenius se calcula una energía de activación aparente de $19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y un factor preexponencial aparente de $3.11 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos calculados en el microrreactor de pirólisis.

	T (°C)					
	350	400	450	500	600	700
k (min^{-1})	0.47	1.72	5.10	10.38	54.60	120.44
n	1		1.5		2	
k₀ (min^{-1})	$1.86 \cdot 10^7$		$2.99 \cdot 10^5$		$1.20 \cdot 10^5$	
E_a (cal mol^{-1})	$2.16 \cdot 10^4$		$1.57 \cdot 10^4$		$1.33 \cdot 10^4$	

Los resultados cinéticos de la Tabla 5.2 se discutirán más adelante, conjuntamente con los obtenidos en el reactor de pirólisis.



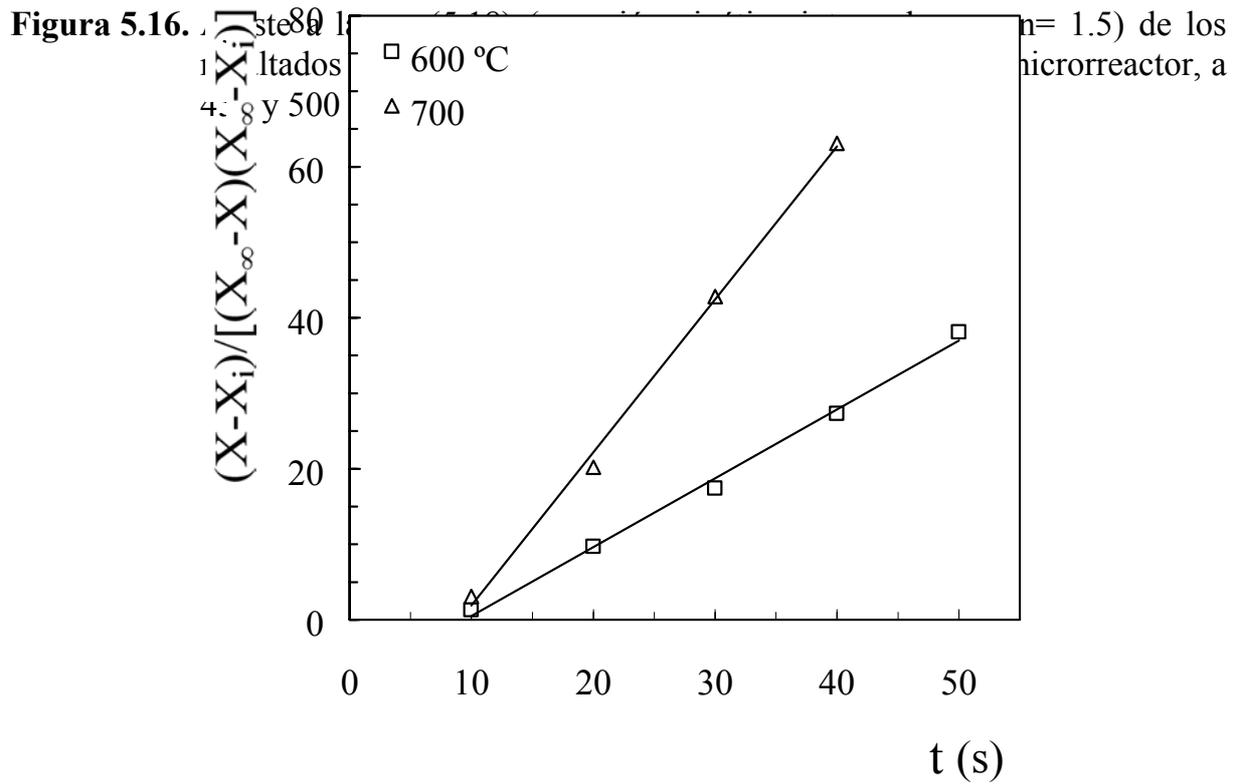


Figura 5.17. Ajuste a la ec. (5.19) (ecuación cinética integrada para $n=2$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín en el microreactor, a 600 y 700 °C.

5.3. RESULTADOS CINÉTICOS Y RENDIMIENTOS EN LA PLANTA PILOTO

El equipo estudiado en esta Tesis debe considerarse como una alternativa a otras tecnologías. La implantación industrial de la pirólisis de biomasa y de otros materiales residuales requiere del desarrollo tecnológico de reactores que puedan operar eficazmente en las condiciones de proceso requeridas. La pirólisis rápida encaminada a la producción de gases o de líquidos volátiles requiere que el reactor ofrezca buenas prestaciones en aspectos como el rápido calentamiento del sólido hasta la temperatura de reacción (superior a 400 °C) y reducidos tiempos de residencia de la corriente de gas en el reactor. Para conseguir estos objetivos se han propuesto diferentes tecnologías, entre las que destacaremos el lecho fluidizado (Scott y Piskorz, 1982a,b; Scott y Piskorz, 1983; Scott y Piskorz, 1984a,b; Font y cols., 1986; Bilbao y cols., 1988, 1989c; Stiles y Kandiyoti, 1989) que ofrece un rendimiento de hasta el 70% de líquido orgánico. Se han propuesto diferentes modelos para la simulación de estos reactores (Hemati y cols., 1989), incorporando aspectos fundamentales para el aumento de escala, como la disposición de múltiples alimentaciones (Berruti y cols., 1989).

Otras tecnologías propuestas para pirólisis rápida de biomasa son el reactor de transporte (Gorton y cols., 1990; Bridgwater y Bridge, 1991; Fjellner y cols., 1996), el ciclónico (Choi, 1978), el de choque de corrientes (Berg y cols., 1989) y el cónico rotatorio (Wagenaar y cols., 1994). Este último tiene la particularidad de no requerir gas, al calentarse la biomasa en contacto con sólido inerte.

5.3.1. Conversión de la biomasa

Para estudiar la cinética de desaparición de la biomasa (se ha trabajado con serrín) se ha operado en régimen discontinuo para el sólido, en las condiciones generales descritas en el apartado 2.5.2. Se alimentan 2 g de serrín, correspondiente a la fracción comprendida entre 0.8 y 2.0 mm, junto con 10 g de arena con tamaño entre 0.7 y 1.35 mm. Las temperaturas estudiadas han sido 350, 400, 450, 500, 600 y 700 °C. El caudal de gas a alimentar es función de la temperatura, y se ha variado en el intervalo de 10–14 L min⁻¹. El régimen del lecho corresponde a un estado de transición entre el régimen de spouted bed y el de jet spouted bed (spouted bed diluido), para una velocidad relativa inicial, $u/u_{ms} = 1.2$. Es de destacar que, dado que la velocidad es tan sólo un 20% superior a la mínima de spouting, el estado inicial de lecho es próximo al régimen de spouted bed. El tiempo de residencia medio del gas

(nitrógeno) en el lecho es 50 ms. Sin embargo el 60% del gas atraviesa el lecho por la zona de spout, donde el tiempo de residencia es 20 ms.

Hay que señalar que las temperaturas indicadas son valores medios de las medidas en diferentes posiciones del lecho con los tres termopares descritos en el apartado 2.5.1. Se ha dado validez a los experimentos en los que, al alcanzar el estado estacionario la temperatura media difería en menos de 2 °C de la establecida y adoptada en los cálculos cinéticos. Cuando no se daba esta circunstancia se repetía el experimento.

En la Figura 5.18 se muestra la evolución de la conversión del serrín con el tiempo a las seis temperaturas estudiadas. Tal y como se observa en la Figura, por encima de 500 °C el serrín ya está agotado durante el primer minuto de reacción. A 400 y 450 °C la reacción es completa en 3 min y para la temperatura inferior ensayada, 350 °C, la reacción es completa en 6 min.

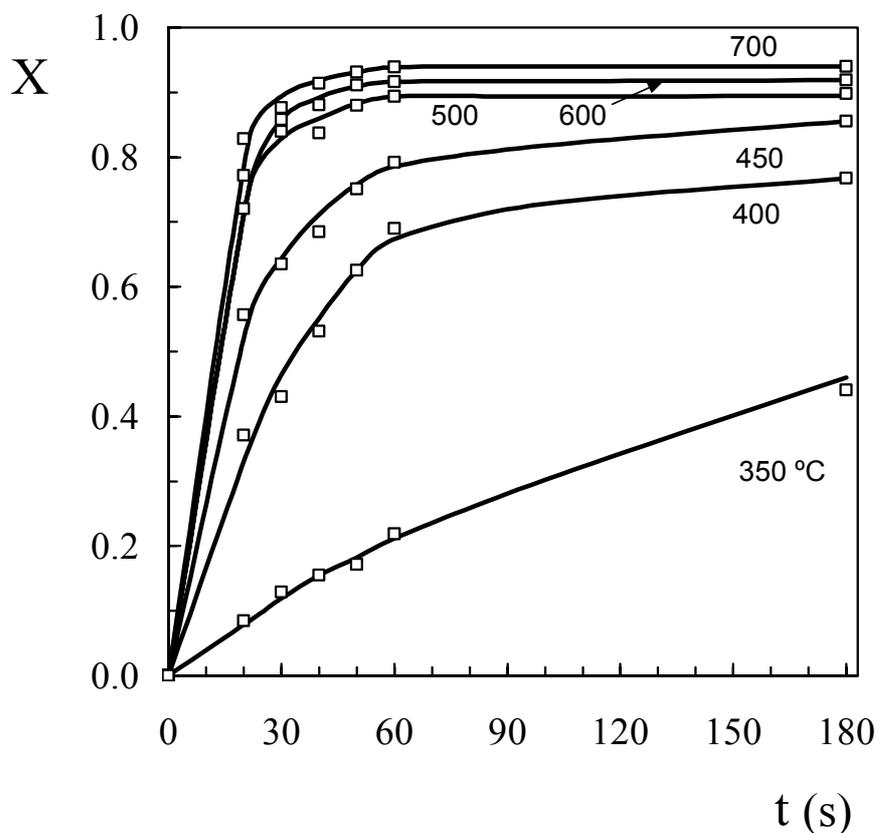


Figura 5.18. Evolución de la conversión del serrín con el tiempo para todas las temperaturas estudiadas.

En la Figura 5.19 se muestra el efecto de la temperatura sobre la fracción pirolizable, X_{∞} . Se han representado en la misma Figura los resultados anteriormente obtenidos en termobalanza y en el microrreactor. Como puede verse, los resultados obtenidos en la planta piloto son muy similares a los del microrreactor y muy superiores a los obtenidos en termobalanza, excepto a 350 °C. Esta diferencia en los resultados sólo puede explicarse por una importante limitación en el contacto gas-sólido en la termobalanza y por el desconocido efecto que puede tener una reducida velocidad de calentamiento en el retraso de la evolución del material y como consecuencia, de la capacidad de pirólisis del mismo.

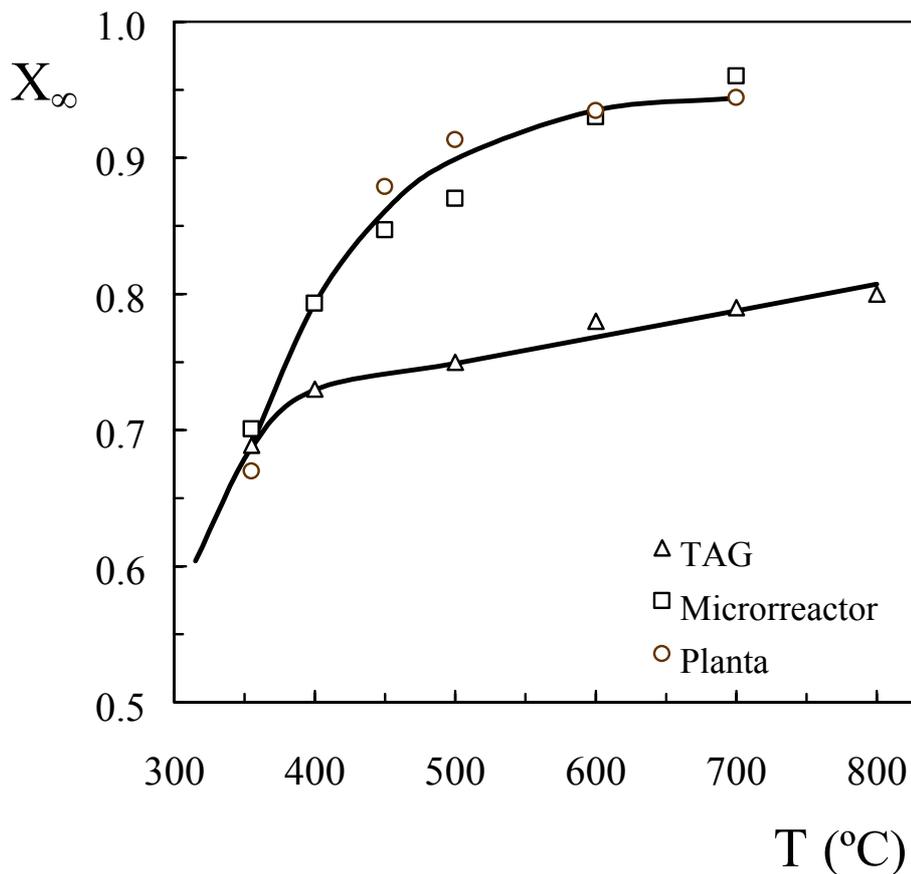


Figura 5.19. Fracción pirolizable del serrín para diferentes temperaturas, determinada en termobalanza, microrreactor y en la planta piloto.

Aplicando el método diferencial a los datos de la Figura 5.18, es decir ajustando estos datos a la ec. (5.4), se ha determinado el valor del orden, n , para cada temperatura de reacción. En la Figura 5.20 se muestra la bondad del ajuste de los resultados experimentales a la ec. (5.4). Los valores calculados del orden de reacción, n , son función de la temperatura: Para 350 y 400 °C, $n= 1$; para 450 y 500 °C, $n= 1.5$; para 600 y 700 °C, $n= 2$.

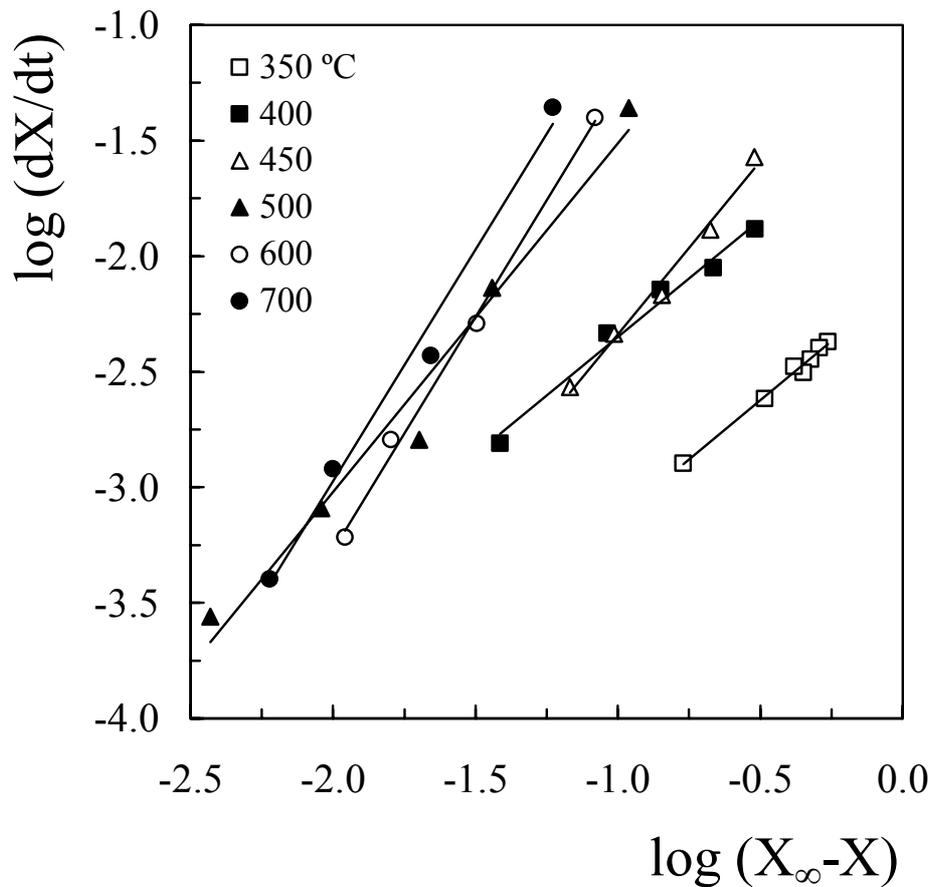


Figura 5.20. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín.

Las constantes cinéticas se han calculado ajustando los datos de X vs. t , Figura 5.18, a las ecuaciones cinéticas integradas. Para $n=1$, ec. (5.10); para $n= 1.5$, ec (5.18); para $n= 2$, ec (5.19).

En las Figuras 5.21 - 5.23 se muestra el ajuste de los resultados experimentales a las correspondientes ecuaciones cinéticas integradas. En la Tabla 5.3 se han relacionado los valores calculados de los parámetros cinéticos para las diferentes

temperaturas. Se han relacionado los valores de la energía de activación correspondientes a los tres intervalos de temperatura para los que los órdenes de reacción son diferentes. Ajustando las constantes cinéticas para todo el intervalo de temperatura a la ecuación de Arrhenius se calcula una energía de activación aparente de $25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y un factor preexponencial aparente de $4.10 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$.

Los valores del factor preexponencial y de la energía de activación son comparables a los valores de la bibliografía, especialmente a los obtenidos en microrreactores de pirólisis y en lecho fluidizado. Así, son muy similares a los obtenidos por Font y cols. (1990) para la pirólisis de cáscaras de almendra en reactor fluidizado en el intervalo $400\text{-}460 \text{ }^\circ\text{C}$. Barooah y Long (1976), Thurner y Mann (1981) y Koufopoulos y cols. (1991) determinaron valores ligeramente inferiores a los obtenidos en esta Tesis.

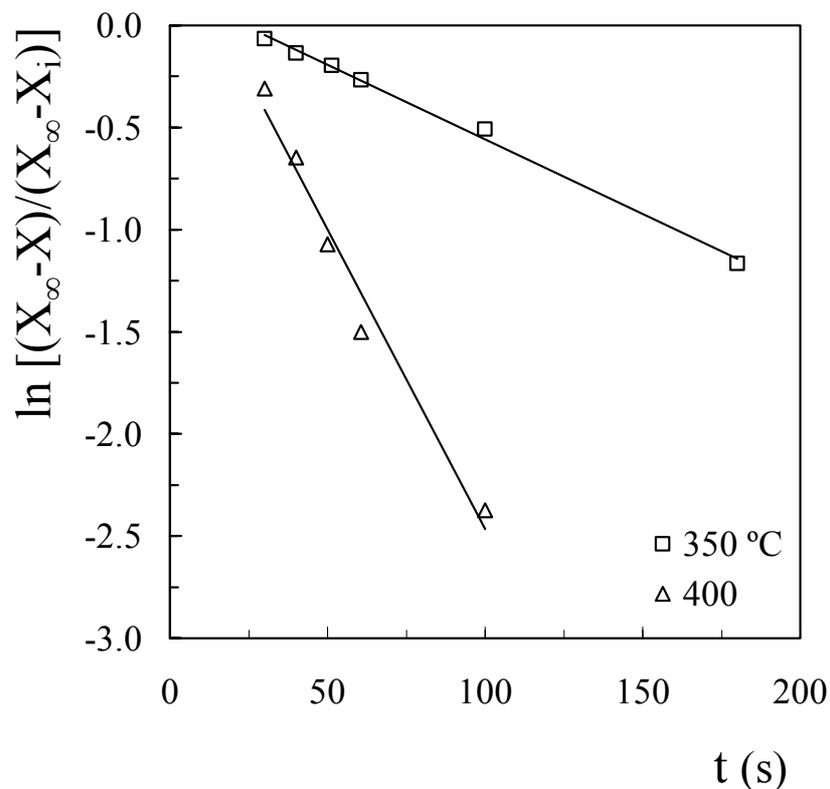


Figura 5.21. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n=1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 350 y $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

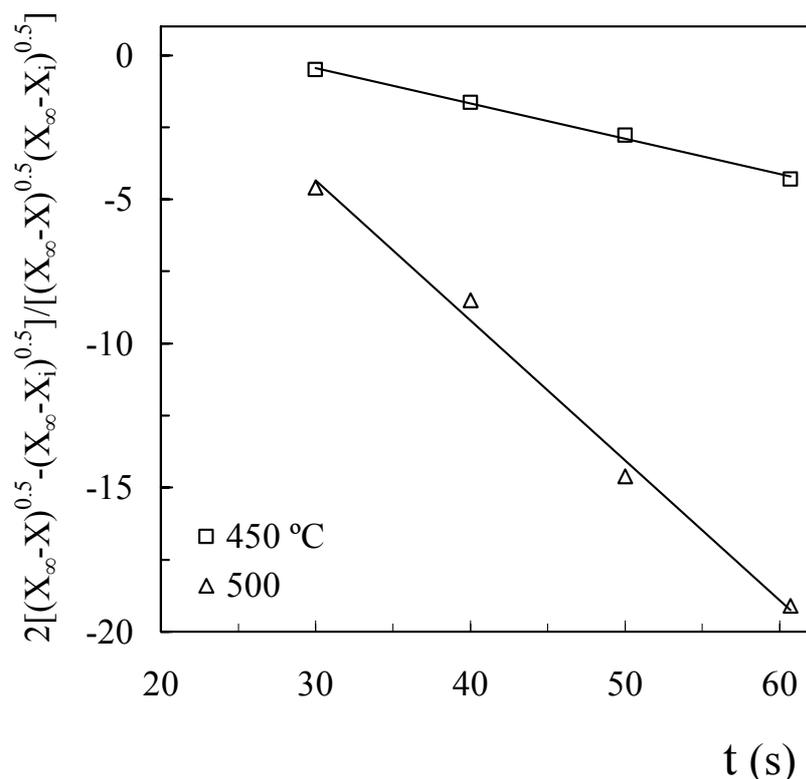


Figura 5.22. Ajuste a la ec. (5.18) (ecuación cinética integrada para $n= 1.5$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 450 y 500 °C.

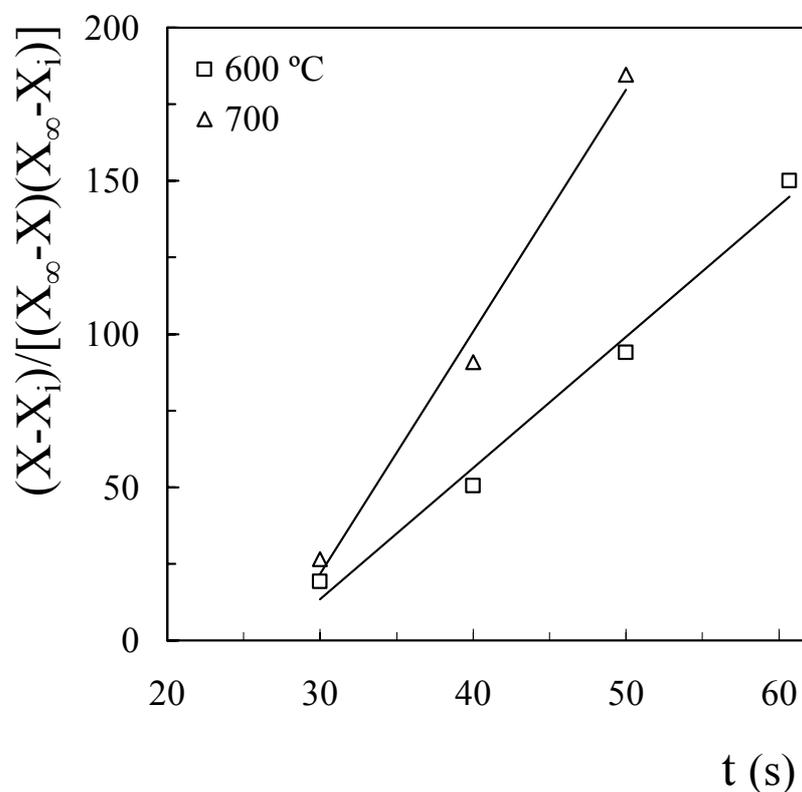


Figura 5.23. Ajuste a la ec. (5.19) (ecuación cinética integrada para $n= 2$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 600 y 700 °C.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos para la pirólisis en la planta piloto en el intervalo 350-700 °C.

	T (°C)					
	350	400	450	500	600	700
k (min^{-1})	0.44	1.76	7.39	29.08	256.57	474.62
n	1		1.5		2	
k_0 (min^{-1})	$5.82 \cdot 10^7$		$9.53 \cdot 10^8$		$1.03 \cdot 10^5$	
E_a (cal mol^{-1})	$2.31 \cdot 10^4$		$2.66 \cdot 10^4$		$1.04 \cdot 10^4$	

Los resultados cinéticos de la Tabla 5.3 requieren de una explicación. Hay que apuntar que si bien en la bibliografía (Bamford y cols., 1946; Hajaligol y cols., 1982; Nunn y cols., 1985a,b; Bilbao y cols., 1987a, Alvarez, 1996), se ha determinado generalmente un orden de reacción $n=1$ para la cinética de desaparición de la biomasa, los estudios cinéticos en que se basa esta determinación corresponden básicamente a temperaturas inferiores a 450 °C. Sobre los resultados obtenidos experimentalmente en condiciones correspondientes a pirólisis rápida (temperaturas superiores a 450 °C, elevadas velocidades de calentamiento, reducidos tiempos de residencia del gas y por tanto eliminación de las etapas secundarias de reacción) no existe una evidencia experimental consolidada sobre el orden $n=1$. Koufopoulos y cols. (1989) establecen un orden $n=1.5$ para cada una de las dos etapas en paralelo de formación de gases + volátiles y de char en el intervalo 200-700 °C. Ahuja y cols. (1996) determinan órdenes en el intervalo 1-1.5 para la formación de los mismos lumps de los autores anteriores.

Los diferentes parámetros cinéticos (orden y energía de activación) determinados para diferentes intervalos de temperatura deben interpretarse en último término por las limitaciones del sencillo modelo cinético de orden n . Evitadas en nuestras condiciones experimentales la interferencia de las reacciones secundarias del esquema cinético, las principales desviaciones del modelo cinético surgirán por la heterogeneidad del material sólido durante su pirólisis. Esta heterogeneidad es considerada por algunos

autores con modelos de distribución de energías de activación, del tipo de Gauss, basados en la pirólisis de carbón, sugiriendo que la reacción global es el resultado de la contribución de la pirólisis de numerosos componentes (Hanbaba y cols., 1968; Anthony y Howard, 1976).

Diferentes autores han determinado el mejor ajuste de los datos experimentales a modelos de energía de activación o de orden variables con el grado de conversión. Así Avni y Coughlin (1985), para la pirólisis de lignina en el intervalo 250-800 °C, establecen una relación lineal creciente entre la energía de activación y la conversión, hasta el valor de 0.4, para adoptar un valor constante de 41.0 kJ mol⁻¹ a conversiones superiores. Liou y cols. (1997) para la pirólisis de cáscara de arroz entre 500 y 650 °C, determinan que la energía de activación aumenta desde 143 kJ mol⁻¹ a 205 kJ mol⁻¹ al pasar del intervalo de conversión 0-0.5 a 0.5-0.62. Por encima de esta conversión el orden aumenta de 1 a 2. Bandyopadhyay y cols. (1996) atribuyen el aumento de la energía de activación con la temperatura observado por encima de 400 °C en la pirólisis de la cáscara de coco a un fenómeno equivalente a la desactivación del residuo sólido durante su pirólisis, estableciendo una función de desactivación que relaciona la constante cinética con la temperatura. Este concepto de desactivación del material está soportado por la comprobación experimental de diferentes autores de la atenuación de la velocidad de reacción al aumentar la temperatura y la conversión (Julien y cols., 1991; Balci y cols., 1993).

Comparando los resultados de la Tabla 5.3 con los obtenidos anteriormente en el microrreactor de pirólisis, Tabla 5.2, a partir de 450 °C se observa que las constantes cinéticas son superiores en la planta. Esta diferencia de los resultados puede atribuirse a que la velocidad de calentamiento del microrreactor de pirólisis no es la ideal de 20000 °C s⁻¹. Garcia y cols. (1992) atribuyen desviaciones en los resultados de la pirólisis de residuos sólidos a las limitaciones de la velocidad de calentamiento, cuyos valores reales (calculados con balances de calor y de materia) en el intervalo entre 500 y 900 °C están comprendidos en el intervalo entre 250 °C s⁻¹ y 585 °C s⁻¹. Estos resultados ratifican la calidad del contacto en nuestra planta piloto en aras de alcanzar la elevada velocidad de calentamiento requerida en un estudio cinético riguroso de la pirólisis.

5.3.2. Formación de productos

Si bien en la bibliografía se han propuesto diferentes esquemas cinéticos para la pirólisis, en esta Tesis se ha utilizado el esquema propuesto por Shafizadeh y Chin (1977), Figura 5.24, para cuantificar la formación de las tres fracciones de productos primarios de la pirólisis. Este esquema, de etapas en paralelo, es el más utilizado en condiciones experimentales de pirólisis rápida donde se minimizan las reacciones secundarias de interconversión entre los productos primarios.

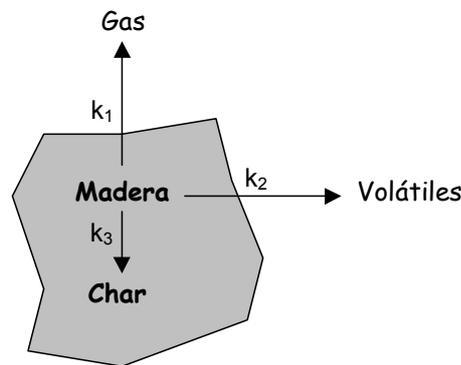


Figura 5.24. Esquema de formación de las fracciones de productos primarios de pirólisis de biomasa (Shafizadeh y Chin, 1977).

A continuación se describe la determinación de la cinética de formación de cada una de las tres fracciones de productos.

5.3.2.1. Gases

De forma similar a la correspondiente a la conversión de biomasa, la cinética de formación de gases se ha expresado referida a la conversión o rendimiento de gases, X_g :

$$\frac{dX_g}{dt} = k_g [(X_g)_\infty - X_g]^{n_g} \quad (5.20)$$

donde
$$X_g = \frac{W_g}{W_o} \quad (5.21)$$

y $(X_g)_\infty$ es la fracción de alimentación convertible en gas.

La evolución con el tiempo de la fracción gaseosa de productos y de sus componentes se ha determinado en experimentos discontinuos para el sólido, por análisis cromatográfico de la corriente gaseosa, para diferentes tiempos de reacción, en el intervalo entre 5 y 360 s. Los experimentos se han realizado alimentando 2 g de serrín y 10 g de arena, y a seis temperaturas: 350, 400, 450, 500, 600 y 700 °C. El equipo y condiciones del análisis cromatográfico se han descrito en el apartado 2.5.3.

El análisis cromatográfico de las muestras permite conocer el porcentaje en volumen de cada uno de los gases que componen la corriente de salida. Dado que el caudal de N_2 a la entrada del reactor es conocido (el correspondiente a un exceso del 20% con respecto al mínimo para el régimen de spouted bed), se utiliza como referencia para calcular los caudales de salida de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa a los distintos tiempos de reacción. En la Figura 5.25 se muestra, como ejemplo, los resultados de la evolución con el tiempo de los caudales de los componentes gaseosos, CO_2 , CO y resto (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , propano, propeno y butanos) para 500 °C. Los resultados para otras temperaturas estudiadas se muestran en el apéndice G.

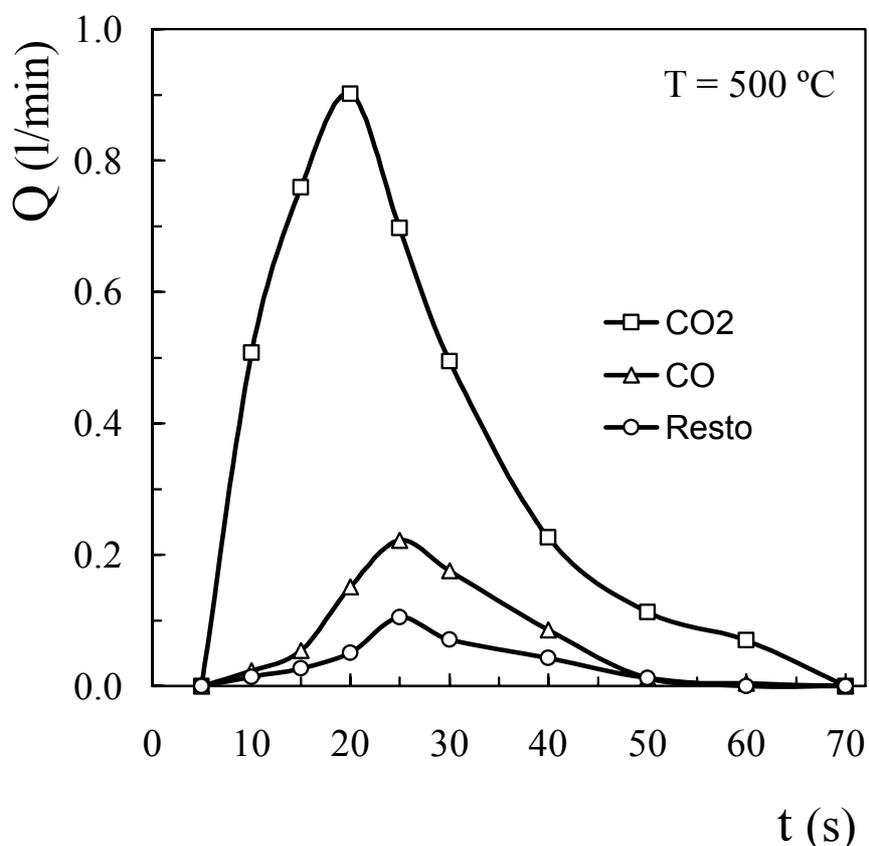


Figura 5.25. Evolución con el tiempo de los caudales de los componentes gaseosos, CO_2 , CO y resto, para 500 °C.

Se ha comprobado que los valores del caudal total medido a partir de los resultados cromatográficos difiere menos del 5 % de los valores medidos en la corriente de salida mediante un medidor volumétrico de paletas.

En todo el intervalo de temperatura la producción de gases pasa por un máximo para un tiempo comprendido entre 15 o 20 s (menor al aumentar la temperatura), reduciéndose luego paulatinamente hasta el agotamiento del reactante. Este descenso de la producción de gases es más acusado al aumentar la temperatura.

El componente mayoritario de los gases de salida es CO_2 , aunque a medida que aumenta la temperatura, la proporción de CO aumenta, llegando a ser similar a la de CO_2 a 700 °C. La evolución del resto de gases (H_2 e hidrocarburos) es muy similar, presentando también un máximo para el mismo tiempo de reacción. Al aumentar la temperatura su concentración aumenta paulatinamente.

A partir de la evolución con el tiempo de los caudales volumétricos de cada componente en la corriente gaseosa se calcula la correspondiente evolución del caudal másico de cada componente. El área bajo la curva de esta evolución hasta un tiempo determinado t , es la masa del componente i formada hasta ese tiempo, W_i .

El rendimiento de gas, X_g , se calcula con la ec. (5.21) donde la masa total de gas producido hasta un tiempo, W_g , es la suma de las masas de los componente gaseosos individuales, W_i . $(X_g)_\infty$ es el valor de rendimiento correspondiente al tiempo ∞ y por tanto es determinado por integración de la curva completa de caudal másico total vs. t . En la Figura 5.26 se muestra el efecto de la temperatura sobre $(X_g)_\infty$.

En la Figura 5.27 se muestra el ajuste de los resultados experimentales de rendimiento de gas para las diferentes temperaturas a la ecuación cinética, ec. (5.20), linealizada. Es de destacar que el orden de reacción evoluciona con la temperatura, siendo $n_g = 0.5$ para las tres temperaturas inferiores ensayadas (350, 400 y 450 °C) y $n_g = 1$ para las temperaturas superiores (500, 600 y 700 °C).

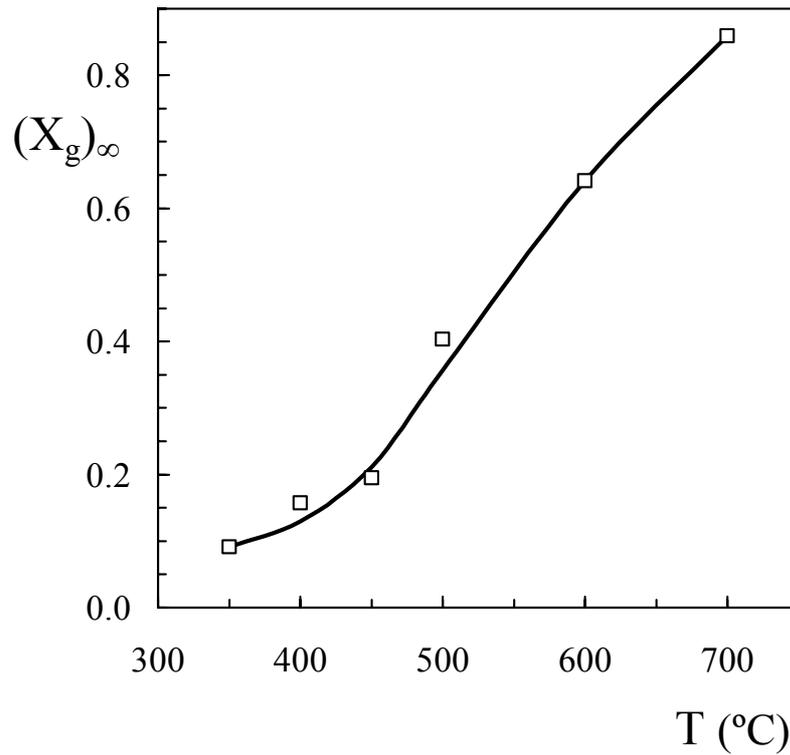


Figura 5.26. Efecto de la temperatura sobre la fracción de serrín pirolizable a gas.

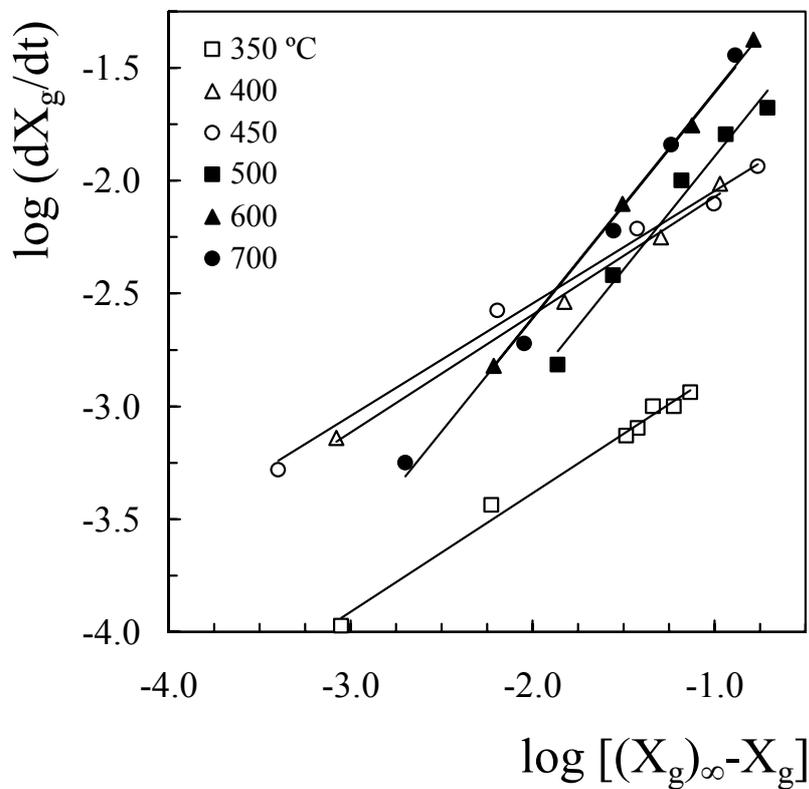


Figura 5.27. Ajuste de los resultados de rendimiento de gases a la ecuación cinética, ec. (5.20), linealizada, para diferentes temperaturas.

El ajuste de los datos experimentales de rendimiento de gases vs. tiempo a la ecuación cinética integrada para los órdenes calculados permite conocer el valor de la constante cinética a cada temperatura. En la Figura 5.28 se han ajustado los datos correspondientes a 350, 400 y 450 °C, a la ec. (5.20) integrada para $n_g = 0.5$. La ecuación integrada es:

$$2\left[(X_\infty - X_i)^{0.5} - (X_\infty - X)^{0.5}\right] = kt - kt_i \quad (5.22)$$

En la Figura 5.29 se muestra el ajuste de los resultados obtenidos a 500, 600 y 700 °C a la ec. (5.20) integrada para $n_g = 1.0$, ec. (5.10). De los resultados de las Figuras 5.28 y 5.29 se han calculado los valores de la constante cinética para las diferentes temperaturas, Tabla 5.4, y a partir de éstos, el factor preexponencial y la energía de activación para los dos intervalos de la temperatura correspondientes a diferentes órdenes. Se observa que el factor preexponencial es notablemente inferior al correspondiente a la conversión del serrín, y que la energía de activación, aunque del mismo orden, resulta ligeramente inferior.

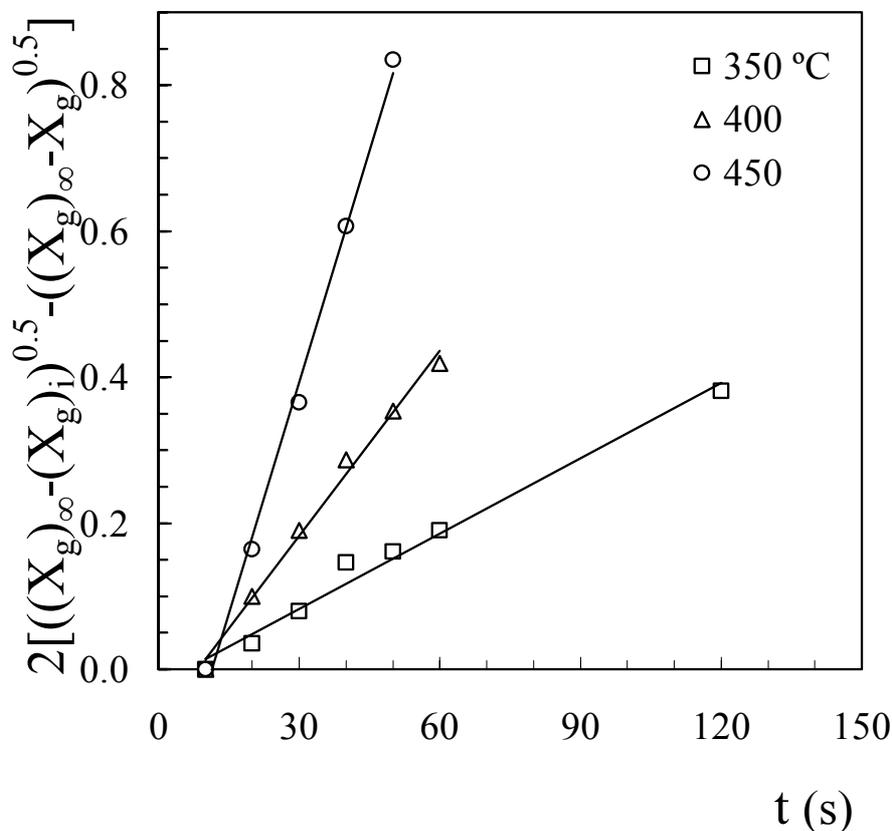


Figura 5.28. Ajuste a la ec. (5.22) (ecuación cinética integrada para orden 0.5) de los resultados de rendimiento de gases, a 350, 400 y 450 °C.

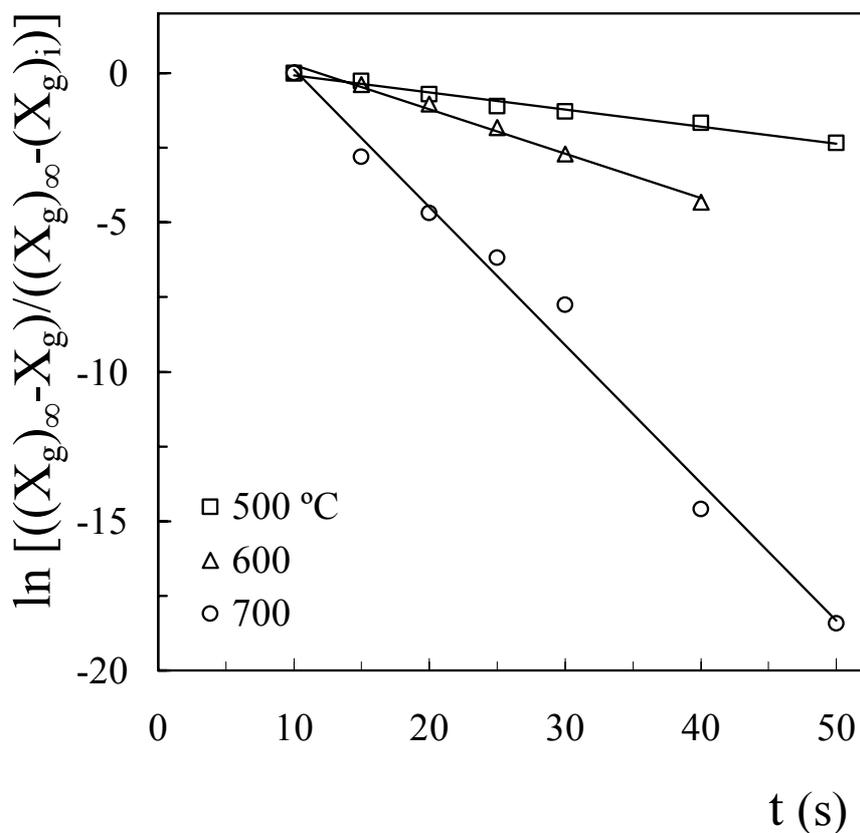


Figura 5.29. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para orden 1) de los resultados de rendimiento de gases, a 500, 600 y 700 °C.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos de la formación de gases.

	T (°C)					
	350	400	450	500	600	700
k_g (min^{-1})	0.20	0.50	1.27	3.43	8.90	27.68
n_g		0.5			1	
$(k_0)_g$ (min^{-1})		$2.03 \cdot 10^5$			$1.12 \cdot 10^5$	
$(E_a)_g$ (cal mol^{-1})		$1.71 \cdot 10^4$			$1.61 \cdot 10^4$	

Dado que los datos sobre la energía de la activación son muy dispersos y condicionados a la composición del material de partida, los resultados aquí obtenidos son acordes con los correspondientes a materiales similares (Bilbao y cols., 1989c, 1995). Los factores preexponenciales y energías de activación son similares a los obtenidos por Thurner y Mann (1981), si bien estos autores consideraron orden uno en todo el intervalo de temperaturas. Anteriormente en la bibliografía Bingyan y cols. (1992) han obtenido órdenes crecientes (ente 0.58 y 0.78) con la temperatura (entre 400 y 900 °C) para la cinética de formación de gases, aunque la mayor parte de autores ajustan sus datos a cinéticas de orden uno, bien para la formación global de gases (Samolada y Vasalos, 1991) o para la formación individual de sus componentes (Hajaligol y cols., 1982; Nunn y cols., 1985a,b; Bilbao y cols., 1989c; Font y cols., 1990; Bilbao y cols., 1995).

5.3.2.2. Líquidos volátiles

La cinética de formación de líquidos volátiles se ha expresado como:

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1 [(X_1)_\infty - X_1]^{n_1} \quad (5.23)$$

donde el rendimiento de líquidos es:
$$X_1 = \frac{W_1}{W_0} \quad (5.24)$$

y $(X_1)_\infty$ es la fracción de alimentación convertible en líquido.

Para el estudio cinético se ha determinado la evolución con el tiempo del peso de fracción líquida formada, W_1 , por diferencia entre la pérdida de peso del serrín alimentado, $W_0 - W$, y el peso de gas formado, W_g . Este procedimiento evita el seguimiento directo de la fracción líquida con el tiempo de reacción, inviable con el equipo experimental sin incurrir en grandes errores experimentales. Téngase en cuenta que la fracción líquida ligera condensa sobre los refrigerantes continuamente y gotea a los depósitos, donde se acumula. Por otra parte, la fracción líquida pesada o alquitrán, condensa en dispositivos separados, una pequeña parte juntamente con la fracción ligera, pero la mayor parte coalesce en las paletas de la centrífuga (recogiéndose en el depósito inferior) y en el filtro dispuesto al final de la línea de condensación.

En la Figura 5.30 se muestra, como ejemplo, la evolución con el tiempo de la distribución de masa en las fracciones sólida, gas y líquido volátil para 500 °C. Los resultados correspondientes a las otras temperaturas estudiadas se muestran en el apéndice H.

Como puede verse, la evolución con el tiempo de reacción de las tres fracciones estudiadas está muy influenciada por la temperatura de trabajo. Así, se observa que el líquido es el producto mayoritario a 500 °C y temperaturas inferiores. A temperaturas superiores la producción de gas es muy superior a la de líquidos. La fracción de sólido se ve muy afectada por la temperatura hasta 500 °C, manteniéndose prácticamente constante a temperaturas superiores. Estos resultados ya ponen de manifiesto que desde el punto de vista de producción de líquido, no es aconsejable operar por encima de 500 °C, aunque desde el punto de vista de calidad del producto no se puede descartar la operación a temperaturas superiores.

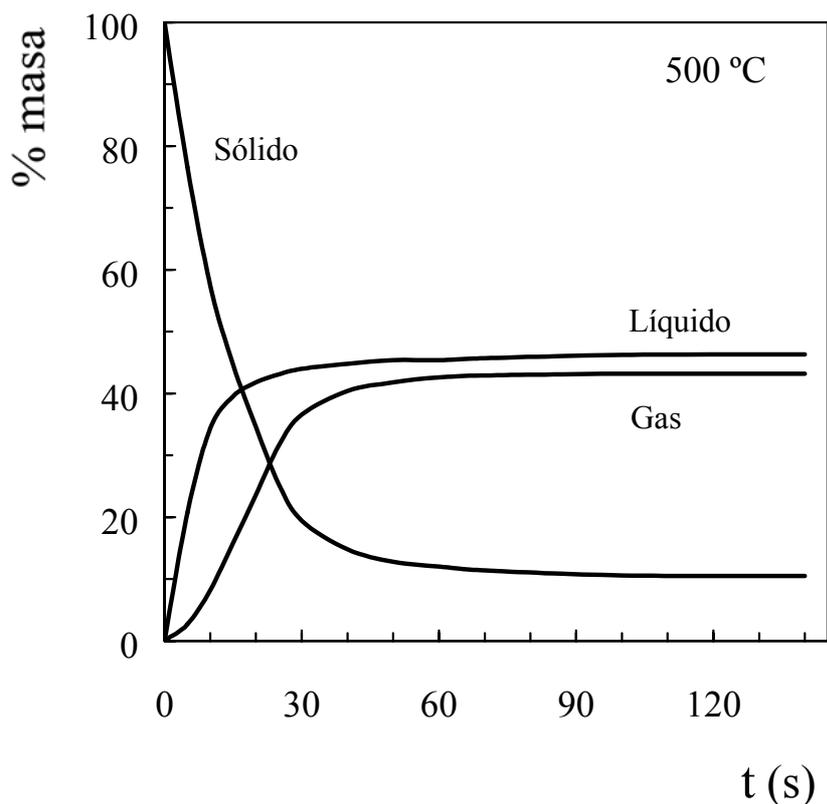


Figura 5.30. Evolución con el tiempo de la distribución, en % en masa, de la fracción de sólido, gas y líquido volátil a 500 °C.

En la Figura 5.31 se muestra el efecto de la temperatura sobre la fracción de serrín pirolizable a líquidos volátiles, $(X_l)_\infty$.

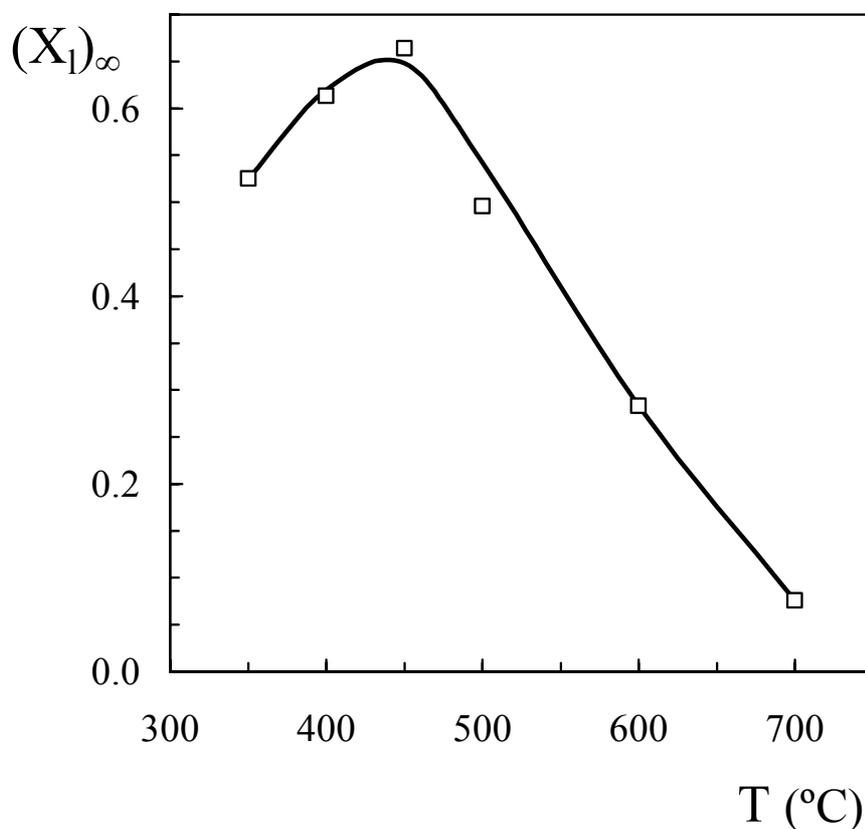


Figura 5.31. Efecto de la temperatura sobre la fracción de serrín pirolizable a líquidos volátiles.

En la Figura 5.32 se muestra el ajuste de los datos de rendimiento de líquidos a la ecuación cinética, ec. (5.23), linealizada, para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa que el orden de reacción evoluciona con la temperatura de forma similar a como lo hace en la desaparición de reactante, siendo $n_1 = 1$ a 350 y 400 °C, $n_1 = 1.5$ para 450 y 500 °C, y $n_1 = 2$ para 600 y 700 °C.

Las constantes cinéticas, Tabla 5.5, y a partir de ellas el factor preexponencial y la energía de activación se han calculado por ajuste de los datos de rendimiento de líquidos a las ecuaciones cinéticas integradas correspondientes a orden 1 para 350 y 400 °C, ec. (5.10), orden 1.5 para 450 y 500 °C, ec. (5.18), y orden 2 para 600 y 700 °C, ec. (5.19). Este ajuste se muestra en las Figuras 5.33 – 5.35, correspondiente cada una de ellas a las dos temperaturas estudiadas para las que el orden es igual.

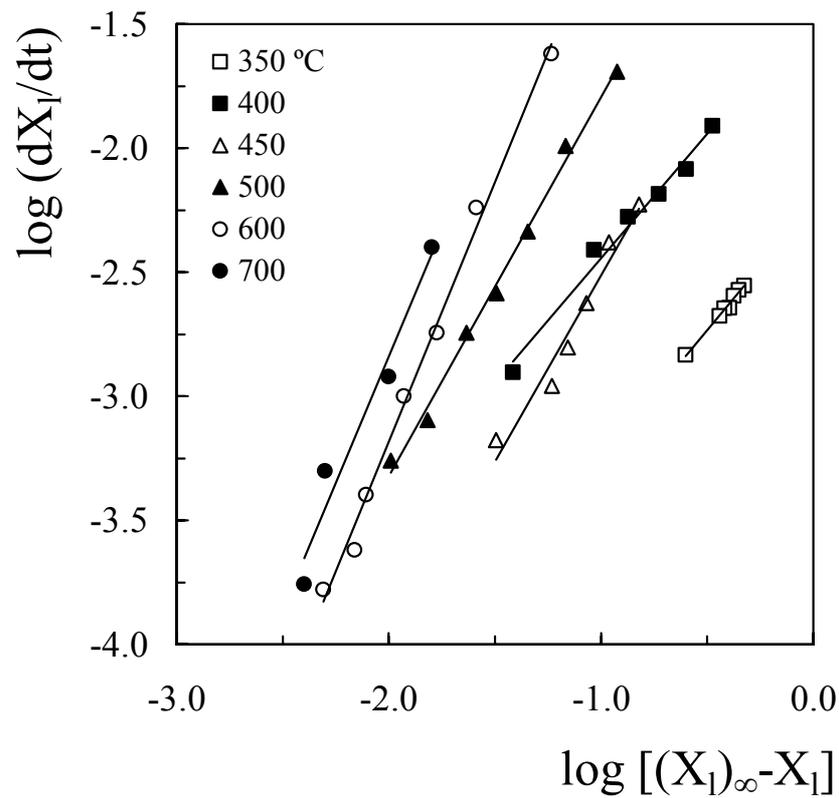


Figura 5.32. Ajuste de los resultados de rendimiento de líquidos volátiles a la ecuación cinética, ec. (5.23), linealizada, para diferentes temperaturas.

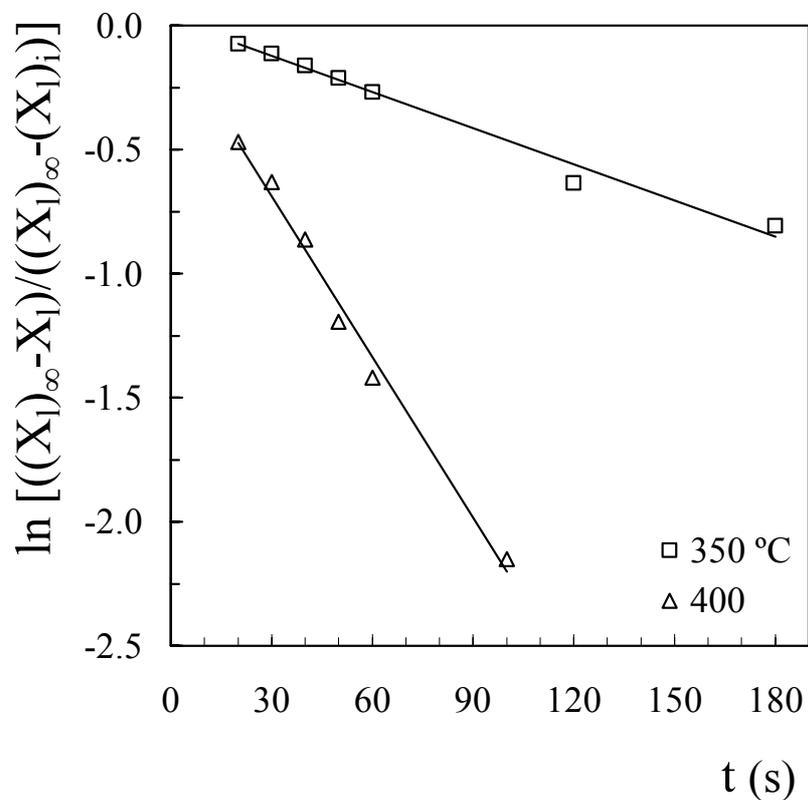


Figura 5.33. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para orden 1) de los resultados de rendimiento de líquidos, a 350 y 400 °C.

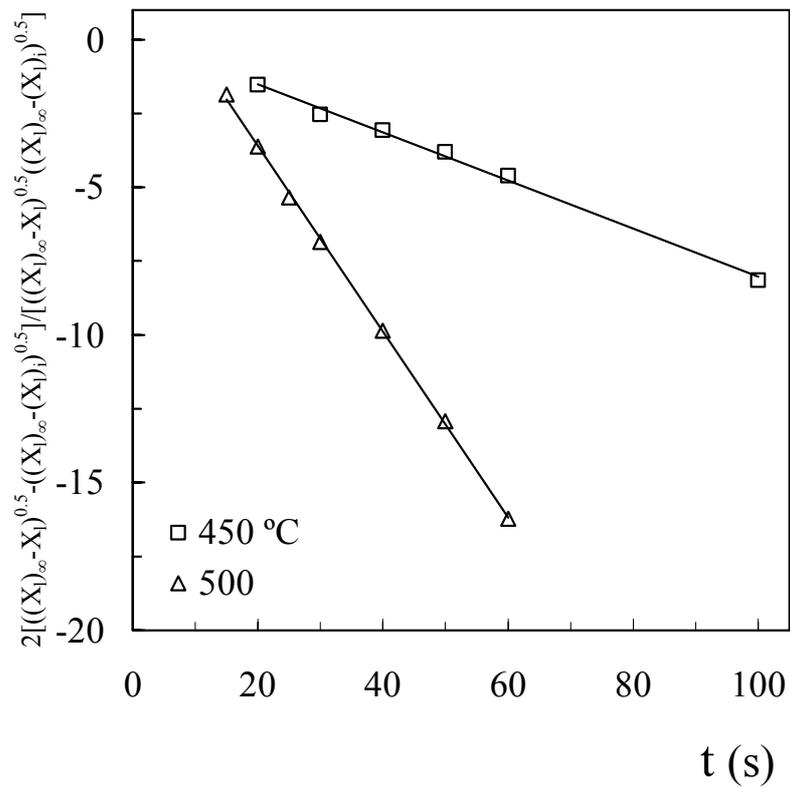


Figura 5.34. Ajuste a la ec. (5.18) (ecuación cinética integrada para orden 1.5) de los resultados de rendimiento de líquidos, a 450 y 500 °C.

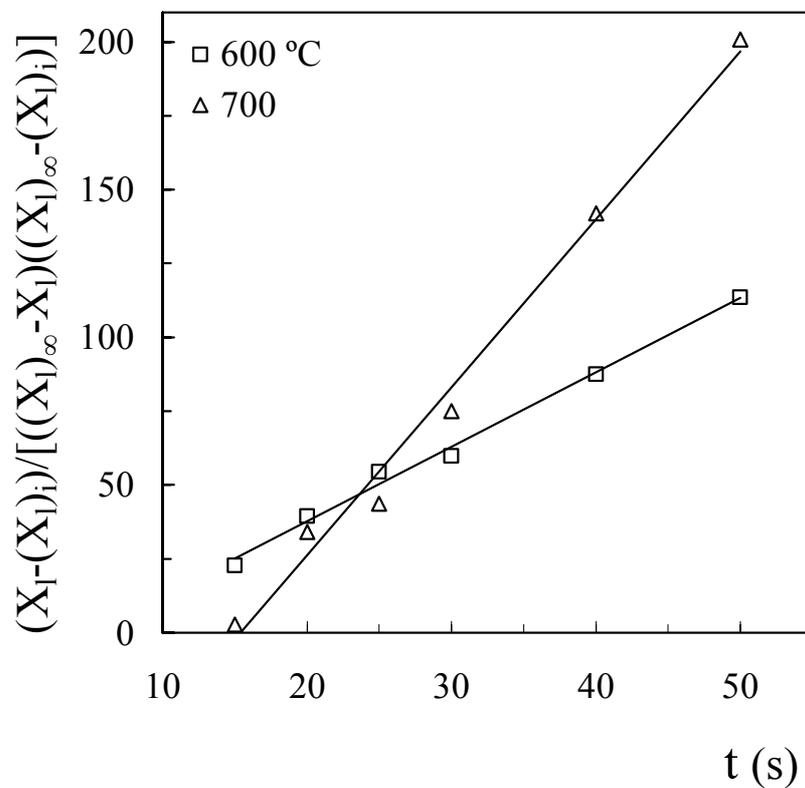


Figura 5.35. Ajuste a la ec. (5.19) (ecuación cinética integrada para orden 2) de los resultados de rendimiento de líquidos, a 600 y 700 °C.

Tabla 5.5. Parámetros cinéticos de la formación de líquidos.

	T (°C)					
	350	400	450	500	600	700
k_l (min^{-1})	0.29	1.30	4.86	18.73	151.06	341.29
n_l	1		1.5		2	
$(k_o)_l$ (min^{-1})	$9.72 \cdot 10^8$		$4.77 \cdot 10^8$		$8.00 \cdot 10^5$	
$(E_a)_l$ (cal mol^{-1})	$2.71 \cdot 10^4$		$2.62 \cdot 10^4$		$1.49 \cdot 10^4$	

Dado que los órdenes de reacción en la formación de líquidos son los mismos que los calculados para la conversión de la materia prima (serrín), caben los mismos comentarios sobre la relación entre estos valores y los de la bibliografía. Ajustando los resultados para todo el intervalo de temperaturas a la ecuación de Arrhenius se obtienen los valores aparentes de los parámetros cinéticos: $(k_o)_l = 2.51 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$, $(E_a)_l = 2.54 \cdot 10^4 \text{ cal mol}^{-1}$.

5.3.2.3. Char

La determinación de la cinética de formación de char es compleja, ya que las muestras de sólido extraídas del lecho a distintos tiempos de reacción están constituidas por materia prima virgen, junto con material parcialmente reaccionado, y char, con la complejidad añadida de que tampoco el char es un material definido y estable, sino un material en evolución en su composición y en sus propiedades. Esta dificultad de identificación es inevitable en cualquier equipo experimental, por lo que generalmente se considera como char a todo el material sólido residual. De esta forma y como se ha realizado en los apartados anteriores, la etapa individual de formación de char no es realmente considerada, sino que se calcula el rendimiento de gas y de líquidos referido a la masa total de sólido residual. Algunos autores (Milosavljevic y Suuberg, 1995) apuntan esta cuestión desde el punto de vista que la definición de conversión puede referirse a la masa residual del sólido o bien al material transformable a gases y líquidos volátiles, pero en cualquier caso, esta consideración

en el cálculo de la cinética global de conversión de la biomasa no identifica la cinética de formación del char.

El método adoptado en esta Tesis para cuantificar el contenido de char en una muestra sólida y a partir de ella el rendimiento de char, ha sido el seguimiento de una propiedad del sólido que es característica del char, la superficie específica, S_g , determinada a partir de la isoterma de desorción física de N_2 (ASAP 2000 de Micromeritics). La superficie específica medida por la capacidad de adsorción física de N_2 (Fan y cols., 1992), o CO_2 (Carrasco-Marín y cols., 1993) es una propiedad habitualmente utilizada en la bibliografía para valorar la calidad potencial del char para aquellos fines en los que las restricciones difusionales no sean mayores que las inherentes al flujo interno de estos adsorbatos. Es un índice de la capacidad de microporos y de mesoporos, ofreciendo información sobre la aplicabilidad del char en un campo más amplio que la información de los métodos ópticos o de la adsorción química de aire (Gergova y cols., 1993), la cual es sin embargo interesante para valorar la capacidad de combustión y de gasificación del char (Hshieh y Richards, 1989).

Con objeto de identificar la evolución del material sólido durante la pirólisis, se ha establecido la siguiente ecuación cinética para la evolución de la fracción másica de char en el sólido, x_c :

$$\frac{dx_c}{dt} = k_c [(1 - x_c)]^{nc} \quad (5.25)$$

donde:

$$x_c = \frac{W_c}{W} = \frac{(S_g) - (S_g)_o}{(S_g)_c - (S_g)_o} \quad (5.26)$$

El rendimiento de char, X_c , se puede calcular combinando x_c con la conversión global del serrín, X :

$$X_c = \frac{W_c}{W_o} = x_c (1 - X) \quad (5.27)$$

La planta piloto utilizada permite la extracción total del sólido tras interrupción del proceso de pirólisis. El equipo experimental se ha descrito en el apartado 2.5.1. Las condiciones experimentales han sido las mismas de los experimentos discontinuos descritos en los apartados anteriores.

Se ha comprobado que para temperaturas inferiores a 400 °C, la formación de char es tan lenta en las condiciones experimentales que hace falta un tiempo de residencia excesivamente grande para medir un cambio significativo en la superficie específica. La explicación reside en la reducida velocidad de formación directa de char a bajas temperaturas y que la tecnología utilizada evita las etapas secundarias de formación a partir de los productos volátiles. En consecuencia y dado que esta situación está alejada del interés del equipo centrado en la pirólisis rápida a gases y a líquidos volátiles, se ha estudiado la cinética de formación del char a temperaturas superiores a 400 °C.

En la Figura 5.36 se muestra la evolución de la superficie específica del sólido con el tiempo de reacción a 500 °C. Las representaciones correspondientes a otras temperaturas (450, 600 y 700 °C) se han incluido en el apéndice I. Como puede verse, el ajuste de los datos de desorción de N₂ con la ecuación de Langmuir (curva superior) ofrece un valor de la superficie específica ligeramente superior al valor obtenido con la ecuación BET. Con todo, ambas curvas tienen la misma tendencia, y por tanto ambas son válidas para deducir datos cinéticos. Se ha utilizado como medida característica la superficie específica de Langmuir.

Como criterio para definir el char y el valor correspondiente de la superficie específica, $(S_g)_c$, se ha establecido que es el material residual para un tiempo de residencia suficientemente grande, para el que se comprueba que la superficie específica es constante, Figura 5.36. En la Figura 5.37 se muestra el efecto de la temperatura sobre $(S_g)_c$. Se observado que la superficie específica del char aumenta con la temperatura hasta 600 °C, alcanzando a partir de esta temperatura un valor estable máximo de 420 m² g⁻¹.

El aumento de la superficie específica con la temperatura debe atribuirse al aumento de producción de gases, cuya salida favorecerá el aumento de poros de tamaño relativamente pequeño, que son los que contribuyen a la superficie específica.

Una vez que el tiempo de reacción es suficientemente largo, el valor de la superficie específica se estabiliza, ya que la partícula está finalmente agotada y no pierde más volátiles. Este valor de la superficie específica corresponde a un rendimiento máximo de char.

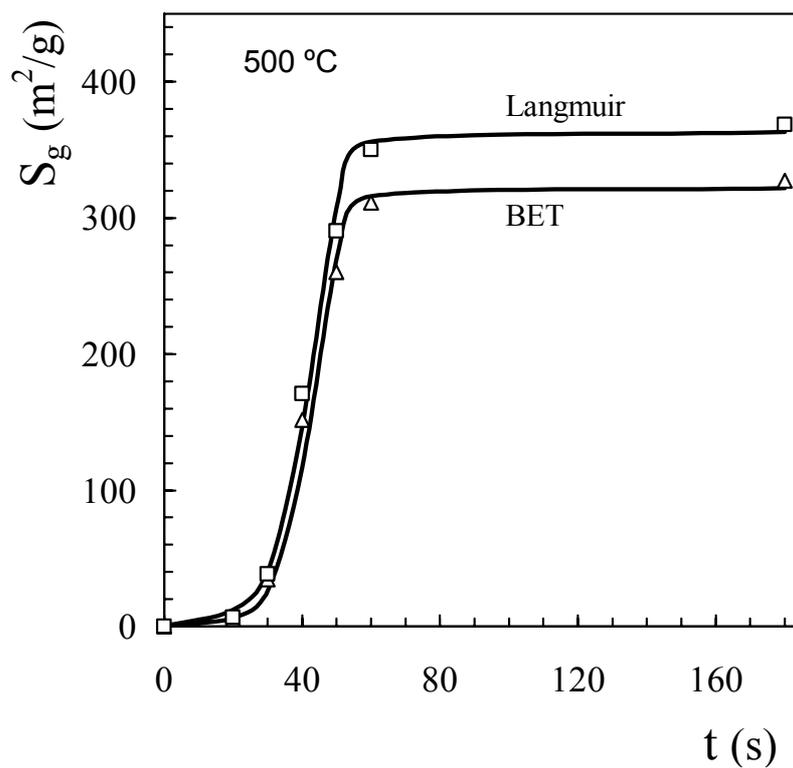


Figura 5.36. Evolución de la superficie específica con el tiempo de reacción a 500 °C.

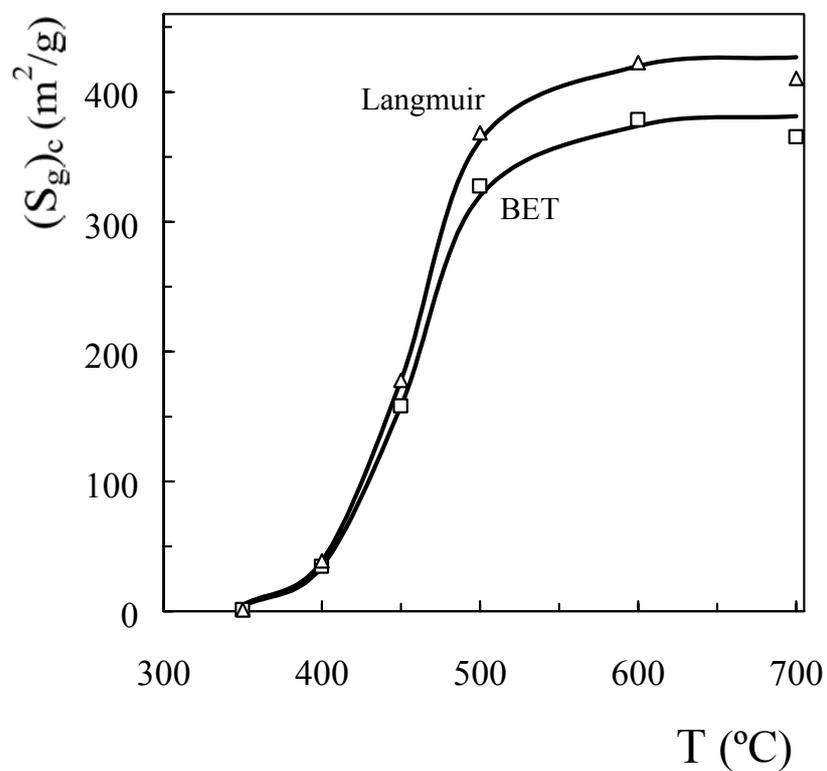


Figura 5.37. Efecto de la temperatura sobre la superficie específica del char estable.

Aplicando el método diferencial a los datos de la fracción másica de char en el sólido residual, Figura 5.38, se observa que el ajuste de los datos experimentales a la ec. (5.25) linealizada es aceptable para el mismo orden de reacción, $n_c = 0.5$ en el intervalo de temperaturas 450-700 °C.

Para temperaturas inferiores a este intervalo, la medida de la relación C/H podría ser un índice del grado de rendimiento de char. La metodología consistiría en determinar esta relación a cada temperatura para distintos tiempos de reacción, y suponer que cuando el tiempo de reacción es suficientemente largo, la relación C/H es la correspondiente a un rendimiento máximo de char. Al rendimiento de char se le podría asignar una evolución proporcional a la de la relación C/H con el tiempo de reacción.

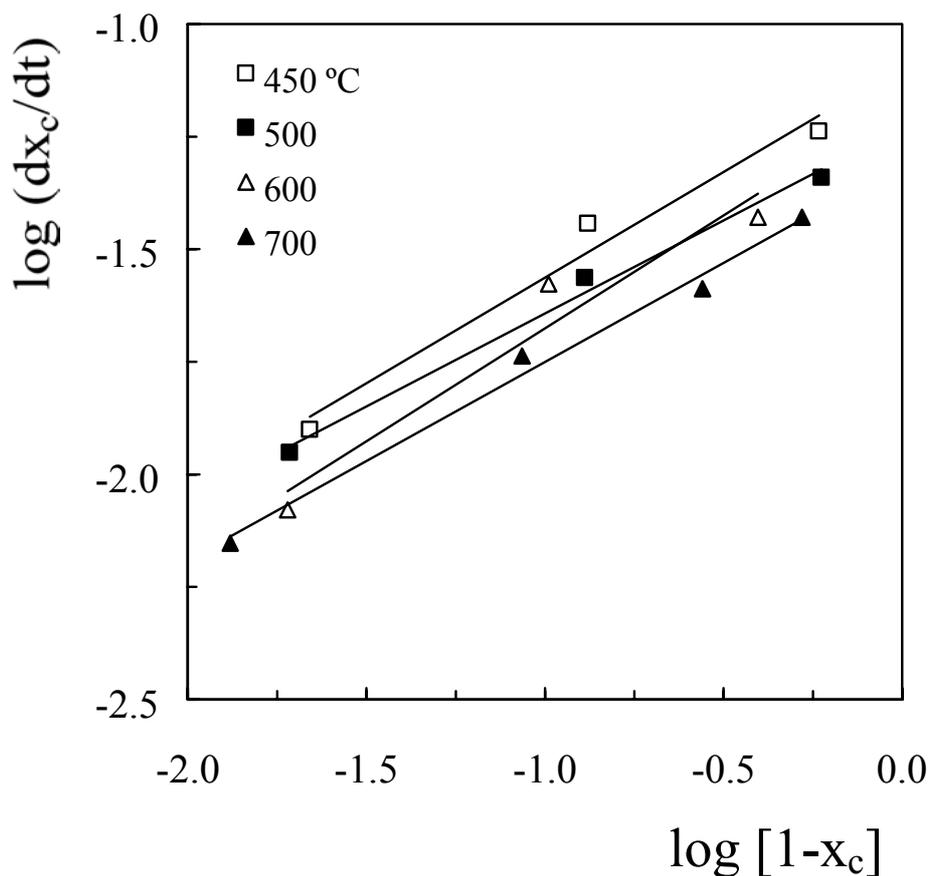


Figura 5.38. Ajuste de los resultados de evolución con el tiempo de la fracción másica de char en el sólido a la ec. (5.25) linealizada, para diferentes temperaturas.

La constante cinética de la evolución de la fracción másica de char en el sólido se ha calculado ajustando los resultados experimentales a la ecuación cinética integrada correspondiente a orden 0.5 (equivalente a la ec. (5.22), con $x_{\infty}=1$), Figura 5.39. En la Tabla 5.6 se han relacionado los valores calculados de las constantes cinéticas. Es de destacar que la constante cinética es prácticamente independiente de la temperatura, siendo su valor medio 3 min^{-1} en el intervalo de temperaturas estudiado. Este comportamiento tan peculiar que presenta la formación de char puede deberse al control de la limitación difusional en la salida de los volátiles.

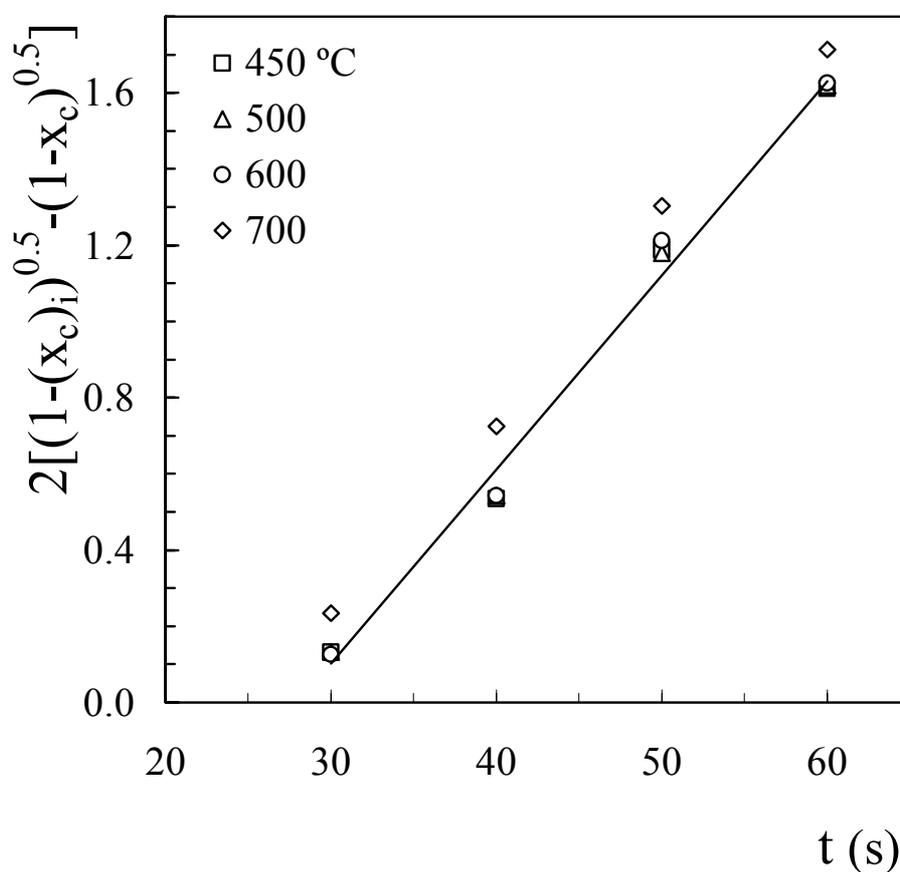


Figura 5.39. Ajuste a la ecuación cinética integrada correspondiente a orden 0.5 (equivalente a la ec. (5.22), con $x_{\infty}=1$), de los resultados de evolución con el tiempo de la fracción másica de char en el sólido, para diferentes temperaturas.

Tabla 5.6. Constantes cinéticas de evolución de la fracción másica de char con el tiempo.

	T (°C)			
	450	500	600	700
k_c (min^{-1})	3.05	3.06	3.10	3.01
n_c	0.5			

Una medida alternativa a la de la superficie específica del sólido remanente para estudiar la cinética de formación del char es el seguimiento de la relación C/H del sólido. A partir de resultados medidos en un Perkin Elmer 2400CHN se ha comprobado que los resultados con ambas técnicas son similares.

6. OPERACION DE LA PLANTA DE PIROLISIS EN CONTINUO

6.1. COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS

6.1.1. Gases

6.1.2. Líquidos

6.1.2.1. Fracción líquida ligera

6.1.2.2. Fracción líquida pesada

6.1.3. Char

6.2. RENDIMIENTOS

6.3. PIROLISIS CATALITICA CON ZEOLITA HZSM-5

6.3.1. Rendimientos globales

6.3.2. Composición de los productos

6. OPERACION DE LA PLANTA DE PIROLISIS EN CONTINUO

Como ya se ha comentado anteriormente, si bien la pirólisis rápida ofrece un elevado rendimiento de la fracción líquida, se producen también una fracción gaseosa y un sólido (char), los cuales son potencialmente interesantes para la mejora de la rentabilidad del proceso.

El análisis del efecto de las condiciones de operación, especialmente de la temperatura, sobre la composición de cada fracción requiere una considerable cantidad de producto, la cual ha de ser obtenida bajo condiciones de operación constantes. Por esta razón, estas fracciones se han obtenido realizando ensayos en continuo en el reactor de pirólisis en las siguientes condiciones: Serrín: fracción entre 0.8 y 2.0 mm; caudal de serrín entre 1 y 10 g min⁻¹; arena (10 g), entre 0.7 y 1.35 mm; temperatura, 350, 400, 450, 500, 600 y 700 °C; caudal de N₂, correspondiente al 20% en exceso respecto al mínimo para el régimen de spouted bed, en el intervalo de 10–14 L min⁻¹ en función de la temperatura; tiempo entre extracciones del char, 8-10 min. El régimen del lecho corresponde a un estado de transición próximo al régimen de spouted bed. En estas condiciones el tiempo de residencia medio del gas (nitrógeno) en el lecho es 50 ms y para el gas que circula por la zona de spout (el 60%), el tiempo de residencia es próximo a 20 ms.

El serrín se alimenta al reactor con la humedad de equilibrio, y salvo que el alimentador este termostaticado o pasivado con nitrógeno, no tiene sentido secarlo totalmente en estufa porque durante su estancia en la tolva de alimentación vuelve a recuperar humedad.

En consecuencia, todos los resultados de este apartado corresponden al serrín tal como es alimentado (humedo). Esto debe ser tenido en cuenta al comparar los resultados con los del apartado anterior, estudio cinético, referidos a base seca.

6.1. COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS

6.1.1. Gases

El método de análisis de la corriente de gases, descrito en el apartado 2.5.3, ha sido el mismo utilizado en el apartado 5.3.2 en los experimentos discontinuos. Se ha seguido la producción de los siguientes gases (en orden del peso molecular): hidrógeno, metano, etileno, CO, etano, propeno, propano, CO₂, butano y n-butano. Los resultados de rendimiento correspondientes a las diferentes temperaturas estudiadas se muestran en la Figura 6.1, en la cual el rendimiento se ha calculado como:

$$X_g = \frac{F_g}{F_o} \quad (6.1)$$

Como se observa en la gráfica superior de la Figura 6.1, el CO₂ es el gas mayoritario para todas las temperaturas, alcanzándose un rendimiento de CO₂ de la masa alimentada de 45.0% a 700 °C. El rendimiento de este gas aumenta linealmente hasta 450 °C, posteriormente presenta un aumento más pronunciado de 450 a 500 °C, y finalmente, para temperaturas superiores a 500 °C aumenta de nuevo linealmente. El CO aumenta continuamente con la temperatura, alcanzando una rendimiento máximo cercano al 20% a 700 °C.

Por otro lado, en la gráfica inferior de la Figura 6.1 se detalla la distribución de H₂ e hidrocarburos. Se puede ver que los butanos (n-butano e i-butano) pasan por un máximo para 600 °C, pero que el resto de los gases aumentan con la temperatura. El descenso en el rendimiento de butanos, por tanto, se ve compensado con un aumento en el rendimiento de hidrocarburos de cadena más corta, fundamentalmente propeno, etileno y metano. Se producen pequeñas cantidades de hidrógeno a elevada temperatura, pero el rendimiento de este gas es inferior al 0.1%.

La evolución de la composición de los gases con la temperatura es similar a la obtenida en la bibliografía en lecho fluidizado. En los resultados se mantiene la misma relación entre los rendimientos de CO y CH₄, tal como ha sido comprobado por otros autores (Hajaligol y cols., 1982; Scott y Piskorz, 1982a; Scott y cols., 1985). También se mantiene la relación entre el rendimiento de CO y C₂H₄+C₂H₆ observada por Scott y cols. (1988). Estas relaciones se han comprobado tanto en lecho fluidizado como en microrreactor de pirólisis, para tiempos de residencia del gas entre 0.25 y 1 s, y han

sido justificadas por Scott y Piskorz (1982a) por la similitud de las energías de activación para la formación de los diferentes gases.

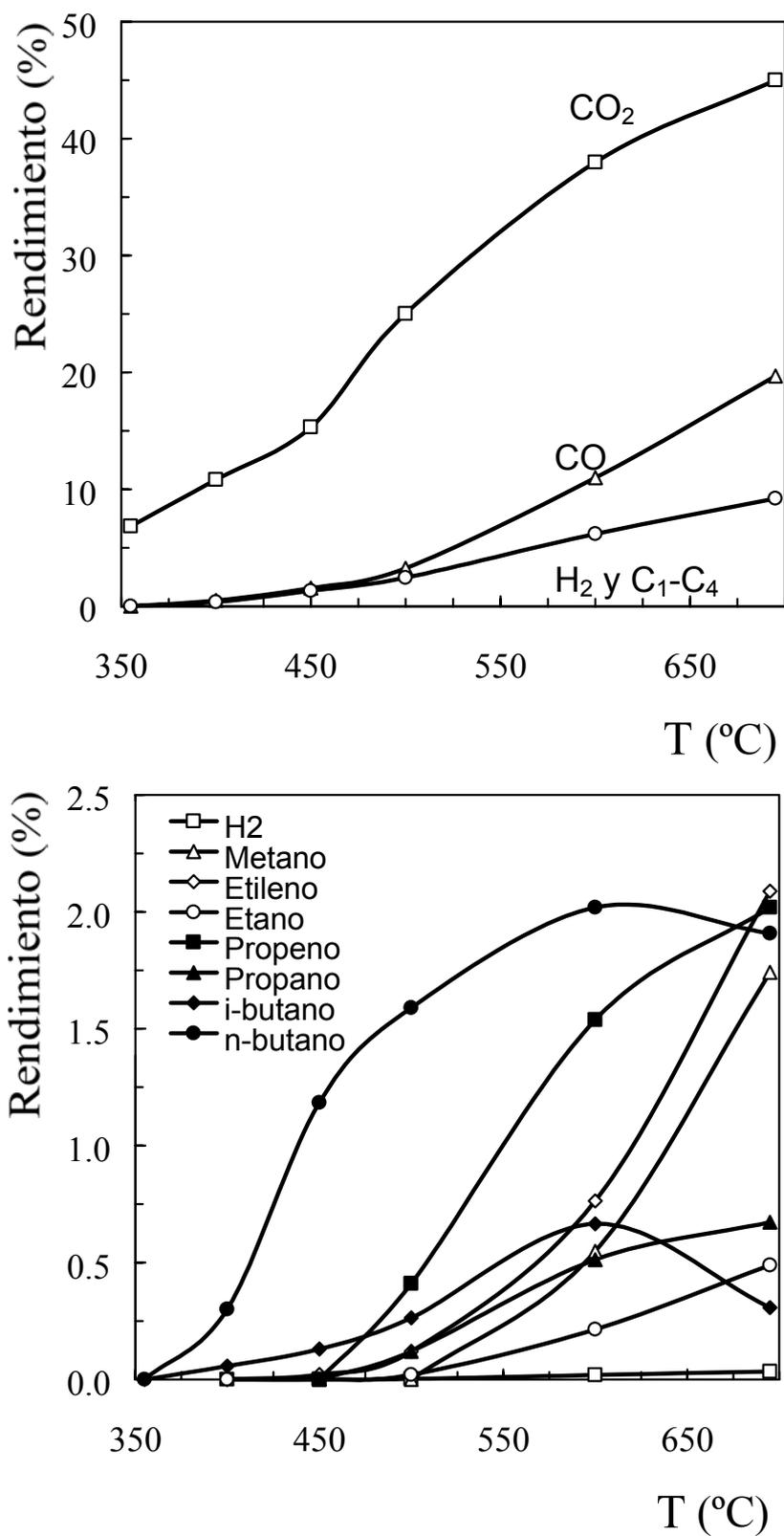


Figura 6.1. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento de gas en la pirólisis. Gráfica superior, rendimiento de CO₂, CO y otros. Gráfica inferior, detalle de la distribución de H₂ e hidrocarburos.

6.1.2. Líquidos

El producto líquido está constituido por dos fracciones: una ligera que condensa en el condensador y en las trampas, y la otra, más pesada, que condensa en el fondo de las trampas y el resto en la centrífuga y en el filtro colocado a la salida de la centrífuga. En el apartado 2.5.1 se detallan los sistemas de recogida.

Las características de las dos fracciones de líquido se corresponden con las descripciones de la bibliografía (Maggi y Delmon, 1994) para el líquido obtenido en otros equipos, destacándose la información sobre reactores de fluidización (Scott y Piskorz, 1984a,b). La fracción ligera es un fluido, de olor picante, color pardo y miscible en agua, por lo que presenta un alto contenido en agua, por encima del 30% en masa. La fracción pesada es muy viscosa, de color marrón oscuro, olor fuerte pero no picante, e inmiscible en agua. Su análisis resulta más complicado debido a su compleja composición y a su elevada viscosidad, y debe efectuarse por dilución en algún disolvente orgánico. Adjaye y cols. (1992) han estudiado la inestabilidad del producto líquido a temperaturas superiores a 175 °C, y el papel de agentes donantes de hidrógeno como la tetralina para estabilizar el producto.

Entre los trabajos de la bibliografía sobre la caracterización de los productos líquidos, Evans y Milne (1987a) realizan una caracterización detallada por espectrometría de masas del producto líquido en su conjunto. Maggi y Delmon (1994) han estudiado las diferencias en la composición del producto líquido de las pirólisis rápida y lenta.

Atendiendo al interés potencial de las dos fracciones y de las perspectivas de revalorización a estudiar en futuros trabajos, en esta Tesis se han estudiado las dos fracciones separadamente, analizándolas por GC/MS, tal como se ha descrito en el apartado 2.5.3, y se han identificado la mayoría de los picos detectados. El contenido en agua de la fracción ligera se ha determinado por Karl Fischer (Rapid Test, Merck).

Para una revalorización basada en la recuperación de los componentes o en un tratamiento de revalorización específico en virtud de su composición, Pakdel y cols. (1994) proponen una técnica (ensayada a escala de laboratorio) de fraccionamiento del producto líquido de pirólisis a vacío, utilizando como eluyentes: éter, diclorometano disuelto en éter al 25, 50 y 75%, diclorometano puro, acetato de etilo, metanol y ácido fórmico disuelto en metanol al 10%. Estas fracciones fueron analizadas por GC/MS. Esta técnica es útil para el aprovechamiento diferenciado de los ácidos carboxílicos (Pakdel y Roy, 1987b) o de los fenoles (Pakdel y cols., 1997).

6.1.2.1. Fracción líquida ligera

Como se ha comentado anteriormente, la fracción líquida ligera es la fracción sobrenadante recogida en los depósitos colocados en la parte inferior del condensador y en las trampas. Se separa fácilmente de la fracción pesada, que queda adherida al fondo de los depósitos.

Se ha comprobado que esta fracción está compuesta por más de 90 compuestos diferentes, la mayoría oxigenados, con estructuras moleculares que van desde cadenas simples hasta estructuras cíclicas con diversidad de grupos funcionales.

En la Tabla 6.1 se muestra como ejemplo los resultados de las áreas cromatográficas (% del área total) para los componentes individuales de la fracción líquida ligera, obtenidas a 450, 500, 600 y 700 °C, así como la calidad del ajuste del espectro real con respecto a los espectros de la librería del equipo de MS para componentes puros. Los compuestos se han ordenado en base al tiempo de retención.

En todas las muestras estudiadas, más del 90% de la masa ha sido identificada con una confianza superior al 80%. Con todo, la composición es muy compleja. El producto mayoritario es el agua y contiene principalmente ácidos y ésteres carboxílicos, éteres y alcoholes. Con relativa importancia están presentes: Formaldehído, metanol, ácido acético y butenal. Se han identificado un elevado número de fenoles con grupos sustituyentes ácidos, cetonas y aldehidos. También se han detectado moléculas de anillos con cinco carbonos conteniendo oxígeno, como los furanos sustituidos, y numerosas cetonas lineales. El peso molecular del componente más pesado identificado en esta fracción es 196. Conviene señalar igualmente que el serrín alimentado al reactor contiene un 14% de agua correspondiente a la humedad de equilibrio, y que este agua diluye esta fracción.

En la Figura 6.2 se muestra la evolución con la temperatura de la composición, en % molar, de los productos en la fracción líquida ligera. Estos resultados se han determinado a partir de las áreas cromatográficas de la Tabla 6.1 considerando los factores de calibrado para cada familia de componentes. En consecuencia, los productos han sido agrupados en familias en base a grupos funcionales. Como puede apreciarse, la cantidad de agua aumenta al aumentar la temperatura de 450 a 500 °C, y posteriormente se estabiliza en torno al 48% de la fracción ligera. El formaldehído y los alcoholes, gráfica inferior de la Figura 6.2, aumentan al aumentar la temperatura, y también aumentan, aunque más suavemente el levoglucosano y los aldehidos, gráfica inferior de la Figura 6.2, y el etanol, gráfica superior de la Figura 6.2.

Tabla 6.1. Composición determinada por GC/MS, % del área total, de la fracción líquida ligera obtenida a diferentes temperaturas de pirólisis.

Compuesto	PM		450 °C	500 °C	600 °C	700 °C
	(g/mol)	Certeza	Area (%)	Area (%)	Area (%)	Area (%)
Formaldehído	30	80	2.68	3.13	3.81	4.84
Agua	18	80	26.57	30.95	31.20	31.34
Metanol	32	80	3.90	3.76	3.19	2.63
Etanol	46	94	0.21	0.61	0.81	1.10
2-Butanona	72	87	4.38	3.54	3.07	2.31
Acido fórmico	46	91	0.41	0.27	0.20	0.15
2-Propen, 1-ol	58	93	0.10	0.11	0.30	0.45
Acetaldehído, hidroxí	60	86	1.40	2.10	2.40	3.86
Acetaldehído, metoxi-	74	86	0.88	0.63	0.26	0.00
Acido fórmico, etil ester	74	83	0.20	0.24	0.45	3.92
2,3 Butanodiona	86	83	0.29	0.44	0.46	0.52
3 Pentanona	86	82	0.80	0.59	0.48	0.38
Acido acético	60	97	6.07	5.69	5.13	4.43
2-Butenal	70	96	0.24	0.19	0.14	0.12
2-Propanona, 1-hidroxí-	74	90	4.09	3.56	3.32	3.05
Acido fórmico, metil ester	60	80	0.63	0.42	0.12	0.00
2,3-Pentanodiona	100	90	0.00	0.03	0.05	0.07
3-hidroxí-2-butanona	88	90	0.14	0.14	0.14	0.14
Propanal	58	47	0.47	0.33	0.15	0.00
Acido propanoico	74	96	0.89	0.73	0.71	0.50
Acido 2-propenoico	72	94	0.30	0.33	0.48	0.50
Acido fórmico, pentil ester	116	80	0.00	0.08	0.11	0.18
3-penten-2-ona	84	91	0.07	0.07	0.07	0.07
Acido 2-propenoico, metil ester	86	64	0.18	0.15	0.11	0.00
Acido acético, metil ester	74	88	3.38	2.57	2.06	1.65
1-Hidroxí-2-butanona	88	90	0.38	0.77	0.91	1.06
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
2-Propanona, 1-hidroxí-	74	82	2.23	1.98	1.45	0.84
Ciclopentanona	84	83	0.33	0.38	0.84	1.23
Acido fórmico, metil ester	60	64	2.07	2.23	2.67	3.03
2-Ciclopenten-1-ona	86	97	0.46	0.56	0.55	0.50
Furfural	96	97	1.39	0.98	0.86	0.67
1-propen-2-ol acetato	100	52	0.24	0.22	0.12	0.00
2-Butanona	72	81	0.86	0.85	0.84	0.82
2-propanona 1-acetiloxi	116	80	1.13	1.04	0.97	0.58
Alcohol furfurílico	98	87	0.29	0.27	0.24	0.05
4-ciclopenteno 1,3-diona	96	83	0.26	0.30	0.26	0.10
2(5H)-Furanona	84	91	1.58	1.01	0.95	0.69
2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	96	96	0.35	0.88	1.07	1.20
Furano-2,5-dihidro	70	86	0.38	0.28	0.25	0.20

Tabla 6.1. Continuación.

Compuesto	PM (g/mol)	Certeza	450 °C	500 °C	600 °C	700 °C
			Area (%)	Area (%)	Area (%)	Area (%)
2-Hidroxiciclopent-2-en-1-ona	98	91	2.16	2.05	1.97	0.57
2(3H)-Furanona, 5-metil-	98	50	0.00	0.00	0.37	0.40
2,3-pentanodiona	100	80	0.92	0.80	0.75	0.00
2-Furancarboxaldehido, 5-metil-	110	87	1.47	1.26	1.05	0.28
Fenol	94	97	1.26	1.80	2.74	3.16
2-Heptanona	114	83	1.14	1.06	0.85	0.00
1,2-ciclohexanodiona	112	56	0.73	0.66	0.60	0.53
Propanal, 2,3-dihidroxi-	90	50	0.85	0.81	0.80	0.55
1,2-Ciclopentanodiona, 3-metil-	112	95	1.71	1.35	1.00	0.83
Acido pentanoico, etil ester	130	53	0.81	0.73	0.69	0.61
2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	110	64	0.65	0.73	1.02	1.22
Fenol, 2-metil	108	98	1.29	1.39	1.45	1.78
Fenol, 4-metil-	108	97	1.64	1.27	1.21	1.21
Ciclobutanol	72	56	0.72	0.51	0.37	0.27
Fenol, 2-metoxi-	124	96	0.84	0.69	0.41	0.27
4H-Piran-4-ona, 3-hidroxi-2-metil	126	78	0.34	0.21	0.21	0.13
Ciclopropil carbinol	72	50	0.19	0.17	0.17	0.11
Fenol, 2,4-dimetil-	122	97	0.20	0.25	0.37	0.48
Fenol, 2-etil-	122	92	0.37	0.41	0.56	0.64
1-Indeno, 1-metil	130	81	0.76	0.60	0.46	0.37
1,2-Benzenodiol	110	94	1.29	1.70	2.02	2.57
Fenol, 2-metoxi-4-metil	138	97	2.03	0.84	0.34	0.31
2-Furancarboxaldehido, 5-(hidroximetil)	126	94	0.25	0.47	0.65	0.77
Fenol, 2-(1-metiletil)-	136	81	0.11	0.29	0.39	0.48
1,2-Bencenodiol, 3-metil-	124	93	0.70	0.72	0.72	0.82
1,2-Bencenodiol, 4-metil-	124	95	0.43	0.80	1.09	1.39
Fenol 4-etil, 2-metoxi	152	91	0.57	0.51	0.25	0.13
1H-Inden-1-ona, 2,2-dihidro-	132	94	0.07	0.10	0.32	0.42
Fenol 4-vinil, 2-metoxi	151	97	1.73	0.84	0.49	0.39
2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil	154	61	0.00	0.00	0.16	0.42
1,3-Bencenodiol, 4-etil-	138	86	0.42	0.32	0.31	0.30
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	166	87	0.10	0.14	0.54	0.77
Benzaldehido, 4-hidroxi-3-metoxi-	152	98	0.30	0.45	0.75	0.96
Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)	164	98	1.10	0.71	0.63	0.47
Levoglucosano	162	81	2.03	2.36	2.41	2.41
Ac. bencenoacetico, 4-hidroxi-3-metoxi	196	81	0.20	0.15	0.14	0.14
2-Heptilfuran	166	47	0.17	0.17	0.15	0.15
Fenol, 4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxi	180	80	0.04	0.08	0.13	0.23
1-pentanol, 5-metoxi-	118	64	0.09	0.13	0.22	0.31
Fenol, 4-(etoximetil)-2-metoxi	182	87	0.10	0.06	0.03	0.01
Certeza > 80			92.50	92.95	92.17	92.30

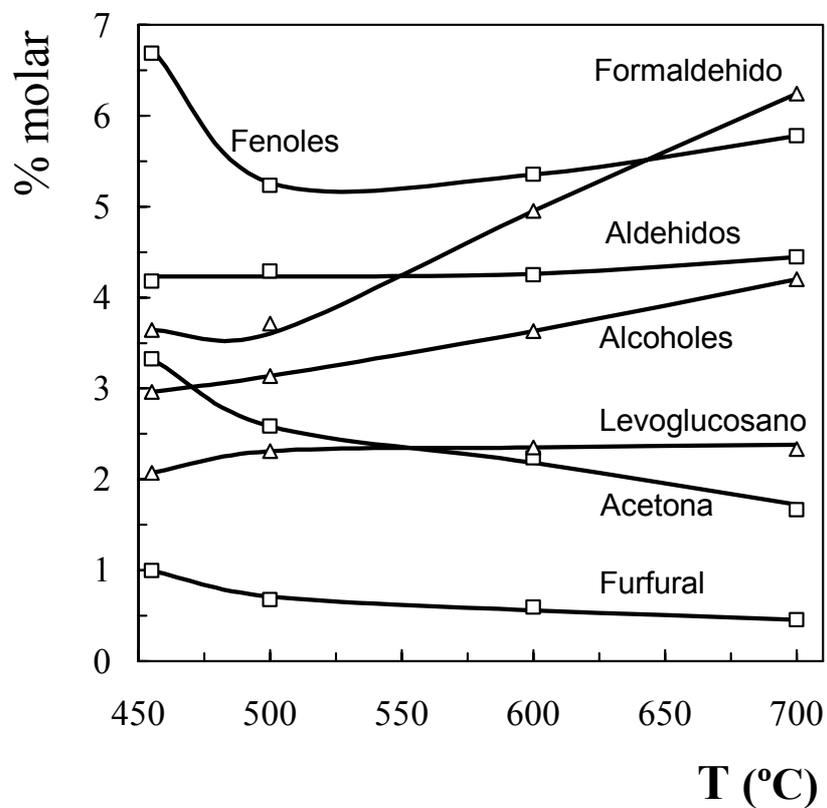
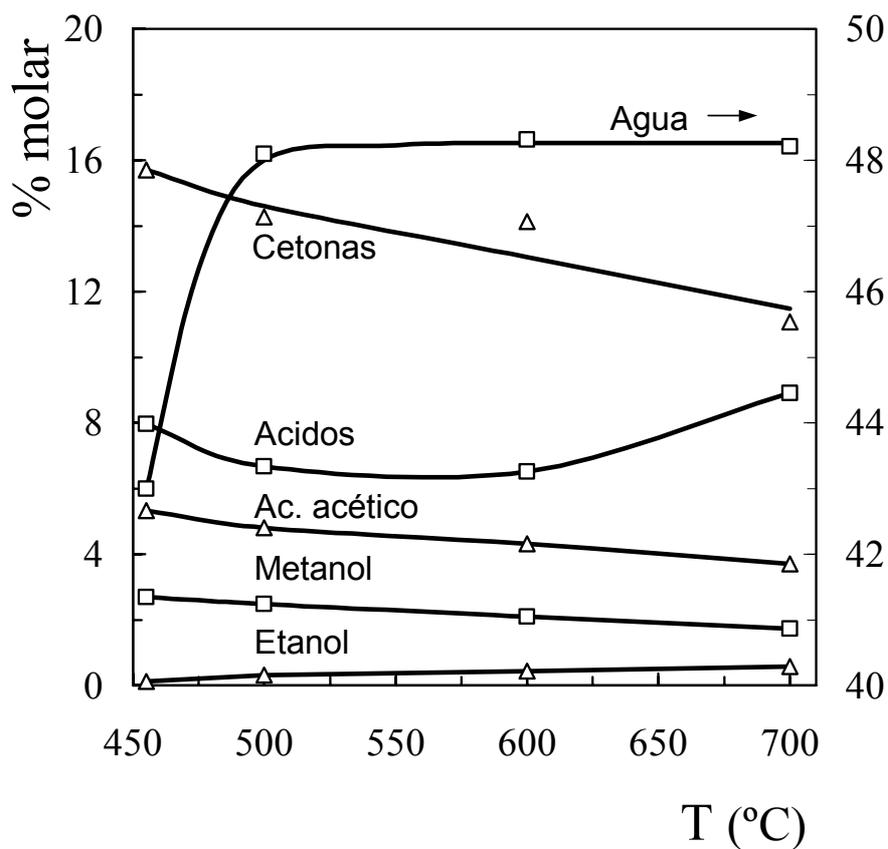


Figura 6.2. Efecto de la temperatura sobre la composición de la fracción líquida ligera.

Por el contrario, las cetonas en general y la acetona en particular, el ácido acético, el metanol y el furfural disminuyen en mayor o menor grado al aumentar la temperatura. Los fenoles y ácidos tienen un comportamiento intermedio, ya que inicialmente disminuyen con la temperatura, pero a elevadas temperaturas aumenta nuevamente su presencia en los líquidos. Como puede desprenderse de la evolución de cada uno de estos componentes, la obtención de información sobre los mecanismos de reacción es compleja, ya que habría que tener en cuenta la estructura inicial de la holocelulosa y de la lignina y realizar un posterior seguimiento de la evolución de cada producto de degradación y sus grupos funcionales. Conviene señalar también que muchos compuestos podrían incluirse simultáneamente en varios grupos.

Un aspecto comentado en la bibliografía es la inestabilidad de la fracción líquida ligera (Maggi y Delmon, 1994; Diebold y Czernik, 1997), presumible por la elevada reactividad atribuible a sus componentes. Se ha estudiado aquí el efecto del tiempo de almacenamiento sobre la composición, con objeto de conocer la existencia de reacciones secundarias que modifiquen sustancialmente sus propiedades.

En la Figura 6.3 se muestra la evolución con el tiempo de almacenamiento de la composición (por grupos) de líquidos obtenidos a 500 °C. Las muestras correspondientes a un experimento de larga duración y por tanto para las mismas condiciones de reacción, se guardaron en recipientes cerrados, protegidos de la radiación directa del sol, pero expuestos a las variaciones normales de la temperatura ambiental del laboratorio (20 - 30 °C) durante dos meses. El seguimiento de la composición de esta fracción se ha realizado a distintos tiempos desde su producción: 0, 24, 170, 340, 670 y 1500 h.

Como puede verse en la Figura 6.3, el porcentaje de agua aumenta hasta el 60% durante los primeros 15 días, y posteriormente su variación es muy ligera. El porcentaje de la mayoría de los otros grupos de compuestos disminuye ligeramente con el tiempo de almacenamiento durante los primeros 15 días, sin que se aprecie ninguna variación posterior a tiempos de almacenamiento superiores. Sin embargo, el formaldehído, los ácidos y la acetona tienen un comportamiento que podría hacer sospechar la existencia de reacciones secundarias más importantes, fundamentalmente a lo largo de las dos primeras semanas. Así, si bien la acetona y el formaldehído son muy volátiles, al igual que los alcoholes, cetonas y furfural, lo que podría hacer pensar que al igual que éstos su porcentaje disminuya con el tiempo de almacenamiento, su porcentaje aumenta inicialmente durante las primeras dos semanas. Posteriormente el porcentaje de formaldehído disminuye con el tiempo de almacenamiento, y el de la acetona permanece constante.

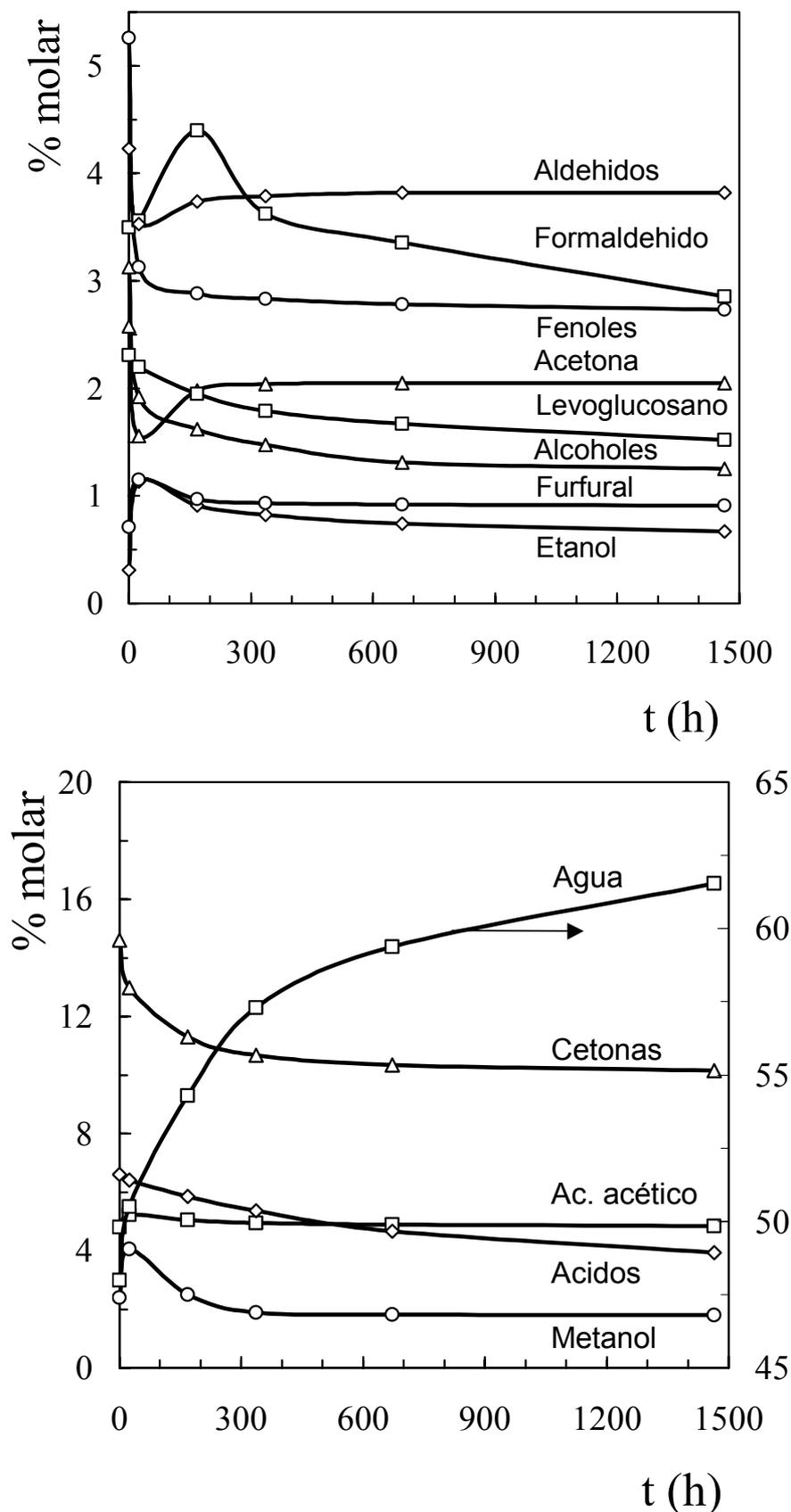


Figura 6.3. Evolución con el tiempo de almacenamiento (a temperatura ambiente) de la composición de la fracción líquida ligera de la pirólisis a 500 °C.

En resumen, la composición de la fracción líquida ligera sufre una variación no muy acusada durante los primeros 15 días, y posteriormente se estabiliza y su composición no parece variar con el tiempo de almacenamiento. En base a estos resultados se podría predecir que un almacenamiento a baja temperatura disminuiría la volatilidad de la fracción líquida ligera y por tanto la variación de la composición sería prácticamente nula.

6.1.2.2. Fracción líquida pesada

Para recoger la fracción líquida pesada o alquitrán retenida en el depósito inferior de la centrífuga y en el filtro, es necesario añadir una cantidad de acetona aproximadamente igual al 50% del peso de alquitrán para lograr la necesaria fluidez de la masa. Una vez recuperada esta fracción líquida pesada disuelta en acetona, ya está acondicionada para su análisis, el cual se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el análisis por GC/MS de la fracción líquida ligera. Se ha comprobado que la mayor parte de los compuestos presentes en la fracción líquida pesada son los mismos que aparecen en la fracción líquida ligera. Dos diferencias son significativas: 1) En la fracción pesada no hay agua. 2) Asimismo no están los compuestos de la fracción ligera con tiempo de retención inferior a 10 min, que suponen en la fracción ligera casi un 65% de la composición total. Estos compuestos son los relacionados en la Tabla 6.1 antes de la línea a trazos. En esta fracción líquida pesada se ha encontrado 55 productos, y más del 90 % perfectamente identificados. En la Tabla 6.2 se muestra como ejemplo la composición de la fracción líquida pesada obtenida a 500 °C.

En general, comparando los resultados con los de la bibliografía, se corrobora la opinión ya establecida de que la composición de los líquidos es más dependiente de las condiciones de pirólisis que de la composición de la biomasa vegetal. Así, los resultados de las Tablas 6.1 y 6.2 son muy similares a los de Maggi y Delmon (1994) para la composición del producto líquido obtenido a 525 °C en un proceso industrial de pirólisis rápida, con tiempo de residencia 0.35 s y con mezcla de serrín de diferentes árboles, con un 5.4% de humedad.

En el producto líquido obtenido puede destacarse una reducida presencia de aromáticos policíclicos como consecuencia del reducido tiempo de residencia del gas. El aumento en la concentración de aromáticos y de anillos condensados con el tiempo de residencia del gas ha sido comprobado por Stiles y Kandiyoti (1989).

Tabla 6.2. Composición determinada por GC/MS, % del área total, de la fracción líquida pesada de la pirólisis a 500 °C.

Compuesto	PM (g/mol)	Certeza	Area%
2-Propanona, 1-hidroxi-	74	90	1.27
Acido 2-propenoico	72	94	0.74
Acido fórmico, pentil ester	116	80	0.46
2-Propanona	58	80	2.02
Benceno, metil	92	97	0.25
2-Ciclopenten-1-ona	82	83	0.55
Furfural	96	91	1.09
2-Pentanona, 4-hidroxi-4-metil-	116	86	1.07
2-propanona 1-acetiloxi	116	80	1.28
2(5H)-Furanona	84	86	1.73
2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	96	96	1.14
2(5H)-Furanona, 3-metil-	98	80	0.86
2-Furancarboxaldehido, 5-metil-	110	93	1.88
Fenol	94	94	1.44
2-Heptanona	114	83	0.45
1,2-ciclohexanodiona	112	56	0.54
1,2-Ciclopentanodiona, 3-metil-	112	93	3.12
2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	110	86	1.11
Fenol, 2-metil-	108	97	1.54
Fenol, 4-metil-	108	96	3.03
Fenol, 2-metoxi-	124	97	2.67
4H-Piran-4-ona, 3-hidroxi-2-metil	126	78	0.96
Ciclopropil carbinol	72	50	0.76
Fenol, 2,4-dimetil-	122	97	1.89
Fenol, 3-etil-	122	97	1.96
Benzaldehido, 3-metoxi	136	87	0.91
1,2-Bencenodiol	110	91	2.19
1,3-Bencenodiol	110	47	0.82
Fenol, 2-metoxi-4-metil	138	96	5.74
Fenol, 2,3,5-trimetil	136	91	1.28
Fenol, 2-etil-6-metil-	136	78	1.37
Fenol, 4-etil-3-metil-	136	91	1.47
1,2-Bencenodiol, 3-metil-	124	91	2.45
Fenol, 4-etil, 2,6-dimetil	150	81	0.38
1,2-Bencenodiol, 4-metil	124	94	2.83
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	152	96	2.52
Fenol, p-alil	134	60	0.72
Fenol, 2-metoxi-4-vinil	151	87	1.37
Fenol, 4-(2-propenil)-	134	65	1.07
1,3-Bencenodiol, 4,5-dimetil-	138	60	0.86

Tabla 6.2. Continuación.

Compuesto	PM (g/mol)	Certeza	Area%
Fenol, 2-metoxi-4-(2-propenil)-	164	97	5.94
Benzaldehido, 4-hidroxi-3-metoxi-	152	96	2.67
Naftaleno, 1,7-dimetil-	158	35	0.35
Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-	164	96	8.94
Levoglucosano	162	86	12.34
Etanona, 1-4(-hidroxi-3-metoxifenil)-	166	95	1.98
Acido benzoico, 4-hidroxi-3-metoxi-, metil ester	196	59	0.62
Fenol, 2-metoxi-4-propil	166	60	1.47
[1,1'-Bifenil]-2-ol	170	95	0.44
1,4-Bencenodiol, 2-(2-propenil)-	150	58	0.74
2-(2-oxoetil)-cis-biciclo[3.3.0]octano-3,7-diona	138	86	0.7
2-(1,2-epoxicicloheptil)-1-penteno	180	78	0.34
Fenol, 4-(etoximetil)-2-metoxi-	182	87	1.62
2-Naftalenol, 3-metoxi-	175	78	0.33
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	179	91	1.75
Certeza>80			90.43

6.1.3. Char

En la bibliografía se han estudiado los cambios morfológicos en la formación del char por microscopía electrónica de barrido (Ehrburger y Lahaye, 1982). Con esta técnica Standish y Tan Jung (1988) han apreciado que la estructura del char es fibrosa y que tiene una estructura bimodal característica. Kumar y Gupta (1995) aprecian la presencia de poros característicos de tres tamaños: De diámetro superior a 50 μm , originados por los vasos; entre 2 y 50 μm , por las fibras; menores de 2 μm , los cuales son huecos formados en las paredes de los vasos. La distribución de estos poros es alterada por la temperatura y por la velocidad de pirólisis. Así alcanzando una temperatura superior a 600 $^{\circ}\text{C}$ con alta velocidad de calentamiento se rompe la estructura fibrosa, con formación de grietas y huecos. Sin embargo, la estructura fibrosa se mantiene a 1200 $^{\circ}\text{C}$ si el calentamiento hasta esta temperatura es lento. Esta valiosa información de la microscopía electrónica no es sin embargo útil para caracterizar el char en aras de valorar sus aplicaciones.

Se han medido las siguientes propiedades representativas de la calidad del char a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 : superficie específica (BET y Langmuir), distribución de volumen de poros (micro y mesoporos), diámetro medio de los poros, volumen correspondiente a los microporos y superficie específica

correspondiente a los microporos. Los resultados correspondientes a las diferentes temperaturas se muestran en las Figuras 5.37 (superficie específica), 6.4 (distribución del volumen de poros), 6.5 (diámetro medio de poro) y 6.6 (volumen y superficie específica de los microporos).

En la Figura 5.37, anteriormente comentada en el estudio cinético de formación del char, puede observarse que la superficie específica aumenta con la temperatura, con una evolución en forma de S. Así entre 350 y 400 °C la superficie específica aumenta linealmente. Entre esta temperatura y 500 °C se produce un aumento muy pronunciado, para finalmente estabilizarse el valor en torno a $420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para temperaturas superiores a 550 °C. Debe señalarse que los valores obtenidos ajustando los datos de desorción de N_2 a la ecuación de Langmuir son ligeramente superiores (en un 15%) a los obtenidos con la ecuación BET. En virtud de estos resultados parece necesaria la temperatura de 500 °C como mínima para obtener un char de calidad.

En la Figura 6.4 se observa que a 350 y 400 °C los únicos poros desarrollados en la pirólisis son ligeramente mayores que los mesoporos ($20 < d_p < 200 \text{ \AA}$), con un máximo entre 200 y 250 Å, el cual crece con el tiempo de pirólisis. En cualquier caso, observando la escala y el valor reducido, estos poros no tienen ningún significado y no corresponden a un material poroso. En consecuencia, a estas temperaturas y en el intervalo de tiempos estudiado no se ha desarrollado tampoco una estructura meso y microporosa, lo que explica que la superficie específica sea muy pequeña y no haya podido utilizarse para cuantificar la cinética de formación del char en el apartado 5.3.2.

A 450 °C se observa con claridad el desarrollo de los mesoporos y microporos ($d_p < 20 \text{ \AA}$) para 180 s. Hasta 60 s, únicamente se observa un insignificante desarrollo del poro en el intervalo entre 200 y 250 Å, anteriormente comentado y cuya nula importancia aquí queda reflejada con nitidez. A temperaturas superiores la estructura porosa es similar, como se muestra en la distribución correspondiente a 700 °C.

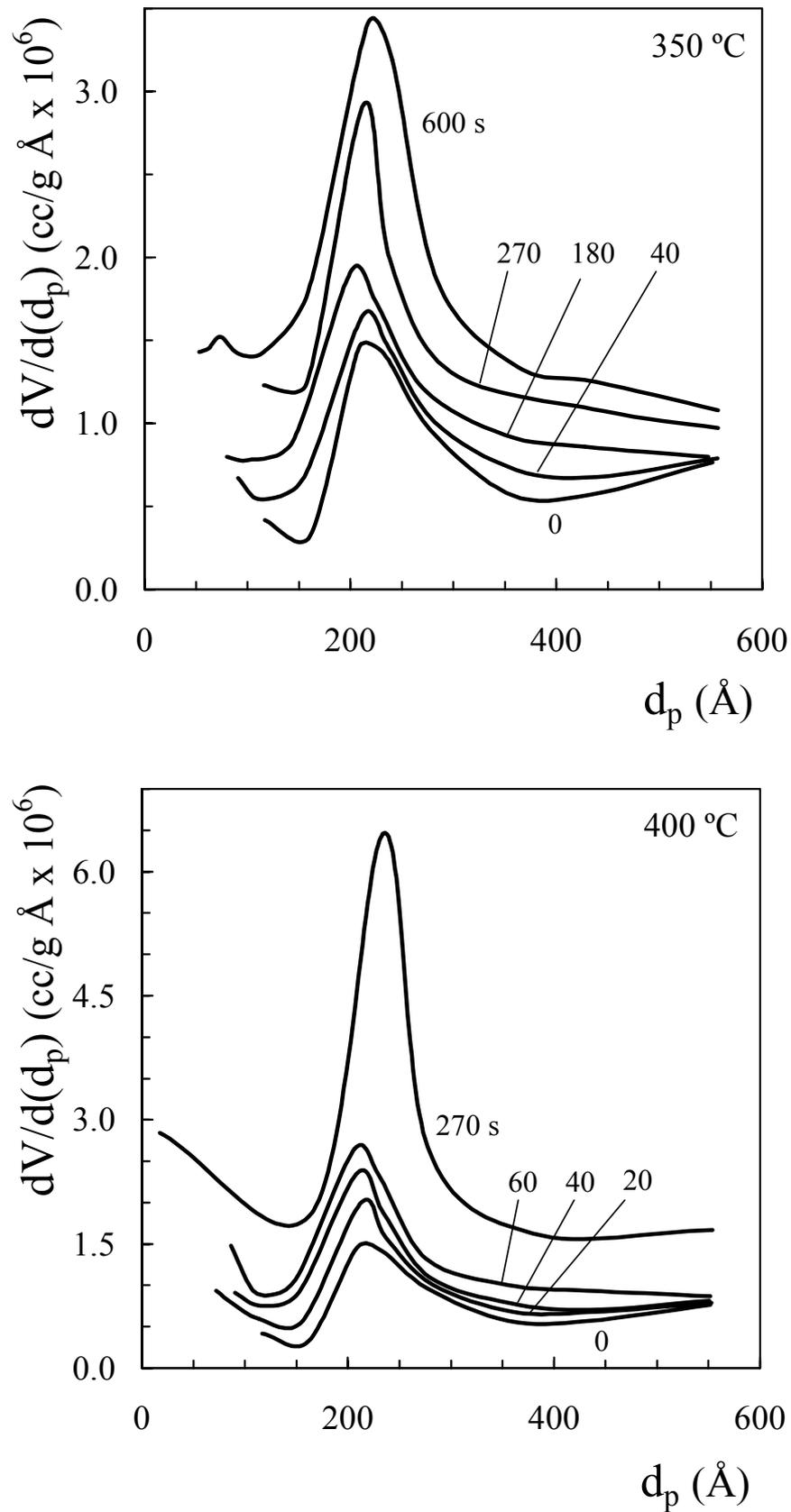


Figura 6.4. Efecto de la temperatura y tiempo de pirólisis sobre la distribución del volumen de poros.

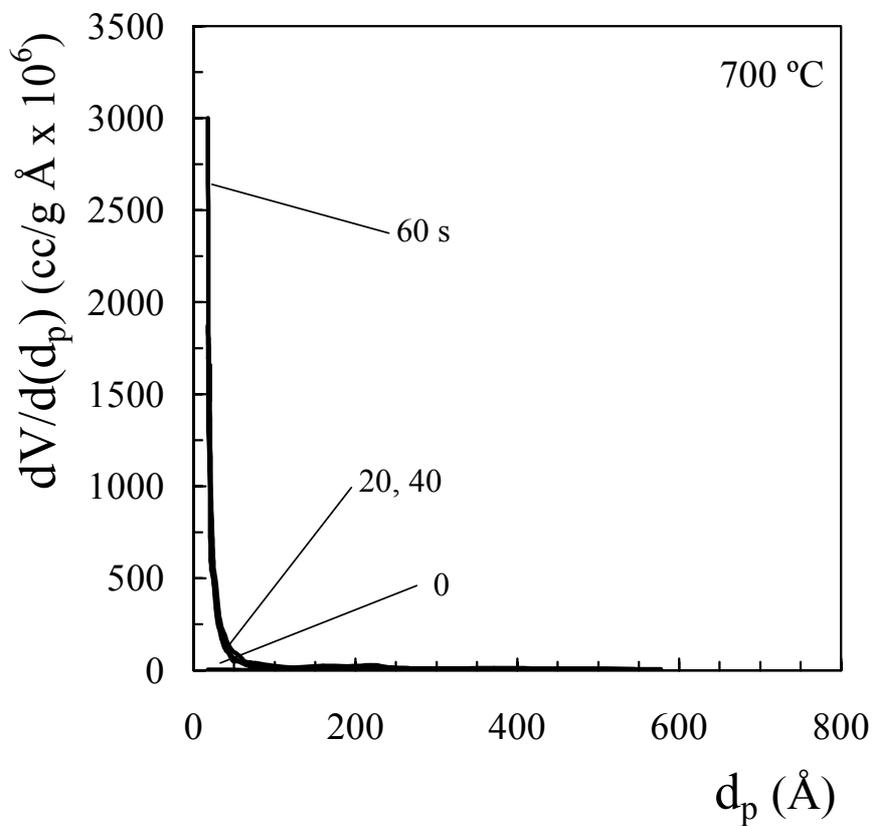
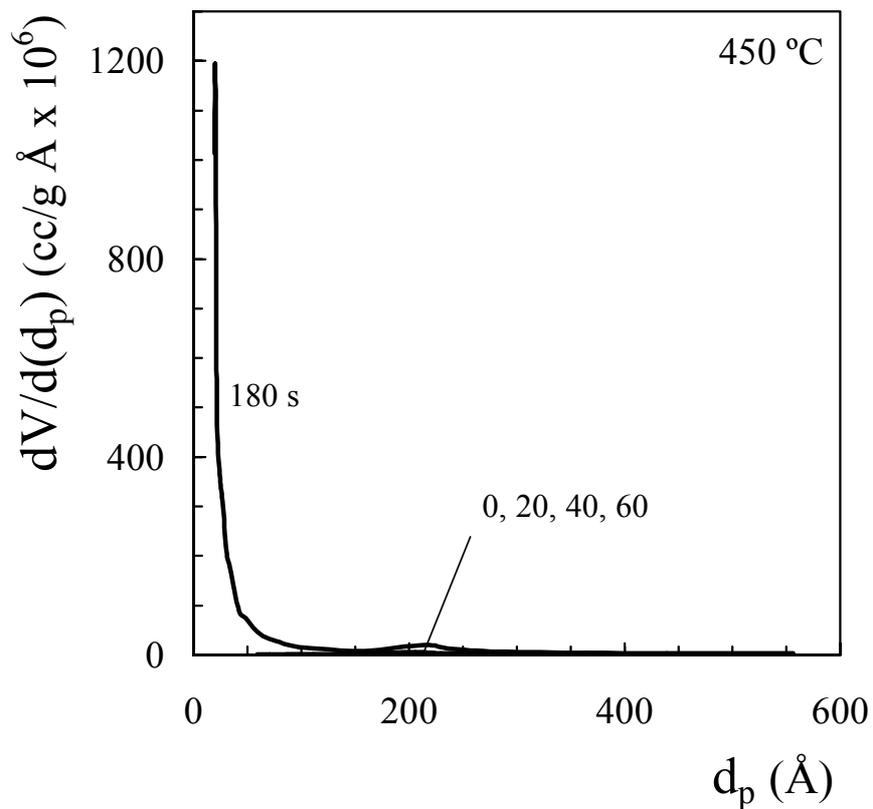


Figura 6.4. Continuación.

En la Figura 6.5 se aprecia que el efecto de la temperatura sobre el diámetro medio de poro es el contrario al comentado sobre la superficie específica. El valor inicial correspondiente al serrín es de 156 Å, y varía inicialmente poco a poco. En torno a 350 °C disminuye muy bruscamente hasta 15 Å a 450 °C, temperatura a partir de la cual se estabiliza. Por tanto, a partir de 450 °C se crea la estructura microporosa del char.

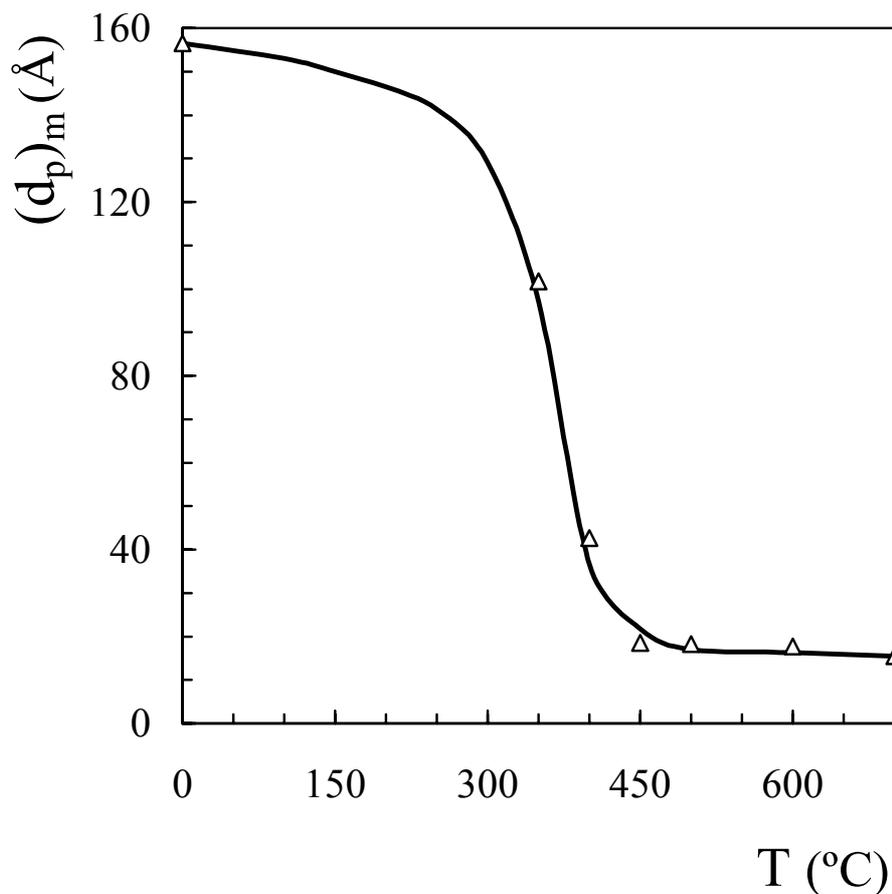


Figura 6.5. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre el diámetro medio de poro del char.

Hay que apuntar aquí que si bien el diámetro medio de poro a 450 °C es similar al de temperaturas superiores, tal como se ha observado anteriormente en la Figura 6.5, hasta 500 °C no se desarrolla completamente la estructura microporosa del char. Este resultado se confirma al estudiar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre el volumen de microporos y la superficie específica correspondiente a éstos, Figura 6.6. Se observa aquí, que incluso hay que alcanzar los 600 °C para el completo desarrollo de la estructura microporosa del char, al que corresponde un volumen de microporos

de $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una contribución de los mismos a la superficie específica de $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Los resultados obtenidos sobre las propiedades físicas del char son comparables a los obtenidos en la bibliografía en la pirólisis de diferentes materiales (Fan y cols., 1992). Estas propiedades son mejorables con tratamientos de activación (en atmósfera de CO_2 o de vapor de H_2O) (Gergova y cols., 1993; Carrasco-Marín y cols., 1993).

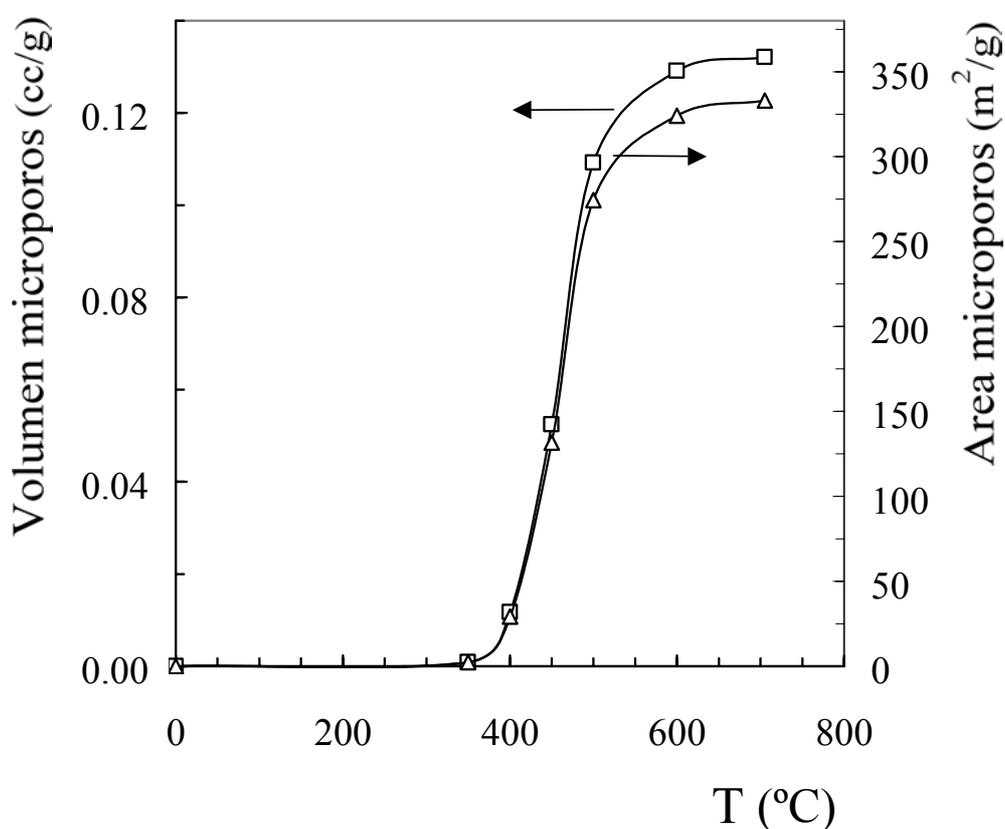


Figura 6.6. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre el volumen de microporos del char y sobre la superficie específica correspondiente a los microporos.

6.2. RENDIMIENTOS

Para establecer las condiciones de operación más adecuadas a cada política de producción, además de la composición de cada fracción de productos es necesario conocer el correspondiente rendimiento.

En la Figura 6.7 se muestra el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos, o rendimiento de cada uno de los tres productos. Los resultados están calculados en base húmeda, y el agua correspondiente a la humedad del serrín alimentado está en la fracción líquida ligera.

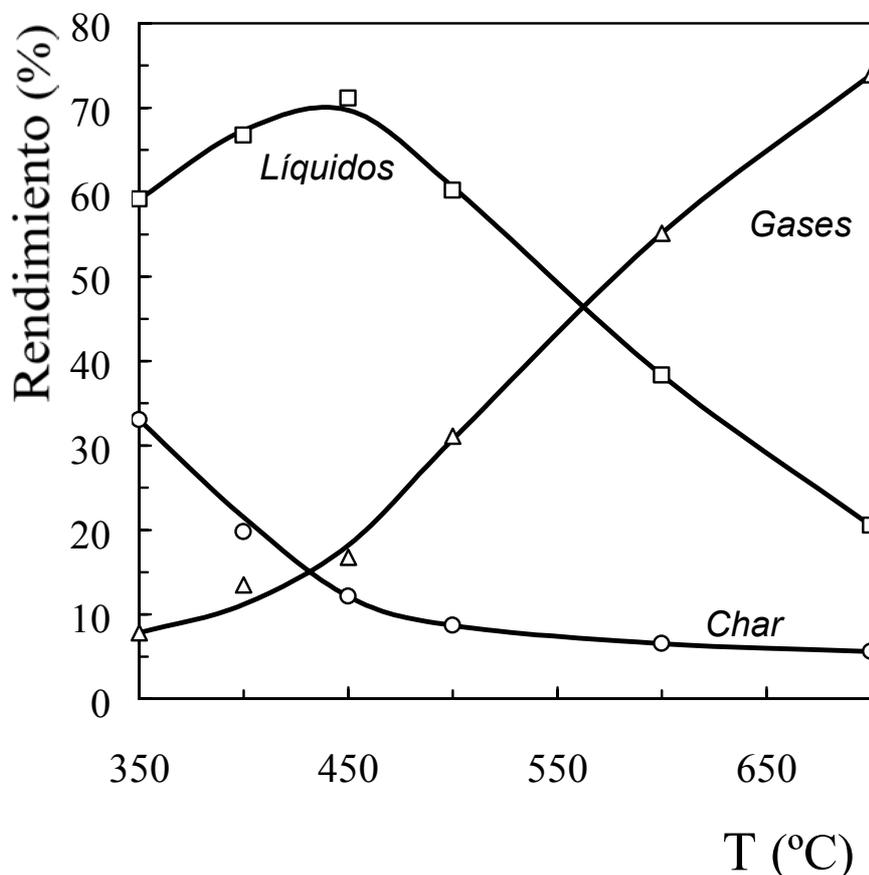


Figura 6.7. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos de la pirólisis de serrín en la planta piloto.

Se observa en la Figura 6.7 que a 350 °C en torno a un 10% (en base húmeda) del serrín alimentado se transforma en gases, pero este porcentaje aumenta con la temperatura, lentamente hasta el intervalo 400-450 °C, y linealmente para temperaturas superiores, alcanzando el 76 % para 700 °C.

La producción de char es afectada por la temperatura de forma opuesta a la comentada para el gas. El máximo rendimiento de char, 33%, corresponde a la temperatura más baja estudiada, 350 °C, aunque como se ha estudiado en el apartado anterior la calidad de este char es muy inferior a la del char que se obtiene a temperaturas más elevadas. El rendimiento de char disminuye continuamente al aumentar la temperatura, rápidamente hasta los 450 °C (12%) y muy lentamente a temperaturas superiores, alcanzando un rendimiento cercano al 6 % a 700 °C.

A 350 °C el producto mayoritario es el líquido, 60%, y este porcentaje aumenta hasta el valor máximo, 72%, para temperaturas cercanas a 450 °C. A temperaturas superiores el rendimiento de líquido disminuye linealmente con la temperatura, aunque el líquido sigue siendo el producto mayoritario de la reacción hasta 560 °C. A 700 °C la producción de líquidos se reduce hasta el 20% del serrín alimentado.

Hay que señalar que la fracción líquida se compone a su vez de una fracción ligera y de otra pesada, las cuales de hecho se obtienen separadas y cuyo interés potencial es diferente, en base a la diferencia de sus componentes, tal como se ha explicado en la Introducción. En la Figura 6.8 se muestra el efecto de la temperatura en el rendimiento de las dos fracciones del líquido. Se observa que a temperaturas inferiores a aproximadamente 475 °C es mayor la fracción de líquidos pesados. Sin embargo, para temperaturas superiores a 475 °C, temperatura 25 °C por encima de la correspondiente al máximo de producción de líquido, la fracción de líquidos ligeros es superior a la de alquitranes, y aunque las dos disminuyen con la temperatura, la fracción pesada se reduce más rápidamente hasta ser prácticamente nula para 700 °C.

El máximo en la producción de las dos fracciones del líquido corresponde a temperaturas cercanas, 400 y 450 °C para las fracciones pesada y ligera respectivamente, lo que provoca el máximo en la producción total a líquidos a una temperatura intermedia entre ambas. El rendimiento máximo correspondiente a la fracción pesada es ligeramente superior (42% frente a 32% de la fracción ligera).

La evolución con la temperatura comentada de las dos fracciones del líquido puede ser consecuencia de la diferente evolución de las reacciones primarias de pirólisis de formación de los componentes individuales de estas fracciones, aunque no puede descartarse las reacciones secundarias de craqueo térmico de los componentes de la fracción pesada.

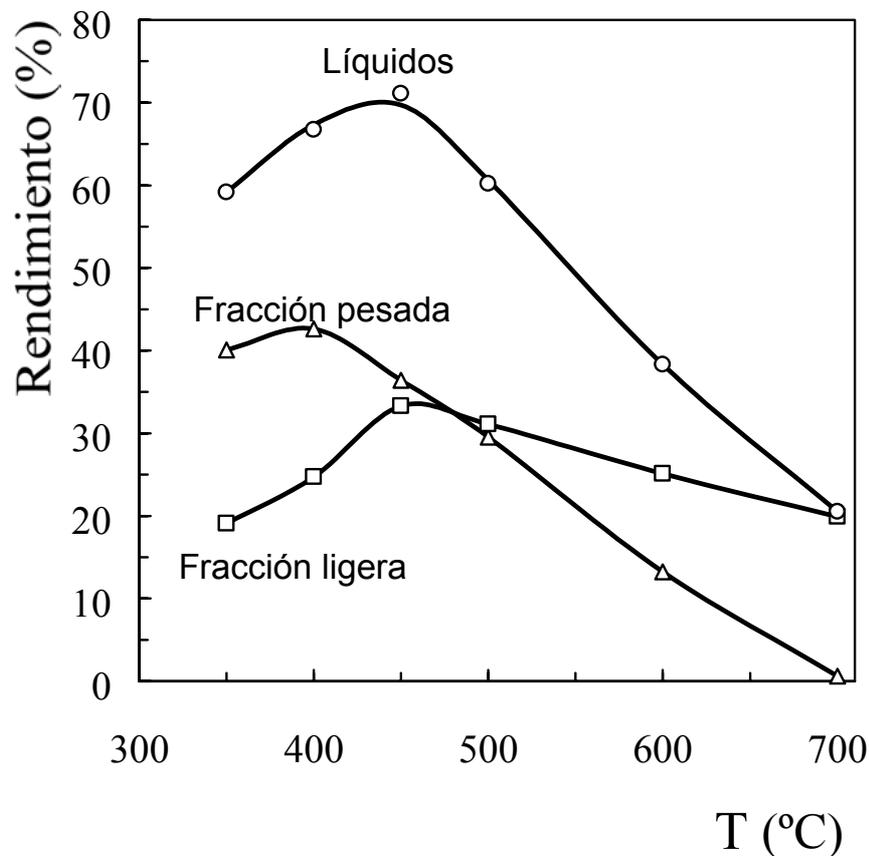


Figura 6.8. Efecto de la temperatura sobre la distribución de las dos fracciones del líquido.

En la bibliografía se han obtenido rendimientos máximos de la fracción líquida muy dispares, dependiendo de la tecnología de contacto, materia prima, tiempo de residencia del gas y presión de trabajo. Los mayores rendimientos se han obtenido mediante la utilización de reactores de lecho fluidizado. Así, Scott y Piskorz (1984a,b) obtienen una producción máxima de la fracción líquida del 65% a 480 °C alimentando madera de arce, resultados ligeramente superiores a los de Samolada y Vasalos (1991). Posteriormente, Scott y cols. (1988) han obtenido un rendimiento máximo de líquido del 80% a 500 °C con el mismo material. Para madera de pino, se ha llegado hasta rendimientos del 70% a 480 °C (Scott y Piskorz, 1984a,b). Sin embargo, para paja de trigo (Scott y Piskorz, 1984a,b), el rendimiento máximo de la fracción líquida es notablemente inferior, del 47% a 575 °C. Para materiales biomásicos compuestos por cortezas, los rendimientos obtenidos son aún inferiores. Así, Scott y cols. (1985) consiguen un rendimiento máximo del 40 % a 500 °C para corteza de álamo utilizando un reactor de lecho fluidizado. Estos resultados ponen de manifiesto un importante efecto de la materia prima sobre el rendimiento de líquido.

Los resultados comentados del lecho fluidizado son sensiblemente superiores a los obtenidos en lecho fijo. Así, Nunn y cols. (1985a) trabajando en régimen discontinuo logran un máximo de producción de líquido del 55% en peso de la madera inicial a una temperatura sensiblemente superior, 625 °C. Además, estos autores obtienen ya un 40% de gases para 700 °C. Obviamente, hay que tener en cuenta que los resultados también dependen de factores como el tamaño de partícula, el cual es muy pequeño (< 0.1 mm) en los trabajos de la bibliografía realizados en dispositivos que pueden considerarse de lecho fijo (Nunn y cols., 1985a,b)

Comparando los resultados de la tecnología utilizada en esta Tesis con los del lecho fluidizado, podemos señalar que el rendimiento máximo de líquido alimentando material parecido al serrín de madera de pino es similar, en torno al 70%, si bien se consigue a una temperatura inferior, 450 °C, solamente comparable a la temperatura de máximo rendimiento para la celulosa pura (Scott y cols., 1988). Esta temperatura es muy próxima a la mínima deducida teóricamente por Di Blasi (1996a), 407 °C, para que se produzca la pirólisis rápida de un material de biomasa, de composición óptima (celulosa) y en condiciones en las que no hay limitaciones a la transferencia de materia y de calor. Los factores a los que se puede atribuir este buen comportamiento de nuestra planta son el bajo tiempo de residencia del gas y los elevados coeficientes de transferencia de materia y calor. Es de destacar que el tiempo medio de residencia es la décima parte de los 500 ms conseguidos en reactor fluidizado (Scott y Piskorz, 1984a,b). Si bien el craqueo del producto líquido es muy reducido en lecho fluidizado por debajo de 500 °C (Stiles y Kandiyoti, 1989), será aún menor para un tiempo de residencia tan pequeño.

Hay que observar que las condiciones experimentales de operación (tamaño de partícula y humedad) no son favorables para maximizar la producción de líquido. Beaumont y Schwob (1984) han comprobado en lecho fluidizado que un aumento de ambas variables disminuye la producción de líquido, mientras aumenta la producción de gases y de char. Este resultado es atribuible a la limitación de la transmisión de calor al aumentar el tamaño de partícula, y al consumo energético en la evaporación del agua. Ambos fenómenos tienen como consecuencia un descenso de la temperatura real de la biomasa. En consecuencia cabe esperar que una disminución del tamaño de partícula y de la humedad pueda contribuir a aumentar el rendimiento de líquido

6.3. PIROLISIS CATALITICA CON ZEOLITA HZSM-5

Tal como se ha comentado en el apartado 1.3.4, la desoxigenación directa utilizando un catalizador ácido es una vía alternativa a la hidrodeseoxigenación para obtener productos líquidos de pirólisis con un contenido en oxígeno más tolerable como combustibles para calderas y turbinas. En este línea se ha trabajado fundamentalmente transformando el producto líquido de la pirólisis en un reactor catalítico independiente del equipo de pirólisis (Chen y cols., 1988; Adjaye y Bakhshi, 1994; Katikaneni y cols., 1995), donde se ha comprobado las buenas prestaciones de la zeolita HZSM-5. También se ha estudiado la transformación de la corriente de salida (gases+líquidos volátiles) del reactor de pirólisis (Diebold y Scahill, 1988; Evans y Milne, 1987b), lo cual evita los problemas de inestabilidad del producto líquido y la desnaturalización incontrolada del mismo al volatilizarlo y calentarlo hasta la temperatura de reacción.

La tecnología propuesta para la pirólisis en esta Tesis permite seguir una estrategia diferente, la pirólisis en presencia del catalizador. Se da para ello la circunstancia de que las condiciones de pirólisis son casi adecuadas a la operación óptima del catalizador. Así, la temperatura de pirólisis es reducida (elevados rendimientos por debajo de 500 °C) y por tanto no es prohibitiva para el catalizador. El catalizador en base a zeolita HZSM-5 convenientemente equilibrado con un tratamiento térmico (en este caso calcinación a 570 °C) no es desaluminizado en un medio de reacción con elevado contenido de agua a temperaturas inferiores a 500 °C (Nayak y Choudhary, 1984; Sano y cols., 1996; Benito y cols., 1996a). Por el contrario, a temperaturas inferiores a ésta la presencia de agua atenúa en gran medida la desactivación por coque y además favorece la selectividad a productos ligeros (Aguayo y cols., 1997). En general en la transformación de hidrocarburos de diferente naturaleza sobre zeolita HZSM-5, la presencia de vapor de agua aumenta la selectividad a olefinas ligeras y disminuye el rendimiento de aromáticos.

Los experimentos se han realizado sustituyendo la arena por catalizador, el cual es coadyuvante del régimen de spouted bed del serrín y favorece la isothermicidad del lecho. El catalizador preparado en base a zeolita HZSM-5, ha sido descrito en el apartado 2.6. Las condiciones de reacción han sido: Temperatura, 400, 450 y 500 °C; serrín: 2-6 g min⁻¹, fracción entre 0.8 y 2.0 mm; catalizador (10 g), entre 0.7 y 1.35 mm; caudal de N₂, correspondiente al 20% en exceso respecto al mínimo para el régimen de spouted bed; tiempo entre extracciones del char, 8-10 min. Excepto el intervalo de temperatura, el resto de condiciones de operación son similares a las de

los experimentos sin catalizador. Se ha tomado como temperatura límite superior, 500 °C, con objeto de eliminar en el análisis de los resultados la desactivación irreversible del catalizador, por desaluminización, tal como se ha comentado anteriormente.

6.3.1. Rendimientos globales

En la Figura 6.9 se compara la distribución de productos, gas líquido y sólido (char), con la correspondiente distribución cuando se ha realizado el proceso sin catalizador. Se observa que el catalizador provoca que a 400 °C el rendimiento de gases sea más del doble (del 11.2 al 23.5%) y que este aumento en el rendimiento de gases se atenúa al aumentar la temperatura.

En los experimentos con catalizador se obtiene una sensible disminución en el aparente rendimiento de líquidos, el cual presenta el máximo a la menor temperatura estudiada, 400 °C, se mantiene prácticamente constante hasta 450 °C y es inferior a 500 °C.

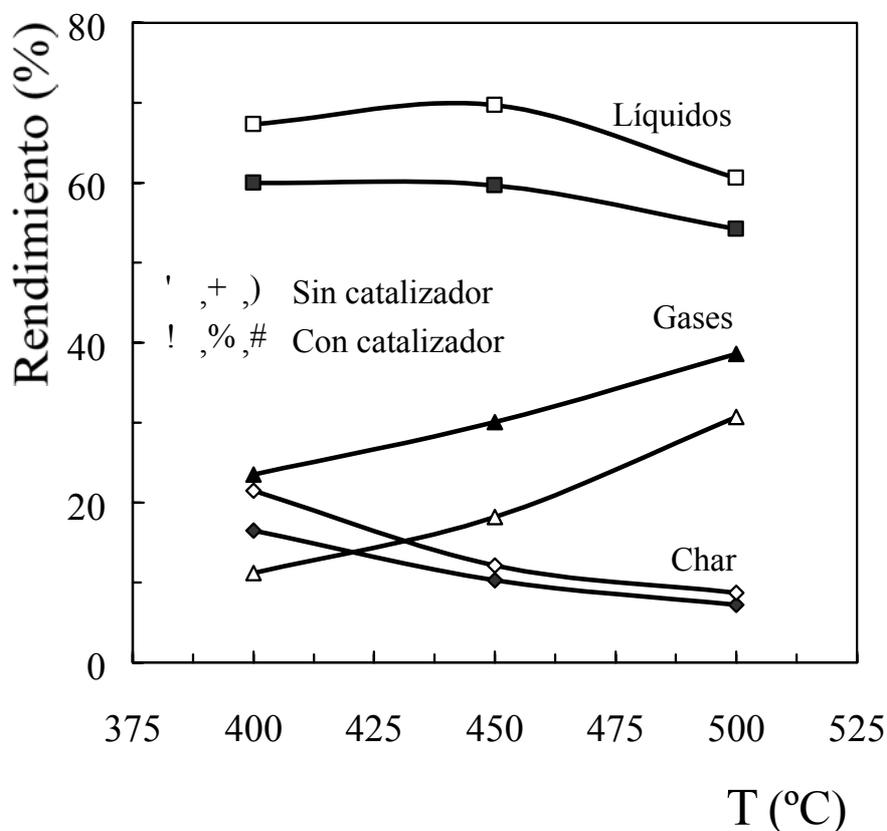


Figura 6.9. Efecto del catalizador sobre la distribución de productos de la pirólisis de serrín a las distintas temperaturas ensayadas.

El rendimiento de char utilizando catalizador disminuye sensiblemente a 400 °C (de 21.5 a 16.5%), pero este descenso se atenúa al aumentar la temperatura.

En la Figura 6.10 se analiza el efecto de la utilización de catalizador sobre la distribución del producto líquido en sus fracciones ligera y pesada. Se observa que la fracción pesada disminuye acusadamente, siendo el descenso mayor a 400 °C (del 42.6 al 20.2%) y se atenúa al aumentar la temperatura.

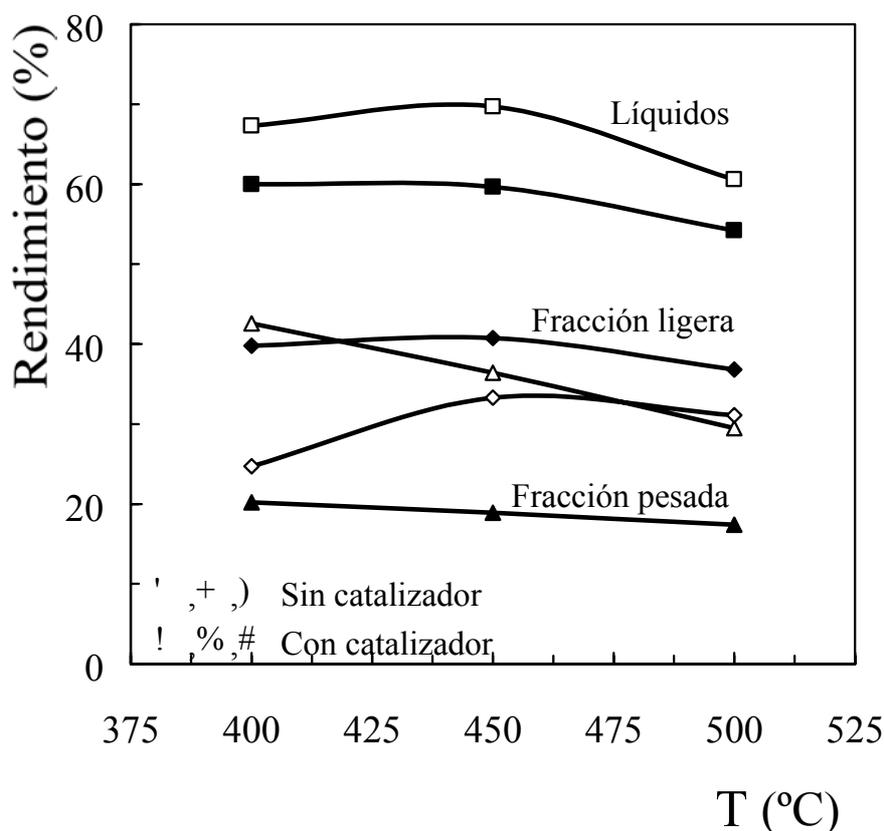


Figura 6.10. Efecto del catalizador sobre la distribución de las dos fracciones del líquido en la pirólisis de serrín a las distintas temperaturas ensayadas.

Por el contrario, el rendimiento de la fracción ligera aumenta con la utilización de catalizador. Este aumento es más importante a 400 °C (del 24.7 al 39.8%) y se atenúa al aumentar la temperatura. Sin embargo, este aumento del rendimiento de la fracción ligera conduce a confusión si no se considera el importante aumento del contenido de agua en el líquido resultante de la reacción catalítica. Considerando este aspecto, en la Figura 6.11 se muestra el efecto del catalizador sobre el rendimiento a la fracción orgánica de la fracción ligera del líquido de pirólisis. Se observa que a 450 y 500 °C hay una importante disminución del rendimiento de la fracción orgánica al utilizar catalizador, lo que significa que a estas temperaturas la presencia de

catalizador favorece más la transformación de esta fracción orgánica a gases que su formación a partir de la fracción pesada. A 400 °C, por el contrario, la fracción orgánica es mayor al utilizar catalizador, lo que se explicará porque a esta temperatura y en presencia del catalizador son favorecidas las reacciones de craqueo de los componentes de la fracción pesada.

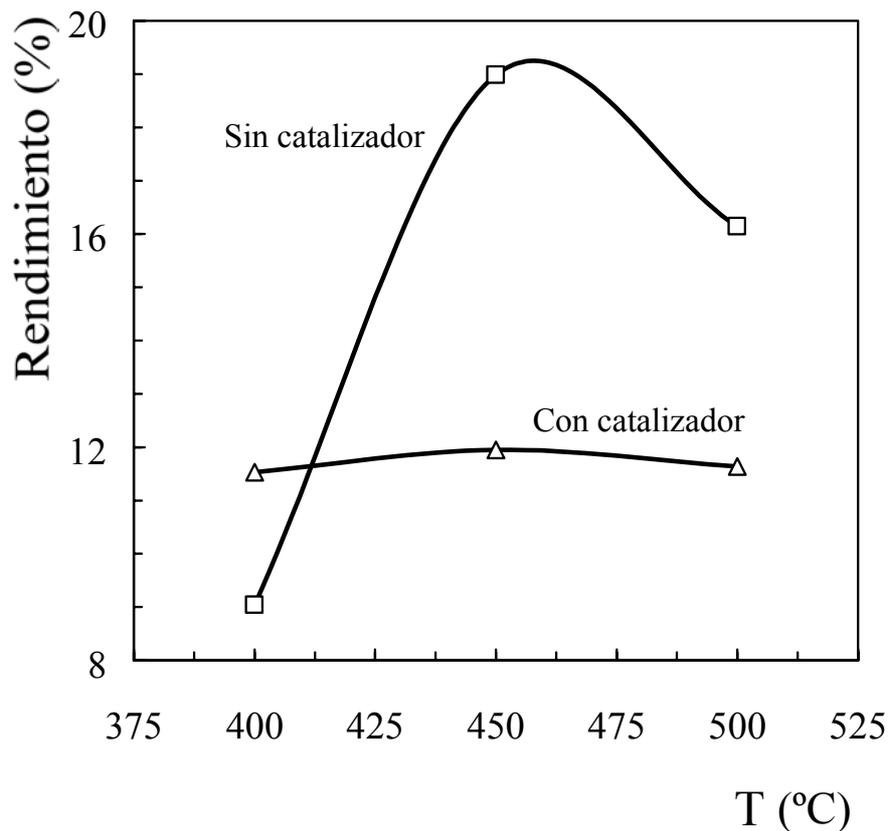


Figura 6.11. Efecto del catalizador sobre el rendimiento de la fracción orgánica de la fracción ligera del líquido de pirólisis.

Es de destacar que, como resultado de las reacciones de formación y de desaparición de esta fracción, el rendimiento de la fracción orgánica en presencia de catalizador es casi independiente de la temperatura de reacción en el intervalo 400-500 °C.

En virtud de los resultados obtenidos, se propone una reflexión sobre un nuevo esquema, Figura 6.12, para la pirólisis catalítica. Este esquema se establece en base al esquema básico de Shafizadeh (1975).

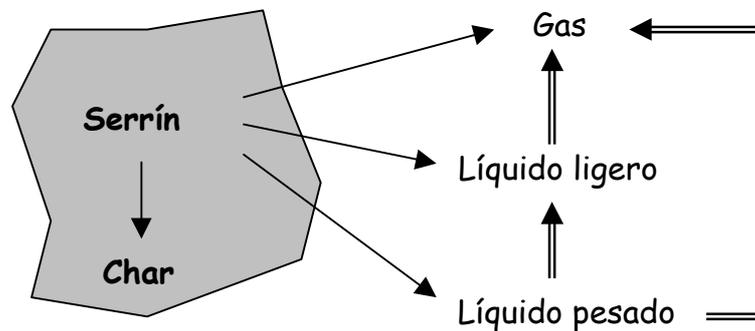


Figura 6.12. Esquema para la pirólisis en presencia de catalizador ácido. Flechas dobles: etapas de transformación catalítica.

En el esquema de la Figura 6.12 se han separado como productos las fracciones ligera y pesada del producto líquido. Esta separación tiene un objetivo práctico ante el interés potencial que pueden presentar cada una de las fracciones. Es por otro lado, relativamente fácil cuantificar cada una de ellas, habida cuenta que independientemente del método de separación (en el utilizado en esta Tesis se obtiene ya separadas) la fracción pesada se obtiene por decantación, sin agua, quedando la fracción ligera que retiene el agua.

El catalizador provoca las reacciones secundarias de transformación de la fracción pesada del líquido en fracción ligera y en gases, y de la fracción ligera en gases. Estas etapas se han indicado con flechas dobles en la Figura 6.12. Por otro lado, si bien no cabe atribuir al catalizador una acción directa en las etapas primarias, indicadas con flechas sencillas en la Figura 6.12, sí puede existir un efecto indirecto al alterarse la composición del medio de reacción, el cual puede afectar a la cinética de las etapas primarias. En esta línea de argumentación y eliminando la posibilidad de acción directa del catalizador en el retraso de la formación de char, puede atribuirse este resultado observado en la Figura 6.9, al aumento en el contenido de vapor de agua en el medio de reacción como consecuencia de la intervención del catalizador. Cabe por tanto preguntarse como afecta ésta y otras características del medio de reacción a las etapas primarias.

No cabe duda de que el esquema de la Figura 6.12 abre un amplio campo de investigación en el futuro, mayor aún si se persigue el conocimiento de la cinética de

formación de familias de compuestos en el producto gaseoso y en los productos líquidos, y si se extiende el estudio a otros catalizadores ácidos alternativos para potenciar el craqueo o la desoxigenación.

6.3.2. Composición de los productos

Del análisis del efecto de la utilización del catalizador sobre la composición de los gases, Figura 6.13, se deduce el importante aumento de hidrocarburos C₄-, cuyo máximo rendimiento (15.9%) se alcanza a 450 °C. Al aumentar la temperatura hasta 500 °C disminuye sensiblemente el rendimiento de hidrocarburos C₄- y aumenta mucho el rendimiento de CO₂ (del 12.2 al 21.4%). En la Tabla 6.3 se han relacionado los resultados de los rendimientos de cada uno de los componentes de la fracción C₄- (metano, etano, propeno, propano, i-butano, n-butano) y de CO y CO₂.

Tabla 6.3. Rendimientos de los componentes de los gases de pirólisis, en % masa, sin y con presencia de catalizador.

	Con catalizador			Sin catalizador		
	400 °C	450 °C	500 °C	400 °C	450 °C	500 °C
CO ₂	10.74	12.23	21.36	10.83	15.31	25.02
Etileno	5.44	8.89	5.96	0.00	0.02	0.12
Etano	0.00	0.08	0.30	0.00	0.00	0.02
Propeno	0.00	0.00	0.56	0.00	0.00	0.41
Propano	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.12
i-butano	0.39	0.67	1.17	0.05	0.11	0.19
n-butano	0.44	0.44	0.93	0.30	1.18	1.59
Metano	5.66	5.80	3.36	0.00	0.00	0.00
CO	0.82	1.94	4.74	0.00	1.55	3.24

Entre los componentes de la fracción C₄- es destacable el alto rendimiento de etileno (8.9%) y de metano (5.8%), a 450 °C. Al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento de CO, pero aún aumenta más acusadamente el rendimiento de CO₂. En este sentido, es destacable el importante papel que desempeña el catalizador en reducir la producción de CO₂ a temperaturas superiores a 400 °C y particularmente a 450 °C (del 15.31% al 12.23%), si bien el rendimiento de CO es ligeramente superior con catalizador (1.94 frente a 1.55).

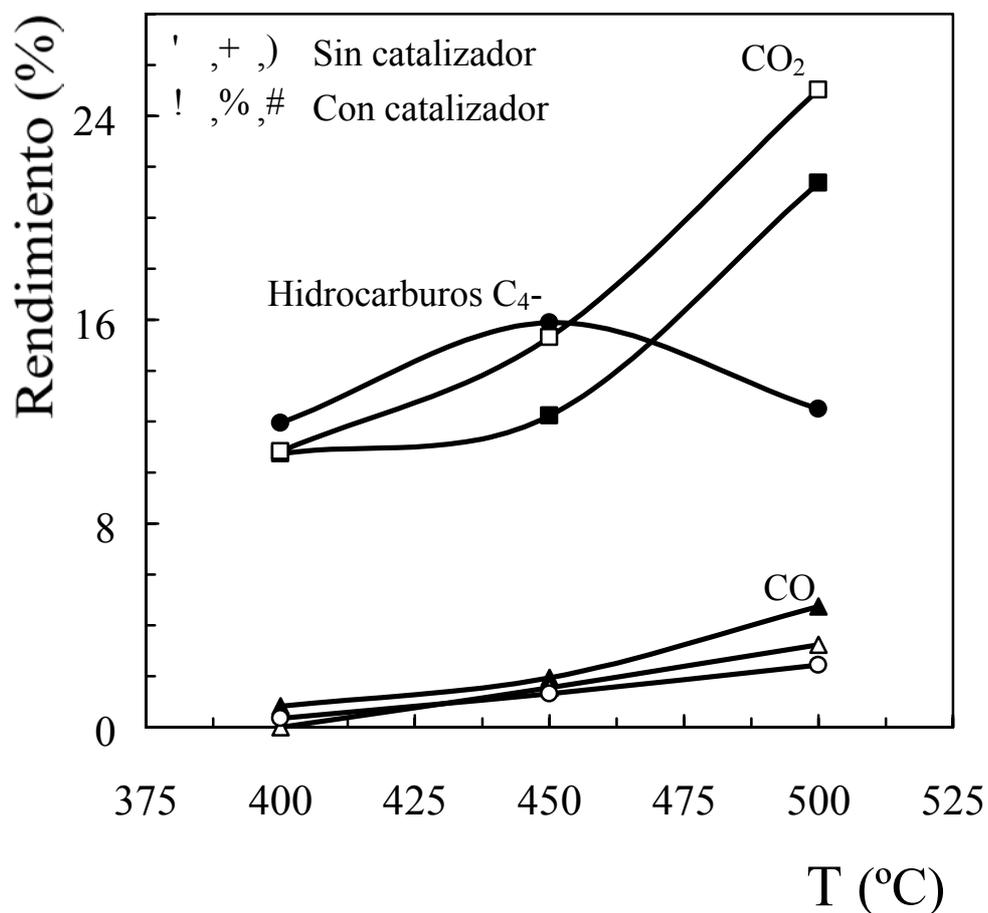


Figura 6.13. Efecto del catalizador sobre los rendimientos de los gases de pirólisis.

En la Figura 6.14 se muestra la distribución de familias en la fracción ligera del líquido de pirólisis catalítica. Evidentemente esta composición no corresponde a los rendimientos de cada una de las familias, pero resulta interesante para caracterizar este producto ante el interés potencial de su posterior revalorización por transformación catalítica en un reactor independiente y con el catalizador y condiciones de operación más adecuadas.

En la Tabla 6.4 se han relacionado estos valores junto a los correspondientes a la pirólisis no catalítica. Comparando ambas composiciones, junto con un aumento en el contenido de agua en el líquido de la pirólisis catalítica puede apreciarse un descenso general de la composición de prácticamente todos los componentes, excepto del etanol. Por otro lado, mientras en el líquido de la pirólisis no catalítica la composición de cada uno de los orgánicos aumenta con la temperatura, como consecuencia de la disminución del contenido de agua, en el líquido de la pirólisis catalítica la composición varía poco en el intervalo de temperatura estudiado, como consecuencia de que el contenido de agua varía ligeramente.

Tabla 6.4. Composición (por familias), en % molar, de la fracción ligera del líquido de pirólisis, sin y con presencia de catalizador, a diferentes temperaturas.

	Con catalizador			Sin catalizador		
	400 °C	450 °C	500 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Formaldehído	2.79	2.56	2.69	2.47	3.64	4.09
Agua	71.03	70.68	68.38	63.40	43.00	48.10
Metanol	1.15	1.01	0.97	2.64	2.68	2.49
Etanol	0.32	0.48	0.68	0.05	0.12	0.32
2-Butanona	1.80	1.62	1.53	1.80	3.32	2.58
Acido acético	2.42	2.02	1.98	3.24	5.34	4.80
Furfural	0.37	0.42	0.53	0.52	1.00	0.68
Levogluosano	1.70	1.14	1.18	0.84	2.07	2.31
Cetonas	10.08	9.56	8.98	10.40	15.70	14.27
Aldehidos	2.13	2.59	3.17	3.20	4.18	4.29
Alcoholes	1.46	1.37	1.01	1.91	2.96	3.14
Acidos	1.66	3.06	4.93	5.19	7.96	6.68
Fenoles	1.89	2.07	2.43	3.39	6.69	5.23
Otros	1.20	1.42	1.55	0.94	1.34	1.02

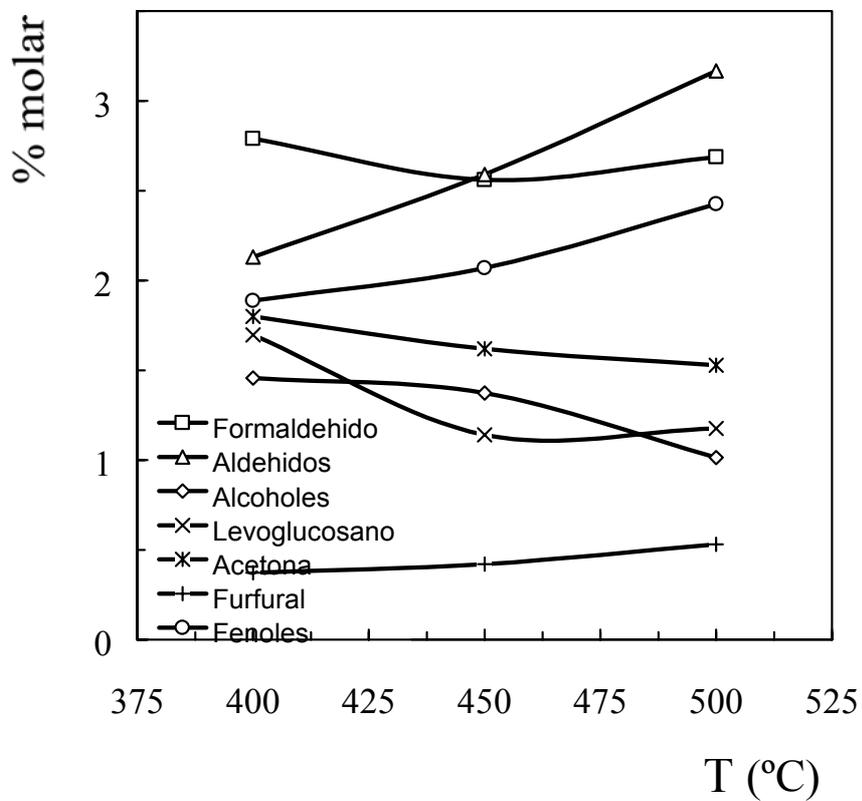
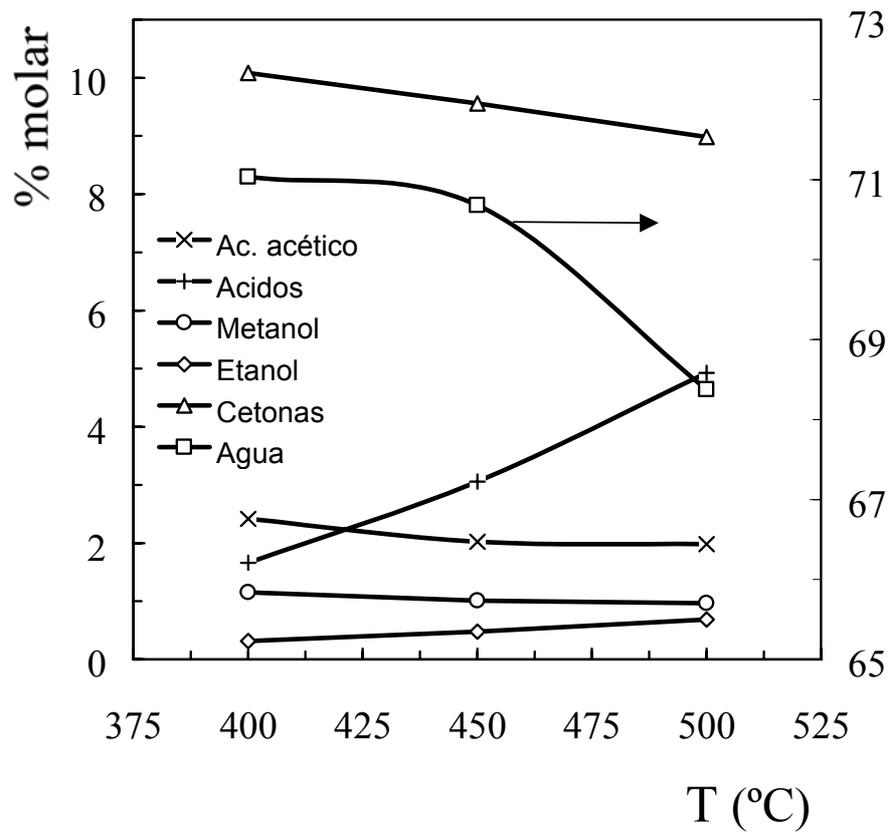


Figura 6.14. Distribución de familias en la fracción ligera del líquido de pirólisis catalítica.

El menor contenido de cada uno de los hidrocarburos al utilizar catalizador puede interpretarse como un rendimiento neto negativo en cuanto a la formación de estos componentes y a su transformación a gases por deshidratación y/o craqueo. El resultado para el etanol, para el que la composición es sensiblemente mayor en el líquido de pirólisis catalítica puede explicarse en base a dos argumentos: 1) Un balance positivo para su formación desde la fracción líquida pesada; 2) Que la transformación, por deshidratación, a etileno, transcurre también en la pirólisis no catalítica, donde la superficie de la arena es suficiente para la deshidratación térmica del etanol (Atutxa, 1998). En el catalizador sin embargo, la competencia por los centros activos del resto de reactantes puede hacer que esta superficie sea menos eficaz.

En la Tabla 6.5 se han comparado los rendimientos, en % en masa, de cada una de las familias en las que se han agrupado los componentes de la fracción líquida ligera. Puede apreciarse que de los componentes orgánicos es el rendimiento de metanol, levoglucosano, alcoholes, ácidos y fenoles el que se ve más afectado por la acción del catalizador a partir de 450 °C.

Tabla 6.5. Rendimientos de las familias de los componentes de la fracción ligera del líquido de pirólisis, en % masa, sin y con presencia de catalizador, a diferentes temperaturas.

	Con catalizador			Sin catalizador		
	400 °C	450 °C	500 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Formaldehído	1.11	1.04	0.99	0.61	1.21	1.27
Agua	28.27	28.80	25.16	15.66	14.32	14.96
Metanol	0.46	0.41	0.36	0.65	0.89	0.77
Etanol	0.13	0.20	0.25	0.01	0.04	0.10
2-Butanona	0.72	0.66	0.56	0.44	1.11	0.80
Acido acético	0.96	0.82	0.73	0.80	1.78	1.49
Furfural	0.15	0.17	0.20	0.13	0.33	0.21
Levoglucosano	0.68	0.46	0.43	0.21	0.69	0.72
Cetonas	4.01	3.90	3.31	2.57	5.23	4.44
Aldehidos	0.85	1.06	1.17	0.79	1.39	1.33
Alcoholes	0.58	0.56	0.37	0.47	0.99	0.98
Acidos	0.66	1.25	1.81	1.28	2.65	2.08
Fenoles	0.75	0.84	0.89	0.84	2.23	1.63
Otros	0.48	0.58	0.57	0.23	0.45	0.32

En la Tabla 6.6 se han comparado las composiciones, en % molar, y el rendimiento, en % en masa, de cada una de las familias constituyentes de la fracción pesada del líquido de pirólisis obtenido a 500 °C. Se comprueba una acción selectiva del catalizador sobre todas las familias excepto los aldehidos, y sobre todo sobre los fenoles, donde la acción del catalizador es significativa dada la magnitud en el rendimiento de estos compuestos.

Tabla 6.6. Composición de la fracción pesada del líquido de pirólisis, en % molar, y rendimientos de las familias de los componentes, en % masa, sin y con presencia de catalizador, a 500 °C.

	Con catalizador		Sin catalizador	
	% molar	Rendimiento	% molar	Rendimiento
Furfural	1.0	0.18	1.1	0.32
Levoglucosano	6.2	1.08	12.3	3.63
Cetonas	11.1	1.94	18.8	5.55
Aldehidos	11.7	2.03	7.2	2.12
Alcoholes	3.2	0.56	10.6	3.13
Acidos	0.9	0.15	1.8	0.53
Fenoles	17.5	3.05	46.4	13.69
Otros	1.2	0.21	1.8	0.50
No oxigenados (C₅-C₁₀)	47.2	8.20	---	---
Aromáticos	36.3	6.31	---	---
Benceno	3.3	0.57	---	---
Metilbenceno	15.6	2.71	---	---
Etilbenceno	2.9	0.50	---	---
Xilenos	12.3	2.15	---	---
C9-C10	2.2	0.38	---	---
Parafinas	7.6	1.32	---	---
Olefinas	3.3	0.57	---	---

La utilización del catalizador ha conducido a un importante rendimiento (el 8.2%) de hidrocarburos no oxigenados de la fracción C₅-C₁₀, cuyo interés potencial como combustible es importante por su elevado índice de octanos. La proporción de aromáticos es mayoritaria (rendimiento= 6.3%), los cuales por orden de mayor a

menor importancia son metilbenceno, xilenos, benceno, etilbenceno y más pesados. Los hidrocarburos no aromáticos son principalmente parafinas y en menor proporción olefinas.

Ante el hecho diferencial más importante de haber utilizado la zeolita HZSM-5 en el propio proceso de pirólisis, no puede realizarse una comparación directa con resultados de la bibliografía obtenidos transformando el producto líquido en una etapa de reacción posterior. En cuanto al rendimiento de la fracción C₅-C₁₀, es muy similar al obtenido por Chantal y cols. (1984) y por Sharma y Bakhshi (1991). También Diebold y Scahill (1988) observan una importante presencia de metilbencenos. Cabe destacar que la integración del proceso catalítico evita la transformación del producto líquido como consecuencia de la evaporación y calentamiento hasta la temperatura de reacción. Esta es una explicación de que la formación de coque sobre el catalizador no sea cualitativamente mayor que la observada en la transformación de metanol en condiciones similares de temperatura y concentración de agua en el medio de reacción (Benito y cols., 1996b). Precisamente, la presencia de agua en el medio de reacción es un factor muy importante en la atenuación de la deposición de coque (Aguayo y cols., 1997), si bien debe estudiarse con mayor detalle su efecto en la desaluminización del catalizador en las condiciones de operación de esta Tesis.

Otros factores diferenciadores del sistema experimental de esta Tesis con respecto a la bibliografía, son la naturaleza de la materia prima y las condiciones en la transformación catalítica. Así, el producto líquido adoptado como materia prima se ha obtenido por extracción supercrítica con metanol (Chantal y cols., 1984) y por licuefacción (Mathews y cols., 1985; Sharma y Bakhshi, 1991), de forma que su composición es diferente en aspectos que, como el contenido en aromáticos polinucleares, afectan en gran medida al comportamiento catalítico de la zeolita HZSM-5. Mathews y cols. (1985) han observado el mayor rendimiento de aromáticos de la transformación catalítica de una fracción ligera de la materia prima, que vaporiza en el intervalo 60-150 °C.

Desde esta perspectiva, la naturaleza “poco evolucionada” del producto líquido de pirólisis obtenido con la tecnología propuesta en esta Tesis, con ausencia de compuestos de condensación y aromáticos polinucleares, ofrece buenas perspectivas para obtener elevados rendimientos de aromáticos por transformación catalítica.

Por otro lado, las condiciones de transformación catalítica en la bibliografía difieren en el catalizador, temperatura, tiempo espacial y medio de reacción. Chantal y cols. (1984) utilizan He como gas inerte, mientras Mathews y cols. (1985) utilizan H₂.

Sharma y Bakhshi (1993a) obtienen un rendimiento máximo de aromáticos del 19.9% a 370 °C pero con un rendimiento del 50% de coque y char.

En resumen, el elevado rendimiento a aromáticos en la fracción líquida y a hidrocarburos en la fracción gaseosa abre interesantes perspectivas para la transformación catalítica integrada a la pirólisis en spouted bed, pero sin duda, la complejidad de este proceso, en cuyos esquemas de reacción se ha comenzado a progresar (Adjaye y Bakhshi, 1995), requiere de estudios más detallados que quedan fuera del alcance de esta Tesis.

Entendiendo que la actividad primaria del catalizador es la de disminuir el contenido de oxígeno del producto líquido de la pirólisis, lo que aumenta su potencial interés como combustible, las conclusiones fundamentales de los resultados de la utilización del catalizador, quedan patentes con el análisis de la Figura 6.15, donde se han relacionado los rendimientos de los productos y las composiciones de C, H y O, del producto líquido, con y sin catalizador, para 450 °C:

- La utilización del catalizador produce una importante modificación en la distribución de productos en las distintas fases, con un importante aumento a gases, a costa de un descenso en el rendimiento de líquidos y en menor medida de char.
- La composición del producto líquido es modificada con la utilización del catalizador, alcanzándose una apreciable desoxigenación de este producto cuya fórmula empírica (sin considerar el contenido de agua) es $\text{CH}_{1.41}\text{O}_{0.48}$ sin catalizador y $\text{CH}_{1.48}\text{O}_{0.26}$ con catalizador. Esta desoxigenación del producto líquido es un resultado esperanzador y una alternativa válida a la hidrogenación catalítica, que no requiere operar a presión y que obviamente no requiere hidrógeno. La fórmula empírica de la fracción pesada del producto líquido es $\text{CH}_{1.37}\text{O}_{0.52}$ sin catalizador y $\text{CH}_{1.42}\text{O}_{0.19}$ con catalizador.
- Con la utilización del catalizador se ha conseguido la desoxigenación con la formación de agua presente en la fracción ligera del producto líquido y disminuyendo la decarboxilación, de forma que el rendimiento de CO_2 disminuye. El rendimiento de H_2O es 14.3% sin catalizador y 28.9% con catalizador. Esta eliminación del oxígeno como H_2O disminuye el rendimiento a hidrocarburos con respecto a la eliminación como CO_2 , pero atenúa la formación indeseada de este compuesto.

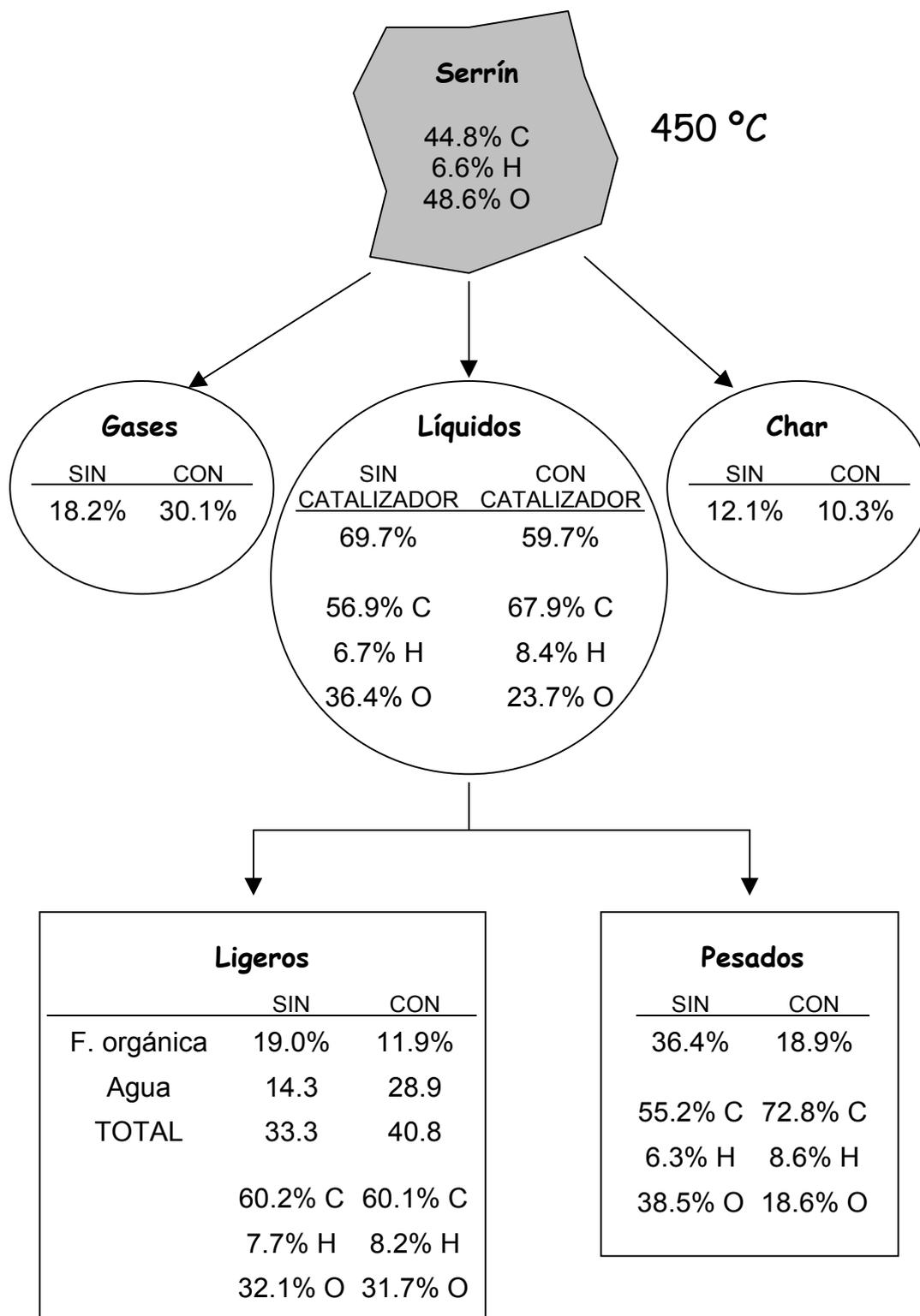


Figura 6.15. Efecto del catalizador en los rendimientos globales y composición de los productos de pirólisis, a 450 °C.

7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

7.1. RESUMEN

7.2. CONCLUSIONES

7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

7.1. RESUMEN

En base al conocimiento previo de su capacidad para el tratamiento de materiales de textura irregular y con distribución de tamaños, se han estudiado las posibilidades potenciales de los spouted beds cónicos en el aprovechamiento energético (combustión) e integral (vía pirólisis) de biomasa vegetal. Para ello se han diseñado y puesto a punto sendas plantas de combustión y pirólisis, operando con serrín de madera de *pinus insignis* como materia prima básica.

El tratamiento de los materiales de biomasa vegetal aconseja la utilización de un régimen más vigoroso que el correspondiente al caudal mínimo de spouted bed, de forma que se debe trabajar en un régimen de transición entre los regímenes bien definidos hidrodinámicamente de spouted bed y de jet spouted bed (spouted bed diluido). Se ha caracterizado el lecho en este régimen mediante la medida de la porosidad, para lo cual se ha propuesto un método de cálculo en virtud de las condiciones de operación.

La planta de combustión opera con alimentación continua de biomasa vegetal. Para determinar sus posibilidades de aplicación (versatilidad, capacidad potencial de aprovechamiento energético, problemática medioambiental de los gases) se ha determinado el mapa de operación (combinación de caudales de sólido y de aire que dan lugar a una operación estable) y las diferentes temperaturas alcanzables en los gases de combustión, así como los perfiles de temperatura en el combustor para diferentes valores de las condiciones de operación (caudales y diámetro de partícula). Utilizando un analizador Fisher-Rosemount y cromatografía de gases, se ha estudiado el efecto de estas condiciones de operación sobre la composición de los gases de combustión.

Tras la puesta a punto de la planta de pirólisis con análisis cromatográfico en línea de los productos gaseosos y resolviendo el problema de retención de los líquidos volátiles, se han estudiado las prestaciones de esta planta para el estudio cinético de las reacciones primarias de formación de gases, líquidos y char. Este estudio se ha realizado en el intervalo entre 350 y 700 °C.

Con objeto de tener una referencia lo más completa posible que permita valorar la cinética de un equipo tan original, previamente se ha hecho un análisis detallado de los resultados y de las posibilidades de las técnicas convencionales termogravimétricas

(hasta 350 °C) y de un microrreactor de pirólisis, cuyas prestaciones para el estudio cinético son las más adecuadas de entre los equipos utilizados en la bibliografía y en el que las condiciones son similares a las de la planta. Estos estudios previos han perseguido comprobar con experiencias propias las limitaciones experimentales y teóricas de las técnicas utilizadas en la bibliografía y valorar la pirólisis de nuestra materia prima desde las perspectivas ya conocidas o en discusión en la bibliografía.

Como aspecto más original, la metodología utilizada en la planta permite estudiar directamente la cinética de formación de char, a partir de la caracterización del material sólido durante la pirólisis, por medida de su superficie específica.

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de pirólisis sobre la composición de los productos gaseosos, líquidos y char, comparando los resultados con los de tecnologías más desarrolladas y conocidas, particularmente con los resultados de lecho fluidizado. La caracterización de los componentes del producto líquido por GC-MS ha merecido especial atención. Atendiendo al potencial interés de este producto y a las diferentes posibilidades de su posterior revalorización hacia combustibles y/o materias primas, se ha distinguido la fracción ligera miscible en agua de la fracción pesada.

La posibilidad de la tecnología para operar con catalizador junto con la biomasa en el mismo reactor, ha permitido estudiar la eficacia en la desoxigenación del producto líquido de un catalizador preparado en base a zeolita HZSM-5 y el efecto del catalizador en la composición de las dos fracciones del líquido. Asimismo se ha estudiado el efecto de la utilización del catalizador en los rendimientos y composición de los productos gaseosos y en la composición del char, comparándose la pirólisis catalítica y no catalítica.

7.2. CONCLUSIONES

De los resultados de esta Tesis, se pueden extraer, como más relevantes, las siguientes conclusiones:

1. El spouted bed cónico es especialmente adecuado para el contacto gas-sólido cuando el sólido presenta dificultades de tratamiento con otras tecnologías (como las de lecho fluidizado), como es el caso de la biomasa vegetal, material fibroso, de textura irregular y con una amplia distribución de tamaños. El régimen de operación es el correspondiente a la transición entre el régimen de spouted bed y el de spouted bed diluido (jet spouted bed).
2. Adoptando la porosidad media como parámetro característico del lecho en el régimen de transición, se ha propuesto una correlación para el cálculo de esta propiedad a partir de las condiciones experimentales particulares: Fuerzas de arrastre y gravitacional y geometría del sistema contactor-partícula.
3. La operatividad de la planta diseñada y puesta a punto para la combustión de biomasa vegetal en continuo ha puesto de manifiesto el interés de la tecnología del spouted bed cónico para esta finalidad. Entre las propiedades del equipo son de destacar:
 - La estabilidad y versatilidad para diferentes materiales y para un amplio intervalo de caudales de biomasa, sin necesidad de utilizar un sólido coadyuvante de la circulación de la biomasa en combustión.
 - La economía de diseño, construcción y operación, con una pérdida de carga muy reducida.
 - La simplicidad de operación y control.
 - El elevado rendimiento energético, que permite la combustión a baja temperatura, aspecto importante para la limitación de emisiones de NO_x .
 - El régimen uniforme de temperatura, para un nivel elevado de ésta, lo cual junto con las características y estabilidad del lecho ofrece buenas perspectivas para la colocación de dispositivos internos de aprovechamiento energético.

4. La planta diseñada y puesta a punto para la pirólisis de biomasa vegetal en continuo ofrece además de propiedades ya apuntadas en las conclusiones anteriores, condiciones específicas muy favorables para la pirólisis rápida:
 - Buenas condiciones de transferencia de materia y de calor entre fases, lo que junto con la homogeneidad de temperatura permite la pirólisis a temperaturas reducidas y por tanto con un elevado aprovechamiento energético, lo que supone una importante economía en el calentamiento del gas inerte.
 - Reducido tiempo medio de residencia del gas, en torno a 50 ms.
 - Necesidad de un cantidad reducida de sólido (arena) coadyuvante del movimiento cíclico de la biomasa.
 - Elevado rendimiento de producto líquido, para una temperatura aproximadamente 50 °C inferior a la requerida en lecho fluidizado para semejantes prestaciones.
 - Composición de gases, líquido y char, similar a la de los productos obtenido en la bibliografía en lecho fluidizado, tecnología ya relativamente desarrollada.

5. La comparación de los resultados cinéticos de la pirólisis obtenidos utilizando las técnicas termogravimétricas convencionales y el microrreactor comercial han puesto de manifiesto la complejidad de este estudio en lo referente a aspectos metodológicos, como la consideración de la temperatura real de la muestra o de la velocidad de calentamiento, o mecánicos, como el papel de las etapas secundarias de reacción. Los resultados de la planta han conducido a establecer una reflexión sobre las limitaciones de los modelos cinéticos de orden n y energía de activación, constantes con el tiempo, para la pirólisis de materiales tan complejos en evolución, así como la importancia de la historia pasada en los resultados cinéticos.

6. Del análisis de los resultados cinéticos de la pirólisis de serrín de *pinus insignis* se ha puesto de manifiesto la bondad de nuestra planta para esta finalidad. La elevada velocidad de calentamiento de las partículas de biomasa puede ser la explicación de que la velocidad de formación de productos sea superior a la correspondiente a estudio cinético en un microrreactor comercial de pirólisis. Ajustando los

resultados de la planta al esquema cinético de Shafizadeh (1975), se han obtenido los siguientes parámetros cinéticos en el intervalo entre 350 y 750 °C:

	T (°C)					
	350	400	450	500	600	700
Conversión de biomasa						
k (min⁻¹)	0.44	1.76	7.39	29.08	256.57	474.62
n	1		1.5		2	
k₀ (min⁻¹)	5.82·10 ⁷		9.53·10 ⁸		1.03·10 ⁵	
E_a (cal mol⁻¹)	2.31·10 ⁴		2.66·10 ⁴		1.04·10 ⁴	
Formación de gas						
k_g (min⁻¹)	0.20	0.50	1.27	3.43	8.90	27.68
n_g	0.5			1		
(k₀)_g (min⁻¹)	2.03·10 ⁵			1.12·10 ⁵		
(E_a)_g (cal mol⁻¹)	1.71·10 ⁴			1.61·10 ⁴		
Formación de líquidos						
k_l (min⁻¹)	0.29	1.30	4.86	18.73	151.06	341.29
n_l	1		1.5		2	
(k₀)_l (min⁻¹)	9.72·10 ⁸		4.77·10 ⁸		8.00·10 ⁵	
(E_a)_l (cal mol⁻¹)	2.71·10 ⁴		2.62·10 ⁴		1.49·10 ⁴	
Formación de char						
k_c (min⁻¹)	---	---	3.05	3.06	3.10	3.01
n_c	---	---	0.5			

- El rendimiento de los productos es muy sensible a la temperatura de pirólisis, en el intervalo 350-700 °C, en el que mientras el rendimiento de gas (CO₂, CO, C₄-, H₂) aumenta, disminuye el de char y el de líquidos pasa por un máximo, alrededor del 70%, en torno a 450 °C. Esta temperatura es además la mínima requerida para que el char tenga una estructura microporosa y por otro lado, a temperaturas superiores a 450 °C aumenta acusadamente la formación de CO₂.

8. La composición del líquido es muy compleja aunque éste es separable en dos fracciones: Una ligera, inestable en los primeros días de almacenamiento, con elevada concentración de agua, y otra pesada de naturaleza exclusivamente orgánica e inmiscible en agua. En la fracción ligera están presentes con relativa importancia: formaldehído, metanol, ácido acético, butenal, furfural, diversos fenoles y el azúcar levoglucosano. En la fracción pesada se han identificado 55 componentes oxigenados con pesos moleculares entre 58 y 196.
9. La pirólisis catalítica, en el intervalo 400-500 °C, utilizando un catalizador de zeolita HZSM-5, *in situ*, como sólido coadyuvante del movimiento cíclico de la biomasa produce una importante modificación en la distribución de productos, aumentando la formación de gases, a costa de un descenso en la formación de líquidos y en menor medida de char. A 400 °C es importante la transformación catalítica de la fracción líquida pesada, mientras que la transformación de la fracción líquida ligera es importante a 450 °C.
10. La composición de los gases de la pirólisis catalítica difiere de la no catalítica, siendo destacable el rendimiento de etileno (8.9%) y de metano (5.8%) y la disminución del rendimiento de CO₂, particularmente a 450 °C (del 15.31% sin catalizador al 12.23% con catalizador).
11. El rendimiento a hidrocarburos C₅-C₁₀, mayoritariamente aromáticos, es de 8.2% a 500 °C, con reducida deposición de coque y sin la degradación de la materia prima propia de la transformación catalítica posterior e independientemente de la pirólisis.
12. El catalizador produce una importante desoxigenación del producto líquido, aumentando el contenido de agua de la fracción ligera del líquido. En consecuencia, a 450 °C la fórmula simplificada de la fracción ligera del líquido es CH_{1.64}O_{0.40} y de la fracción pesada CH_{1.42}O_{0.19}, lo que ofrece perspectivas esperanzadoras para su aprovechamiento, bien directamente en turbinas, o por transformación catalítica posterior, para obtener combustibles convencionales, o bien materias primas.

8. NOMENCLATURA

8. NOMENCLATURA

A	Area media logarítmica, L^2 .
A_e	Area externa de transferencia de calor por convección, L^2 .
a, b	Parámetros de la ec. (3.5)
Ar	Nº de Arquímedes.
C_D	Coefficiente de arrastre.
C_H	Contenido en hidrógeno.
C_p	Calor específico a presión constante, $L^2T^{-2}\theta^{-1}$.
$D_b, D_c, D_i, D_o,$	Diámetro correspondiente a la altura de lecho estancado, diámetro de la sección cilíndrica, diámetro de la base y diámetro de la entrada al contactor, L.
d_p	Diámetro de partícula y diámetro de poro, L.
$(d_p)_m$	Diámetro medio de poro, L.
d_s	Diámetro medio de Sauter, L.
$(E_a), (E_a)_g, (E_a)_l, (E_a)_c$	Energía de activación de la ecuación de Arrhenius para la conversión de biomasa, formación de gases, líquidos y char, respectivamente, LT^{-2} .
F_D/F_G	Relación entre las fuerzas de arrastre y gravitacionales referido a D_b .
$(F_D/F_G)_{ms}, (F_D/F_G)_{mj}$	Relación entre las fuerzas de arrastre y gravitacionales referido a D_b , correspondientes a la situación de mínimo spouting y mínimo jet spouting.

$F_{\text{exp}}, F_{\text{tab}}$	Valores experimentales de la distribución de muestreo de Fisher y valores de referencia correspondientes a los grados de libertad de la variable y del valor residual.
F_g	Caudal de gas, L^3T^{-1} .
F_o	Caudal de serrín alimentado, MT^{-1} .
$G(\varepsilon)$	Módulo de compresión del sólido.
GL	Número de grados de libertad.
g	Aceleración de la gravedad, LT^{-2} .
H	Fracción de agua por ud. de masa seca.
H	Altura del lecho desarrollado, L.
HCV	Poder calorífico de la madera seca, ML^2T^{-2} .
H_c, H_o, H_T	Altura de la sección cónica del reactor, altura de lecho estancado y altura total del reactor, L.
$(H_o)_m$	Altura mínima del lecho estancado, L.
h	Coefficiente de transmisión de calor por convección, $MT^{-3}\theta^{-1}$.
k	Conductividad térmica, $ML^1T^{-3}\theta^{-1}$.
k, k_g, k_l, k_c	Constante cinética para la conversión de biomasa, para la formación de gases, formación de líquidos y formación de char, T^{-1} .
k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	Constantes cinéticas del esquema propuesto por Shafizadeh (1975), T^{-1} .
$(k_o), (k_o)_g, (k_o)_l, (k_o)_c$	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius para la conversión de biomasa, para la formación de gases, líquidos y char, respectivamente, T^{-1} .
MS	Coefficiente de las variables SS y GL, o media de los cuadrados de las desviaciones, que es la medida de la varianza.

m_i	Caudales máxicos de los reactantes que entran al combustor, MT^{-1} .
m_o	Caudales máxicos de los reactantes que salen del combustor, MT^{-1} .
n	Orden de reacción para la conversión de biomasa.
n_g, n_l, n_c	Orden de reacción para la formación de gases, líquidos y char.
P	Presión, $ML^{-3}T^{-2}$.
PCI_o, PCI_H	Potencia calorífica inferior a humedad de trabajo cero, y a la humedad de trabajo, L^2T^{-2} .
PCS_o, PCS_H	Potencia calorífica superior a humedad de trabajo cero, y a la humedad de trabajo, L^2T^{-2} .
PM	Peso molecular, $M \text{ mol}^{-1}$.
Q, Q_a, Q_g, Q_s	Caudal, caudal de aire, caudal de gas y caudal de serrín, L^3T^{-1} .
Q_g^*	Relación entre el caudal de gas de operación y el caudal mínimo de spouting.
$Q_{\text{conducción}}, Q_{\text{convección}}$	Flujo de calor por conducción a través de las paredes del combustor, y flujo de calor por convección de la superficie exterior del aislante a la atmósfera, $ML^{-2}T^{-3}$.
q	Caudal máxico de serrín seco, MT^{-1} .
R	Constante de los gases perfectos, $L^2T^{-2}\theta^{-1}$.
RCV	Poder calorífico real de la madera asociado a la combustión, ML^2T^{-2} .
$R_{\text{cabeza}}, R_{\text{combustor}}$	Resistencia a la transferencia de calor a través de la cabeza y de las paredes del combustor, $M^{-1}L^{-2}T^3\theta^1$.
R_T	Resistencia total a la transferencia de calor a través de las paredes del combustor y de la cabeza, $M^{-1}L^{-2}T^3\theta^1$.
$Re_o, (Re_o)_{ms}, (Re_o)_{mj}$	Módulo de Reynolds, modulo de Reynolds mínimo de spouting y de jet spouting referidos a D_o .

r/R	Cociente entre la componente radial de la posición y el radio del combustor a esa altura.
r	Coordenada cartesiana radial en el modelo de flujo de gas, L.
r_s	Radio del spout en cada nivel z , L.
r_w	Posición radial de la pared del contactor a la altura z , L.
SS	Suma de cuadrados de las desviaciones respecto del valor medio.
S_g	Superficie específica, L^2M^{-1} .
$(S_g)_c, (S_g)_o, (S_g)_s$	Superficie específica del char, del serrín y del sólido, L^2M^{-1} .
T	Temperatura, θ .
T_{aislante}	Temperatura de la superficie externa del aislante, θ .
T_e, T_i	Temperatura ambiental y temperatura en el interior del combustor, θ .
T_m	Temperatura media en volumen en el combustor, θ .
t	Tiempo, T.
t_i	Tiempo al inicio del periodo isoterma, T.
t_r	Tiempo de retención en análisis cromatográficos, T.
U	Coefficiente global de transmisión de calor, $ML^2T^{-3}\theta^{-1}$.
u, u_{ms}, u_{mj}	Velocidad lineal del aire, velocidad mínima de spouting y velocidad mínima de jet spouting, LT^{-1} .
u_r	Cociente entre la velocidad del gas y la velocidad de mínimo spout.
u_r	Cociente entre la velocidad del gas y la velocidad de mínimo spout.
u_w	Velocidad intersticial del gas en la pared, LT^{-1} .

V	Volumen de N_2 adsorbido en los poros, L^3 .
V_i	Volumen correspondiente a cada posición de medida de la temperatura, L^3 .
W, W_0, W_∞	Peso de la muestra a cualquier tiempo de reacción, peso inicial de la muestra en base seca y peso final de la muestra al final del proceso de pirólisis, M.
W_c, W_g, W_l	Masa total de char, masa total de gas y masa total de líquido producidos hasta un tiempo determinado, M.
W_i	Masa total del componente i producida hasta un tiempo determinado, M.
X, X_i	Conversión de la biomasa, y conversión al inicio del periodo isoterma.
X_g, X_l, X_c	Rendimiento de gases, líquidos y char.
$(X_g)_i, (X_l)_i$	Rendimiento de gases, líquidos y char al inicio del periodo isoterma.
X_∞	Conversión máxima o fracción másica pirolizable.
$(X_g)_\infty, (X_l)_\infty$	Fracción de alimentación convertible en gas y en líquido.
x_{ais}, x_{ac}	Espesor del aislante y de la pared del combustor, L.
x_c	Fracción másica de char en el sólido.
$(x_c)_i$	Fracción másica de char en el sólido al inicio del periodo isoterma.
z	Coordenada cartesiana longitudinal en el modelo de flujo de gas, L.

Símbolos

ρ, ρ_s, ρ_b	Densidad, densidad del sólido y densidad de lecho aflojado, ML^{-3} .
ρ, ρ_o, ρ_N	Radio esférico, radio esférico correspondiente a la base del contactor y radio esférico correspondiente a la superficie del lecho, L.
ΔH_c	Calor de combustión, L^2T^{-2} .
ΔH_r	Entalpía de la reacción, L^2T^{-2} .
$\Delta P, \Delta P_j, \Delta P_M, \Delta P_S$	Pérdida de carga, pérdida de carga de operación en jet spouting, pérdida de carga máxima, y pérdida de carga de operación en spouted bed respectivamente, $ML^{-1}T^{-2}$.
Δt	Incremento de tiempo, T.
ΔX	Incremento de conversión.
$\Delta \theta$	Incremento de coordenada angular radial en el modelo de flujo de gas, L.
$\Delta \rho$	Incremento de coordenada angular longitudinal en el modelo de flujo de gas, L.
β	Esfuerzo de compresión, $ML^{-1}T^{-1}$.
β	Rampa de calentamiento, θ/T^{-1} .
$\varepsilon(H), \varepsilon(0)$	Porosidad en la superficie del lecho y en la entrada al contactor, respectivamente.
$\varepsilon(r)$	Perfil radial de la porosidad a un nivel del lecho.
$\varepsilon, \varepsilon_o, \varepsilon_{ms}, \varepsilon_{mj}$	Porosidad, porosidad del lecho estancado, porosidad correspondiente a la velocidad mínima de spouting y porosidad correspondiente a la velocidad mínima de jet spouting.
$\varepsilon_a, \varepsilon_s, \varepsilon_w$	Porosidad en la zona anular, en la zona de spout y en la pared, respectivamente.
ϕ	Esfericidad
γ	Angulo del cono, radianes.

λ_v	Calor latente de vaporización del agua, L^2T^{-2} .
θ	Coordenada angular radial en el modelo de flujo de gas, L.
u, u_r, u_z	Velocidad lineal del sólido, componente radial de la velocidad del sólido y componente longitudinal de la velocidad del sólido, LT^{-1} .
Ψ, Ψ_s, Ψ_j	Parámetros de las ecs. 1.8, 1.9 y 1.10.

9. BIBLIOGRAFIA

9. BIBLIOGRAFIA

- Abajo, I., *Craqueo Catalítico de Alimentaciones Industriales en un Reactor de Laboratorio: Estudios Cinéticos y Aplicación a la Operación de Unidades FCC*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1998.
- Adjaye, J.D., Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., *Fuel Proc. Technol.*, **31**, 241(1992).
- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N., *Proceedings of 29th Intersoc. Energy Conversion Eng. Conf.*, Monterey, CA 1994, part 4, p. 1578.
- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N., *Biomass and Bioenergy*, **8**, 131(1995).
- Adler, E., *Wood Sci. Technol.*, **11**, 169(1977).
- Aglevor, F.A., Besler, S., Wiselogel, A.E., *Energy & Fuels*, **9**, 635(1995).
- Aglevor, F.A., Besler, S., *Energy & Fuels*, **10**, 293(1996).
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ereña, J., Olazar, M., Arandes, J.M., Bilbao, J., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **60**, 141(1994a).
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ereña, J., Olazar, M., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Afinidad*, **51**, 122(1994b).
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ortega, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., *Catal. Today*, **37**, 239(1997).
- Ahuja, P., Kumar, S., Singh, P.Ch., *Chem. Eng. Technol.*, **19**, 272(1996).
- Alencar, J.W., Alves, P.B., Craveiro, A.A., *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1268(1983).
- Allan, G.G., Matilla, T., en *Lignins*, K. Sarkanen, C.H. Ludwig (Eds.), Wiley Interscience, New York, 1971, Chap. 14.
- Allen, S.G., Boocock, D.G.B., Chowdury, A., en *Biomass Thermal Processing*, E. Hogan, J. Robert, G. Grassi, A.V. Bridgwater (Eds.), CPL Scientific Press, 1992, p. 90.
- Alvarez, E., *Cinética Intrínseca de Residuos Agroforestales. Puesta en Marcha de un Pirolizador en Régimen de Spouted Bed (Lecho en Surtidor)*, Tesis de Licenciatura, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1996.

- Alvarez, S., *Flujo del Sólido en Spouted Beds Cónicos*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1997.
- Alves, S.S., Figueiredo, J.L., *Anal. Appl. Pyrol.*, **13**, 123(1988).
- Alves, S.S., Figueiredo, J.L., *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2861(1989).
- Amenchen, C., *Preparative Separation of Valuable Compounds from Wood Tar-Derivative Oils*, Ph.D. Thesis, Université Laval, Quebec, Canada, 1995.
- Antal, M.J., Friedman, H.L., Rogers, F.E., *Combust. Sci. Technol.*, **21**, 141(1980).
- Antal, M.J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 366(1983).
- Antal, M.J., *Fuel*, **64**, 1483(1985).
- Antal, J., Varhegyi, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 703(1995).
- Antal, M.J., Croisbet, E., Dai, X., DeAlmeida, C., Mok, W.S.L., Norberg, N., *Energy & Fuels*, **10**, 652(1996).
- Antal, M.J., Várhegyi, G., *Energy & Fuels*, **11**, 1309(1997).
- Anthony, D.B., Howard, J.B., *AIChE J.*, **22**, 625(1976).
- Arauzo, J., Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D.S., *Energy & Fuels*, **8**, 1192(1994).
- Arauzo, J., Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 67(1997).
- Arbib, H.A., Sawyer, R.F., Weinberg, F.J., en *18th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1981, p. 233.
- Arbib, H.A., Levy, A., *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 531(1982).
- Argauer, R.J., Landolt, G.R., *US Patent*. 3,702,886, 1972.
- Atutxa, A., *Revalorización de Etanol Acuoso por Transformación Catalítica sobre Zeolita HZSM-5*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1998.
- Avni, E., Coughlin, R.W., *Thermochimica Acta*, **90**, 157(1985).

- Aznar, M.P., Delgado, J., Corella, J., Lahoz, J., en *Pyrolysis and Gasification*, G.L. Ferraro, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1989, p. 629.
- Aznar, M.P., Corella, J., Delgado, J., Lahoz, J., en *Proceedings of the 5th EC Conference on Biomass for Energy and Industry*, G. Grassi, G. Gosse, G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1990, p. 2798.
- Aznar, M.P., Delgado, J., Corella, J., Lahoz, J., Aragues, J.L., en *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th EC Conference, G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 707.
- Badilla-Olhbaum, R., Pratt, K.C., Trim, D.L., *Fuel*, **58**, 309(1979).
- Baker, R.R., *J. Therm. Anal.*, **8**, 163(1975).
- Balci, S., Dogu, T., Yucel, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2573(1993).
- Bamford, C.H., Crank, J., Malan, D.H., *The Combustion of Wood. Part I*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 166(1946).
- Bandyopadhyay, S., Chowdhury, R., Biswas, G.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3347(1996).
- Barooah, J.A., Long, V.D., *Fuel*, **55**, 116(1976).
- Beaumont, O., Schwob, Y., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 637(1984).
- Becker, H.A., Phillips, A.M., Keller, J., *Combust. Flame*, **58**, 163(1984).
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Bilbao, J., *Afinidad*, **51**, 375(1994).
- Benito, P.L., *Modelado Cinético de la Transformación de Metanol a Gasolina sobre Zeolitas ZSM-5*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1995.
- Benito, P.L., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2177(1996a).
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3991(1996b).
- Benkrid, A., Caram, H.S., *AIChE J.*, **35**, 1328(1989).

- Berg, D.A., Briens, C.L., Bergougnou, M.A., *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 96(1989).
- Berquin, Y.F., *Génie Chim.*, **86**, 45(1961).
- Berquin, Y.F., *US Patent* 3,231,413; *Brit. Patent* 962,265, 1964.
- Berruti, F., Muir, J.R., Hastaoglu, M.A., *Fluidization VI*, 458(11989).
- Bhattacharya, S.C., Shah, N., *Int. J. Energy Fuel*, **11**, 429(1987).
- Bilbao, R., Arauzo, J., Millera, A., *Thermochimica Acta*, **120**, 121(1987a).
- Bilbao, R., Arauzo, J., Millera, A., *Thermochimica Acta*, **120**, 133(1987b).
- Bilbao, R., Millera, A., Arauzo, J., *Fuel*, **67**, 1586(1988).
- Bilbao, R., Millera, A., Arauzo, J., *Thermochimica Acta*, **143**, 149(1989a).
- Bilbao, R., Millera, A., Arauzo, J., *Thermochimica Acta*, **143**, 137(1989b).
- Bilbao, R., Millera, A., Arauzo, J., *Afinidad*, **46**, 275(1989c).
- Bilbao, R., Millera, A., Arauzo, J., *Thermochimica Acta*, **165**, 103(1990).
- Bilbao, R., Salvador, M.L., Garcia, P., Arauzo, J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **24**, 257(1993a).
- Bilbao, R., Millera, A., Murillo, M.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1811(1993b).
- Bilbao, R., Salvador, M.L., Arauzo, J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **30**, 145(1994).
- Bilbao, R., Arauzo, J., Salvador, M.L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 786(1995).
- Bonfill, J., *Ingeniería Química*, **Abril**, 77(1983).
- Boocock, D.G.B., Chowdhury, A., Kosiak, L., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 843.
- Boocock, D.G.B., Chowdhury, A., Kosiak, L., en *Proceedings of 7th Canadian Bioenergy R. Seminar*, E. Hogan (Ed.), Energy, Mines and Resources, Canada, 1989, p. 693.
- Bouvier, J.M., Gelus, M., Maugendre, S., *ACS Symp. Ser.*, **376**, 129(1988).

- Bradbury, A.G.W., Sakai, Y., Shafizadeh, F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3271(1979).
- Braun, R.L., Burnham, A.K., Reynolds, J.G., Clarkson, J.E., *Energy & Fuels*, **5**, 192(1991).
- Bridgwater, J., en *Fluidization*, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (Eds.), 2nd. Edn., Academic Press, London, 1985, p. 201.
- Bridgwater, A.V., Bridge, S.A., en *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, A.V. Bridgwater, G. Grassi (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 11.
- Bridgwater, A.V., Cottam, M.L., *Energy & Fuels*, **6**, 113(1992).
- Bridgwater, A.V., *Appl. Catal.*, **116**, 5(1994).
- Broido, A., Nelson, M.A., *Combust. Flame*, **24**, 264(1975).
- Broido, A., en *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, F. Shafizadeh, K.V. Särkenen, D.A. Tillman (Eds.), Academic Press, New York, 1976, p. 19.
- Brown, R.L., Richards, J.C., *Principles of Powder Mechanics*. Pergamon, Oxford (1970).
- Brownell, L.E., Dombrowski, H.S., Dichey, C.A., *Chem. Eng. Progress*, **46**, 445 (1950).
- Byngyan, X., Chuangzhi, W., Zhengfen, L., Xi Guang, Z., *Solar Energy*, **49**, 199(1992).
- Caillaud, P.Y., *Le Procédé Hydromer*, Final Study Report, Ecole Supérieure du Bois, Paris, 1980.
- Capart, R., Fagbemi, L., Gélus, M., en *Energy from Biomass*, W. Palz, J. Coombs, D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 3rd E.C. Conference, 1985, p. 842.
- Carazza, F., Rezzende, M.E.A., Pasa, V.M.D., Lessa, A., en *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2, A.V. Bridgwater (Ed.), Blackie Academic and Professional, New York, 1994, p. 1465.

- Carrasco-Marín, F., López-Ramón, M.V., Moreno Castilla, C., *Langmuir*, **9**, 2758(1993).
- Chan, R.W.Ch., Krieger, B.B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1533(1981).
- Chan, W.C.R., Kelbon, M., Krieger, B., *Fuel*, **64**, 1505(1985).
- Chang, C.D., Lang, W.H., Silvestri, A.J., *U.S. Patent*, 3,894,105 (1975).
- Chang, C.D., Lang, W.H., Silvestri, A.J., *U.S. Patent*, 3,998,898 (1976).
- Chang, C.D., Silvestri, A.J., *J. Catal.*, **47**, 249(1977).
- Chang, C.D., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **26**, 323(1984).
- Chantal, P., Kaliaguine, S., Grandmaison, J.L., Mahay, A., *Appl. Catal.*, **10**, 317(1984).
- Chen, N.Y., Walsh, D.E., Koenig, L.R., *ACS, Div. Fuel Chem.*, **32**, 277(1988).
- Choi, C.K., *U.S. Patent* 4,101,412, July 18, 1978.
- Chum., H.L., Black, S.K., *US Patent* 4,942,269, July 17, 1990.
- Churin, E.J., Delmon, B., en *Pyrolysis and Gasification*, G. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgwater, G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1989, p. 326.
- Churin, E.J., en *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, A.V. Bridgwater, G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1991, p. 103.
- Cordero, T., García Herruzo, F., Gomez Lahoz, C., Rodríguez, J.J., *An. Quím.*, 445(1989).
- Corella, J., Herguido, J., González-Saiz, J., Alday, F.J., Rodríguez-Trujillo, J.L., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 754.
- Corella, J., Aznar, M.P., Delgado, J., Aldea, E., Martínez, P., en *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th EC Conference, G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 714.

- Costa, E., Ovejero, G., Aguado, J., Marín, F.P., Cañizares, P., en *Proc. of the 9th Symp. Iberoam. Catal.*, Lisbon, Portugal, 1984, p. 1623.
- Costa, E., Aguado, J., Ovejero, G., Cañizares, P., *An. Quím.*, 353(1991).
- Cozzani, V., Lucchesi, A., Stoppato, G., Maschio, G., *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 127(1997).
- Cypres, R., *Fuel Proc. Technol.*, **15**, 1(1987).
- Dao, L.H., Haniff, M., Houle, A., Lamothe, D., *ACS, Div. Fuel Chem.*, **32**, 329(1988).
- Davies, H.G., en *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1985, p. 1027.
- Day, J-Y., Morgan, M.H., III, Littman, H., *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1461(1987).
- Deglise, X., Lede, J., *Int. Chem. Eng.*, **22**, 631(1982).
- Degroot, W.F., Shafizadeh, F., en *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1985, p. 747.
- Derouane, E.G., Nagy, J.B., Dejaifve, P., Van Hoof, J.H., Spekman, B.P., Vedrine, J.C., Naccache, C., *J. Catal.*, **53**, 40(1978).
- Di Blasi, C., *Combust. Sci. Technol.*, **90**, 315(1993a).
- Di Blasi, C., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **19**, 71(1993b).
- Di Blasi, C., *Biomass Bioenergy*, **7**, 87(1994).
- Di Blasi, C., *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1121(1996a).
- Di Blasi, C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 37(1996b).
- Diebold, J., en *Proceedings of the Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass*, SERI-CO-622-1096, Solar Energy Research Institute, Golden, CO, 1980, p. 3.
- Diebold, J., Scahill, J., *ACS, Div. Fuel Chem.*, **32**, 264(1988).
- Diebold, J.P., Czernik, S., *Energy & Fuels*, **11**, 1081(1997).

- Dolejšek, Z., Novaková, J., Bosáček, V., Kubelková, L., *Zeolites*, **11**, 244(1991).
- Ehrburger, P., Lahaye, J., *Carbon*, **20**, 433(1982).
- Ekstrom, C., Lindman, N., Pettersson, R., en *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1985, p. 601.
- Elamin, A., Capart, R., Gelus, M., en *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th EC Conference, Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 693.
- Elder, T., en *Lignin Properties and Materials*, W.G. Glasser, S. Sarkanen (Eds.), ACS Symp. Ser. 397, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, p. 262.
- Elder, T., en *Viscoelasticity of Biomaterials*, W.G. Glasser, H. Hatakoyama (Eds.), ACS Symp. Ser. 489, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, p. 370.
- Elliott, D.C., Sealock, L.J., en *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1985, p. 937.
- Elliott, D.C., Bridgwater, A.V., Beckman, D., Diebold, J.P., Gevert, B., Solantausta, Y., *Energy & Fuels*, **5**, 399(1991).
- Elliott, D.C., Butner, R.S., Sealock, L.J., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 696.
- Elliott, D.C., en *Pyrolysis Oils from Biomass, Producing, Analyzing, and Upgrading*, J. Solbes, T.A. Milne (Eds.), ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p. 55.
- Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Baker, E.G., Sealock, L.J., en *Energy from Biomass and Wastes XV*, D.L. Klass (Ed.), 25-29 March 1992, Washington, D.C., IGT, 1992, p. 1013.
- Encinar, J.M., Beltrán, F.J., Ramiro, A., González, J.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4176(1997).
- Eskamani, A., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 854.

- Euba, J., *Ing. Quím.*, **Marzo**, 117(1997).
- Evans, R.J., Milne, T.A., *Fundamental Pyrolysis Studies: Final Report 1 October 1980-30 December 1985*, SERI/PR-234-3026, Solar Energy Research Institute, Golden, CO, 1986.
- Evans, R.J., Milne, T.A., *Energy & Fuels*, **1**, 123(1987a).
- Evans, R.J., Milne, T.A., *Energy & Fuels*, **1**, 311(1987b).
- EVE, *Informe Anual*, (1987).
- Fairbridge, C., Ross, R.A., *Wood Sci. Technol.*, **12**, 169(1978).
- Faix, O., Meier, D., *Biomass*, **18**, 108(1989).
- Fan, L.S., Fan, L.T., Tojo, K., Walawender, W.P., *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 603(1978).
- Fan, L.T., Boateng, A.A., Walawender, W.P., *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 387(1992).
- Faulon, J.L., Hatcher, P.G., *Energy & Fuels*, **8**, 402(1994).
- Figueiredo, J.L., Valenzuela, C., Bernalte, A., Encinar, J.M., *Fuel*, **68**, 1012(1989).
- Fjellerup, J., Gjernes, E., Hansen, L.K., *Energy & Fuels*, **10**, 649(1996).
- Font, R., Marcilla, A., Verdú, E., Devesa, J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 491(1986).
- Font, R., Marcilla, A., Verdú, E., Devesa, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1846(1990).
- Font, R., Williams, P.T., *Thermochimica Acta*, **250**, 109(1995).
- Furimsky, E., *Fuel*, **Aug**, 494(1978).
- Furimsky, E., *AIChE J.*, **2**, 306(1979).
- Furimsky, E., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **3**, 421(1983a).
- Furimsky, E., *Appl. Catal.*, **6**, 159(1983b).
- Furimsky, E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, 31(1983c).
- Gagnon, J., Kaliaguine, S., *Ind. Eng. Chem Res.*, **27**, 1783(1988).

- García, A.N., Font, R., Marcilla, A., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **23**, 99(1992).
- Gardiner, D., *J. Chem. Soc., C*, 1473(1966).
- Gayubo, A.G., Benito, P.L., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **65**, 186(1996).
- Gergova, K., Petrov, N., Minkova, V., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **56**, 77(1993).
- Glasser, W.G., Glasser, H.R., *Pap. Puu*, **63**, 71(1981).
- Goheen, D.W., en *Lignins*, K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig (Eds.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 797.
- Goldstein, I.S., *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **28**, 259(1975).
- Goldstein, I.S., *J. Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **6**, 293(1976).
- Gorton, C.W., Kovac, R.J., Knight, J.A., Nygaard, T.I., *Biomass*, **21**, 1(1990).
- Goudriaan, F., Peferoen, D.G.R., *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2729(1990).
- Graham, R.G., Freel, B.A., Bergougnou, M.A., en *Biomass Thermal Processing*, E. Hogan, J. Robert, G. Grassi, A.V. Bridgwater (Eds.), CPL Press, Ottawa, Canada, 1990, p. 52.
- Grassi, G., *Int. J. Solar Energy*, **15**, 141(1994).
- Guanxing, C., Qizhunag, Y., Sjöstrom, K., Bjornbom, E., en *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater (Ed.), Blackie, 1994, p. 1197.
- Hajaligol, M.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 457(1982).
- Hanbaba, P.M., Juntgen, H., Peters, W., *Brenstoff. Chem.*, **49**, 368(1968).
- Heitz, M., Vincent, D., Chornet, E., Overend, R.P., Sastre, H., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 429.
- Hemati, M., El Ghezal, L., Laguerie, C., *Fluidization VI*, 709(1989).

- Herguido, J., Rodríguez-Trujillo, J.L., Corella, J., en *Proceedings of the 5th EC Conference on Biomass for Energy and Industry*, G. Grassi, G. Gosse, G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1990, p. 2793.
- Herguido, J., Corella, J., Artal, G., García-Bordeje, J.E., en *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th EC Conference, G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 792.
- Hoerning, J.M., Evans, M.A., Aerts, D.J., Ragland, K.W., *Energy & Fuels*, **10**, 299(1996).
- Hshieh, F.Y., Richards, G.N., *Combust. Flame*, **76**, 37(1989).
- IDAE, *Combustibles y su Combustión*, Ministerio de Industria y Energía, ISBN:84-500-9293-0 (1983).
- Ince, P.J., *Estimating Effective Heating Values of Wood or Barks Fuels at Various Moisture Contents*, US Dept. Agric., For. Serv., Gen. Tech. Rept. FPL 13, Madison, WI, U.S.A. (1977).
- Jegers, H.E., Klein, M.T., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 173(1985).
- Jirjis, R., Theander, O., *Scan. J. For. Res.*, **5**, 345(1990).
- Julien, S., Chornet, E., Tiwari, P.K., Overend, R.P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **19**, 81(1991).
- Kaeding, W.W., Butter, S.A., *U.S. Patent*, 3.911,041, 1975.
- Kannan, M.P., Richards, G.N., *Fuel*, **69**, 747(1990).
- Kansa, E.J., Perlee, H.E., Chaiken, R.F., *Combust. Flame*, **29**, 311(1977).
- Katikaneni, S.P.R., Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N., *Energy & Fuels*, **9**, 1065(1995).
- Khoe, G.K., *Ph. D. Thesis*, Delft University, The Netherlands, 1980.
- Khoe, G.K., Weve, D., *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 460(1983).
- Khoshnoodi, M., Weinberg, F.J., *Combust. Flame*, **33**, 11(1978).
- Kilzer, F.J., Broido, A., *Pyrodynamics*, **2**, 151(1965).

- Kmiec, A., *Chem. Eng. J.*, **10**, 219(1975).
- Kojima, E., Miao, Y., Yoshizaki, S., *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 8(1991).
- Koufopoulos, C. A., Papayannakos, N., Maschio, G., Lucchesi, A., *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 75(1989).
- Koufopoulos, C.A., Papayannakos, N., Maschio, G., Lucchesi, A., *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 907(1991).
- Krishnasmurthy, S., Panvelker, S., Shah, Y.T., *AIChE J.*, **6**, 994(1981).
- Krochta, J.M., Hudson, J.S., Tillin, S.J., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 399.
- Krzywanski, R.S., Epstein, N., Bowen, B.D., *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 858(1992).
- Kucharski, J., Kmiec, A., *Can. J. Chem. Eng.* **61**, 435(1983).
- Kucharski, J., Kmiec, A., *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1627(1989).
- Kumar, M., Gupta, R.C., *J. Mat. Sci.*, **30**, 544(1995).
- Kuo, J.C., Prater, C.D., Wise, J.J., *U.S. Patent*, 4,041,094 (1977).
- Kursad, D., Kilkis, B., *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 297(1983).
- Lanzetta, M., Di Blasi, C., Buonanno, F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 542(1997).
- Laurent, E., Grange, P., Delmon, B., en *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie, 1994, p. 1403.
- Leva, M., *Fluidization*, McGraw-Hill, New York, 1959.
- Liden, A.G., Berruti, F., Scott, D.S., *Chem. Eng. Commun.*, **65**, 207(1988).
- Lim, C.J., Mathur, K.B., *AIChE J.*, **22**, 674(1976).
- Lim, C.J., Mathur, K.B., en *Fluidization*, J.F. Davidson, D.L. Keairns (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 1978, p. 104.
- Lim, C.J., Barua, S.K., Epstein, N., Grace, J.R., Watkinson, A.P., en *Proc. Inst. Energy Symp. on Fluidized Combustion*, vol. 1, DISC/10/72, London, UK, 1984.

- Lim, C.J., Watkinson, A.P., Khoe, G.K., Low, S., Epstein, N., Grace, J.R., *Fuel*, **67**, 1217(1988).
- Liou, T.H., Chang, F.W., Lo, J.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 568(1997).
- Litt, R.D., Shirley, F.W., en *Proc. Int. Conference on Fluidized Bed Combustion: FBC - Technology Today*, American Soc. of Mechanical Engineers (ASME), New York, 1989, p. 1031.
- Llamosas, R., *Estudio de Propiedades Locales de los Spouted Beds y Aplicación en el Tratamiento de Serrín y Residuos Agroforestales*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1995.
- Madorsky, S.L., Hart, V.E., Straus, S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **56**, 343(1956).
- Madorsky, S.L., Hart, V.E., Straus, S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **60**, 343(1958).
- Maggi, R.E., Laurent, E., Delmon, B., en *Sixth European Biomass Conference*, G. Grassi, A. Colina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1991, p. 657.
- Maggi, R.E., Delmon, B., *Fuel*, **73**, 671(1994).
- Mathews, J.F., Tepylo, M.G., Eager, R.L., Pepper, J.M., *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 686(1985).
- Mathur, K.B., Gishler, P.E., *AIChE J.*, **1**, 157(1955a).
- Mathur, K.B., Gishler, P.E., *J. Appl. Chem. London*, **5**, 624(1955b).
- Mathur, K.B., Epstein, N., *Adv. Chem. Eng.*, **9**, 111(1974a).
- Mathur, K.B., Epstein, N., *Spouted Beds*, Academic Press, New York, 1974b.
- Mc Nab, G.S., *Brit. Chem. Eng. Tech.*, **17**, 532(1972).
- Medina, E., Cuevas, A., Hormigos, P., Biomass Galicia: A Report on the Progress of the Galicia Leben Project. *Proc. EEC Contractors Meeting*, Gent, October, 1991.
- Meier, D., Faix, O., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988a, p. 804.

- Meier, D., Faix, O., *J. Wood Chem. Technol.*, **8**, 523(1988b).
- Meier, D., Faix, O., en *Proceedings of the 5th EC Conference on Biomass for Energy and Industry*, G. Grassi, G. Gosse, G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1990, p. 2646.
- Meier, D., Rupp, en *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, A.V. Bridgwater, G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1991, p. 93.
- Meier, D., Berns, J., Faix, O., en *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater (Ed.), Blackie, London, 1994, p. 1016.
- Milne, T.A., Evans, R.J., Gratson, D., Nimlos, M.R., en *Energy from Biomass and Wastes XIV*, D.L. Klass (Ed.), Washington, D.C., IGT, 1990, p. 1991.
- Milne, T.A., Evans, R.J., Nagle, N., *Biomass*, **21**, 219(1990).
- Milosavljevic, I., Suuberg, E.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1081(1995).
- Miyunami, K., Fan, L.S., Fan, L.T., Walawender, W.P., *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 317(1977).
- Mok, W.S.L., Antal, M.J., Szabo, P., Varhegi, G., Zelei, B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1162(1992).
- Mudge, L.K., Baker, E.G., Brown, M.D., Wilcox, W.A., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 1141.
- Nayak, V.S., Choudhary, V.R., *Appl. Catal.*, **10**, 137(1984).
- Nitta, B.V., Morgan, M.J., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3459(1992).
- Novotny, M., Strand, J.W., Smith, S.L., Wiesler, D., Schwende, F.J., *Fuel*, **60**, 213(1981).
- Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 836(1985a).
- Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 844(1985b).

- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1784(1992).
- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Chem. Eng. J.*, **51**, 53(1993a).
- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1245(1993b).
- Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 993 (1994a).
- Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3267(1994b).
- Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Alvarez, S., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4033(1995).
- Olazar, M., San José, M.J., Aguado, R., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2716(1996a).
- Olazar, M., San José, M.J., Arandes, J.M., Bilbao, J., en *Mixed-Flow Hydrodynamics. Advances in Engineering. Fluid Mechanics Series*, N.P. Cheremisinoff (Ed.), Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1996b, p. 759.
- Olazar, M., San José, M.J., Alvarez, S., Morales, A., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4520(1998).
- Olazar, M., San José, M.J., Alvarez, S., Bilbao, J., *AIChE J.*, en preparación (1999a).
- Olazar, M., San José, M.J., Alvarez, S., Bilbao, J., *AIChE J.*, en preparación (1999b).
- Ortiz, L., Minguez, J.L., *Ingeniería Química*, **Abril**, 147(1995).
- Pakdel, H., Roy, C., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr.*, **32**, 203(1987a).
- Pakdel, H., Roy, C., *Biomass*, **13**, 155(1987b).
- Pakdel, H., Conture, G., Roy, C., *Tappi J.*, **77**, 205(1994).
- Pakdel, H., Amen-chen, C., Roy, C., *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 121(1997).
- Parkinson, G., Fouhy, K., *Chem. Eng.*, **Marzo**, 37(1996).

- Passos, M.L., Mujumdar, A.S., Raghavan, V.G.S., en *Advances in Drying*, Hemisphere Publishing Corp., 1987, p. 359.
- Pearl, I.A., *The Chemistry of Lignin*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- Peñas, F.J., *Contribución al Modelado del Flujo en Spouted Beds Cónicos. Aplicación al Tratamiento de Mezclas y Estudio de la Segregación*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1993.
- Piskorz, J., Scott, D.S., Radlein, D., Czernik, S., en *Biomass Thermal Processing*, E. Hogan, J. Robert, G. Grassi, A.V. Bridgwater (Eds.), CPL Scientific Press, 1992, p. 64.
- Prasad, Y.S., Bakhshi, N.N., *Appl. Catal.*, **18**, 71(1984).
- Prasad, Y.S., Bakhshi, N.N., Mathews, J.F., Eager, R.L., *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 278(1986a).
- Prasad, Y.S., Yaoliang, H., Bakhshi, N.N., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 251(1986b).
- Prasad, B.V.R.K., Kuester, J.L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 304(1988).
- Puig, R., *Aprovechamiento de Residuos Forestales*, Seminario sobre Recuperación de los Residuos, Soria, 1980.
- Pyle, D.L., Zaror, C.A., *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 147(1984).
- Pyne, Editorial, **1**, 1(197).
- Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D.S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **12**, 51(1987).
- Reed, T., Bryant, B., *Densified Biomass: A New Form of Solid Fuel*, Seri 35, Golden, CO, 1978.
- Renaud, M., Grandmaison, J.L., Roy, Ch., Kaliaguine, S., *ACS Div. Fuel Chem.*, **32**, 276(1988).
- Reynolds, J.G., Burnham, A.K., *Energy & Fuels*, **11**, 88(1997).
- Richards, G.N., Zheng, G., *Energy & Fuels*, **9**, 136(1995).
- Richardson, J.F., Zaki, W.N., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **32**, 35(1954).

- Roberts, A.F., *Combust. Flame*, **14**, 261(1970).
- Rooney, N.M., Harrison, D., *Powder Technol.*, **9**, 227(1974).
- Roy, C., Lemieux, R. Caumia, B. Blanchette, D., en *Pyrolysis Oils from Biomass. Producing, Analyzing and Upgrading*, ACS Symp. Series 376, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1988, Cap. 3, p. 17.
- Roy, C., Pakdel, H., Zhang, H.G., Elliott, D.C., *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 98(1994).
- Rüdiger, H., Kicherer, A., Greul, U., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., *Energy & Fuels*, **10**, 789(1996).
- Samolada, M.C., Vasalos, I.A., *Fuel*, **70**, 883(1991).
- Sánchez del Campo, A.E., *Modelado Cinético de la Transformación de Metanol a Olefinas Ligeras sobre el Catalizador SAPO-34*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1997.
- San José, M.J., *Regímenes de Operación en Spouted Beds Cónicos. Condiciones de Estabilidad y Fluidodinámica*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1991.
- San José, M.J., Olazar, M., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Chem. Eng. J.*, **51**, 45(1993).
- San José, M.J., Olazar, M., Peñas, F.J., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1838 (1994).
- San José, M.J., Peñas, F.J., Olazar, M.O., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 2161(1995).
- San Jose, M.J., Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., *Chem. Eng. J.*, **62**, 113(1996).
- San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2553(1998).
- Sano, T., Yamashita, N., Iwami, Y., Takeda, K., Kawakami, Y., *Zeolites*, **16**, 258(1996).
- Scott, D.S., Piskorz, J., *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 666(1982a).
- Scott, D.S., Piskorz, J., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **21**, 319(1982b).

- Scott, D.S., Piskorz, J., en *Proc. Symp. on Energy from Biomass and Wastes VII*, Inst. Gas. Tech., Chicago, 1983, p. 1123.
- Scott, D., Piskorz, J., *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 404(1984a).
- Scott, D.S., Piskorz, J., en *The Fifth Canadian Bioenergy R&D Seminar*, S. Hasnain (Ed.), Elsevier, New York, 1984b, p. 407.
- Scott, D.S., Piskorz, J., Radlein, D., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 581(1985).
- Scott, D.S., Piskorz, J., Bergougnou, M.A., Graham, R., Overend, R.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 8(1988).
- Shafizadeh, F., McGinnis, G.D., *Carbohydr. Res.*, **16**, 273(1971).
- Shafizadeh, F., *Appl. Polym. Symp.*, **28**, 153(1975).
- Shafizadeh, F., Chin, P.P.S., *ACS Symp. Ser.*, **43**, 57(1977).
- Shafizadeh, F., *AIChE Symp. Ser.*, **74**, 76(1978).
- Shafizadeh, F., Cochran, T.G., Sakai, Y., *AIChE Symp. Ser.*, **75**, 24(1979).
- Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., *Biores. Technol.*, **35**, 57(1991a).
- Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., *Fuel Processing Technol.*, **27**, 113(1991b).
- Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 383(1993a).
- Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., *Energy & Fuels*, **7**, 306(1993b).
- Sheu, Y.H.E., Anthony, R.G., Soltes, E.J., *Fuel Proc. Technol.*, **19**, 31(1988).
- Simmons, G.M., Gentry, M., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **10**, 129(1986a).
- Simmons, G.M., Gentry, M., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **10**, 117(1986b).
- Sjöstrom, K., Taralas, G., Linanki, L., en *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 1974.
- Slocum, D.H., McGinnes, E.A., Beall, F.C., *Wood Sci.*, **11**, 42(1982).

- Snape, C.E., Putun, E., Lafferty, C.J., Donald, F.J., Ekinci, E., en *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater (Ed.), Blackie, 1994, p. 1047.
- Soltes, E.J., Elder, T.J., en *Organic Chemicals from Biomass*, I.S. Goldstein (Ed.), CRC Press, Boca Ratón, FL, 1980, p. 63.
- Soltes, E.J., en *Proc. 9th Cellulose Conference*, Wiley, New York, 1983, p. 775.
- Soltes, E.J., Lin, S.C.K., en *Progress in Biomass Conversion*, D.A. Tillman, E.C. Jahn (Eds.), Academic Press, New York, 1983, **4**, p. 79.
- Soltes, E.J., Lin, S.C.K., Sheu, Y.H.E., *ACS, Div. Fuel Chem.*, **32**, 229(1987).
- Standish, N., Tanjung, A.F.A., *Fuel*, **67**, 666(1988).
- Stiles, H.N., Kandiyoti, R., *Fuel*, **68**, 275(1989).
- Stradal, J.A., *US Patent*, 5,393,542, 1995.
- Suzuki, T., Hiroshi, N., Yamada, T., Homma, T., *Mokuzai Gak.*, **38**, 321(1992).
- Taralas, G., Sjöstrom, K., Bjornbom, E., en *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater (Ed.), Blackie, 1994, p. 233.
- Ternan, M., Brown, J.R., *Fuel*, **61**, 1110(1982).
- Turner, F., Mann, U., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 482(1981).
- Tran, D.Q., Rai, Ch., *Fuel*, **57**, 293(1978).
- Uemaki, O., Mathur, K.B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 504(1976).
- Vanasse, C., Chornet, E., Lemonnier, J.P., Heitz, M., en *Proceedings of the 6th Canadian Bioenergy R. Seminar*, Z.Z. Stiasny (Ed.), Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 457.
- Varhegyi, G., Szabo, P., Mok, W.S.L., Antal, M.J., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **26**, 159(1993).
- Vassilatos, V., Brage, C., Taralas, G., Sjöstrom, K., en *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th EC Conference, G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier, Asterdam. 1992, p. 762.

- Villiermaux, J., Antoine, B., Lede, J., Soullignac, F., *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 151(1986).
- Wagenaar, B.M., Prins, W., Van Swaaij, W.P.M., *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 5109(1994).
- Weisz, P.B., Haag, W.O., Rodewald, P.G., *Science*, **206**, 57(1979).
- Winter, R.M., Clough, J., Overmoe, B.J., Pershing, D.W., *Tappi J.*, **April**, 139(1989).
- Witczak, Z.J., *Levoglucosenones and Levoglucosans, Chemistry and Applications*, ATL Press, Mount Prospect, 1994.
- Yanes, C., *Ing. Quím.*, **Junio**, 91(1985).
- Yarlagadda, P.S., Yaollang, H., Bakhshi, N.N., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 251(1986).
- Zabala, G., *Polimerización catalítica en spouted bed cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1997.
- Zabrodsky, S.S., *Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds.*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1966.
- Zak, C., Natcher, P.B., en *Symposium Papers -Energy from Biomass and Wastes X*, Inst. of Gas Technology, Chicago, IL, 1987, p. 643.
- Zhao, J., Lim, C.J., Grace, J.R., *Chem. Eng. Res. Des.*, **65**, 426(1987a).
- Zhao, J., Lim, C.J., Grace, J.R., *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 2875(1987b).

10. APENDICES

APENDICE A

**PROGRAMA FORTRAN PARA LA RESOLUCION DEL
BALANCE DE CALOR**

```

C*****
C
C          RESOLUCION DEL BALANCE DE CALOR
C                v 3.0
C
C*****

```

```

PROGRAM          RAZ004
REAL*4           T1,T2,QAIRE(1000),H,QSERRIN(1000),RESTO1,
*               RESTO2,RESTO3,X1,X2,X3
INTEGER*2        RESP,CICLO,LINE
CHARACTER*14     DATOS,RESULT
10 FORMAT        (A14)
11 FORMAT        (2I10)
12 FORMAT        (2F10.1)
13 FORMAT        (F10.1)
14 FORMAT        (F10.9)
15 FORMAT        (F8.1,'°C ',F10.8,' M3/SG ',F15.7,' KG/SG')
16 FORMAT        (F14.7,'KG/SG ',F10.8,' M3/SG ',F10.1,'°C')
19 FORMAT        (' SERRIN ',F15.7,' KG/SG   N° CICLO ',I10,
* ' RESTO ',F10.5)
20 FORMAT        (' TEMP ',F10.2,' βC   Nβ CICLO ',I10,' RESTO
* ',F10.5)

```

```

C *****INTRODUCCION DE VALORES INICIALES

```

```

PRINT*,        'INTRODUZCA EL FICHERO DE ENTRADA (A14)'
READ (5,10)  DATOS
PRINT*,        'INTRODUZCA EL FICHERO DE SALIDA (A14)'
READ (5,10)  RESULT
OPEN (7,FILE=DATOS)
OPEN (9,FILE=RESULT)
READ (7,12)  H,T1
READ (7,11)  RESP,LINE
IF (RESP.EQ.1) THEN
    GOTO 40
    ELSE IF (RESP.EQ.2) THEN
GOTO 50
ENDIF

```

C *****CALCULO DEL MINIMO SERRIN

40 READ (7,13) T2

DO 48 I=1,LINE

READ (7,14) QAIRE(I)

X1=0.0000001

CICLO=0

$$\begin{aligned} \text{RESTO1} = & ((1.373 * X1 * ((1.0181 * T1) + (0.000017 * T1 ** 2))) + (X1 * 2.1 * T1) + \\ & * (19850 * X1)) - ((0.9 * \text{QAIRE}(I) * ((0.9711 * (T2 - T1)) + (0.00008 * (T2 ** 2 - \\ & * T1 ** 2)))) + (((0.275 * \text{QAIRE}(I)) - (1.373 * X1)) * ((1.081 * (T2 - T1)) + \\ & * (0.000017 * (T2 ** 2 - T1 ** 2)) + (24541.78 * ((1/T2) - (1/T1)))))) + \\ & * ((X1 * H / (100 - H)) * (4.184 * (100 - T1))) + (((X1 * H / (100 - H)) + (0.54 * X1)) * \\ & * (2260 + (1.91 * (T2 - 100)) + (0.0000174 * (T2 ** 2 - 100 ** 2)) + (0.0000001 * \\ & * (T2 ** 3 - 100 ** 3)))) + (0.54 * X1 * 4.184 * 100) + (1.83 * X1 * ((0.983 * T2) + \\ & * (0.00013 * T2 ** 2))) + ((6.672E-4 * (T2 - T1)) + (4.725E-7 * (T2 ** 2 - T1 ** 2))) \end{aligned}$$

X2=0.00000011

$$\begin{aligned} \text{RESTO2} = & ((1.373 * X2 * ((1.0181 * T1) + (0.000017 * T1 ** 2))) + (X2 * 2.1 * T1) + \\ & * (19850 * X2)) - ((0.9 * \text{QAIRE}(I) * ((0.9711 * (T2 - T1)) + (0.00008 * (T2 ** 2 - \\ & * T1 ** 2)))) + (((0.275 * \text{QAIRE}(I)) - (1.373 * X2)) * ((1.081 * (T2 - T1)) + \\ & * (0.000017 * (T2 ** 2 - T1 ** 2)) + (24541.78 * ((1/T2) - (1/T1)))))) + \\ & * ((X2 * H / (100 - H)) * (4.184 * (100 - T1))) + (((X2 * H / (100 - H)) + (0.54 * X2)) * \\ & * (2260 + (1.91 * (T2 - 100)) + (0.0000174 * (T2 ** 2 - 100 ** 2)) + (0.0000001 * \\ & * (T2 ** 3 - 100 ** 3)))) + (0.54 * X2 * 4.184 * 100) + (1.83 * X2 * ((0.983 * T2) + \\ & * (0.00013 * T2 ** 2))) + ((6.672E-4 * (T2 - T1)) + (4.725E-7 * (T2 ** 2 - T1 ** 2))) \end{aligned}$$

45 X3=((X1*RESTO2)-(X2*RESTO1))/(X1-X2-RESTO1+RESTO2)

$$\begin{aligned} \text{RESTO3} = & ((1.373 * X3 * ((1.0181 * T1) + (0.000017 * T1 ** 2))) + (X3 * 2.1 * T1) + \\ & * (19850 * X3)) - ((0.9 * \text{QAIRE}(I) * ((0.9711 * (T2 - T1)) + (0.00008 * (T2 ** 2 - \\ & * T1 ** 2)))) + (((0.275 * \text{QAIRE}(I)) - (1.373 * X3)) * ((1.081 * (T2 - T1)) + \\ & * (0.000017 * (T2 ** 2 - T1 ** 2)) + (24541.78 * ((1/T2) - (1/T1)))))) + \\ & * ((X1 * H / (100 - H)) * (4.184 * (100 - T1))) + (((X1 * H / (100 - H)) + (0.54 * X3)) * \\ & * (2260 + (1.91 * (T2 - 100)) + (0.0000174 * (T2 ** 2 - 100 ** 2)) + (0.0000001 * \\ & * (T2 ** 3 - 100 ** 3)))) + (0.54 * X3 * 4.184 * 100) + (1.83 * X3 * ((0.983 * T2) + \\ & * (0.00013 * T2 ** 2))) + ((6.672E-4 * (T2 - T1)) + (4.725E-7 * (T2 ** 2 - T1 ** 2))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RESTO1} = & ((1.373 * X1 * ((1.0181 * T1) + (0.000017 * T1 ** 2))) + (X1 * 2.1 * T1) + \\ & * (19850 * X1)) - ((0.9 * \text{QAIRE}(I) * ((0.9711 * (T2 - T1)) + (0.00008 * (T2 ** 2 - \\ & * T1 ** 2)))) + (((0.275 * \text{QAIRE}(I)) - (1.373 * X1)) * ((1.081 * (T2 - T1)) + \\ & * (0.000017 * (T2 ** 2 - T1 ** 2)) + (24541.78 * ((1/T2) - (1/T1)))))) + \\ & * ((X1 * H / (100 - H)) * (4.184 * (100 - T1))) + (((X1 * H / (100 - H)) + (0.54 * X1)) * \\ & * (2260 + (1.91 * (T2 - 100)) + (0.0000174 * (T2 ** 2 - 100 ** 2)) + (0.0000001 * \\ & * (T2 ** 3 - 100 ** 3)))) + (0.54 * X1 * 4.184 * 100) + (1.83 * X1 * ((0.983 * T2) + \end{aligned}$$

```

*(0.00013*T2**2)))+(6.672E-4*(T2-T1))+(4.725E-7*(T2**2-T1**2))))
RESTO2=((1.373*X2*((1.0181*T1)+(0.000017*T1**2)))+(X2*2.1*T1)+
*(19850*X2))-((0.9*QAIRE(I))*((0.9711*(T2-T1))+(0.00008*(T2**2-
*T1**2))))+(((0.275*QAIRE(I))-(1.373*X2))*((1.081*(T2-T1))+
*(0.000017*(T2**2-T1**2)))+(24541.78*((1/T2)-(1/T1)))))+
*((X2*H/(100-H))*(4.184*(100-T1)))+((X2*H/(100-H))+(0.54*X2))*
*(2260+(1.91*(T2-100))+(0.0000174*(T2**2-100**2))+(0.0000001*
*(T2**3-100**3)))+(0.54*X2*4.184*100)+(1.83*X2*((0.983*T2)+
*(0.00013*T2**2)))+(6.672E-4*(T2-T1))+(4.725E-7*(T2**2-T1**2))))

```

```

IF (RESTO3.GT.0) THEN
  X1=X2
  X2=X3
  RESTO1=RESTO2
  RESTO2=RESTO3
  CICLO=CICLO+1
  WRITE (*,19) X3,CICLO,RESTO3
  GOTO 45
ELSE IF (RESTO3.LE.0) THEN
  PRINT*, ' '
  PRINT*, 'SU RESULTADO HA SIDO OBTENIDO'
  PRINT*, ' '
  QSERRIN(I)=X3*100/(100-H)
  WRITE (9,15) T2,QAIRE(I),QSERRIN(I)
  ENDIF
48 CONTINUE
GOTO 60

```

C *****CALCULO DEL SERRIN ESTEQUIOMÉTRICO

```

50 DO 58 I=1,LINE
  READ (7,14) QAIRE(I)
  X1=0.200243*QAIRE(I)
  QSERRIN(I)=X1*100/(100-H)
  WRITE (9,16) QSERRIN(I),QAIRE(I)

58 CONTINUE
GOTO 60

```

C*****FIN DEL PROGRAMA

```

60 END

```

APENDICE B

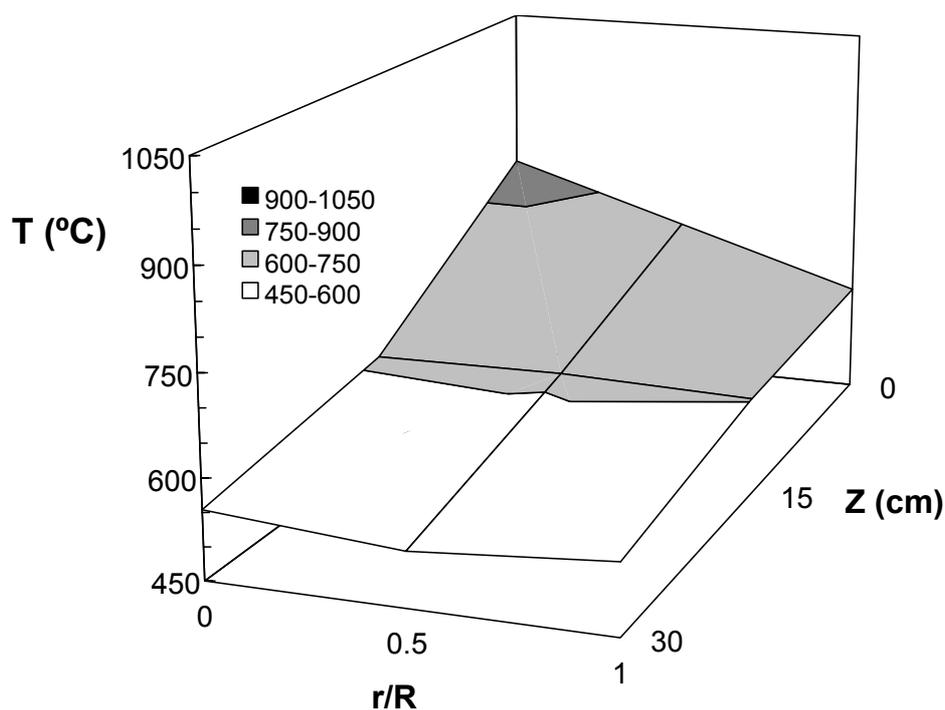


Figura B.1. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

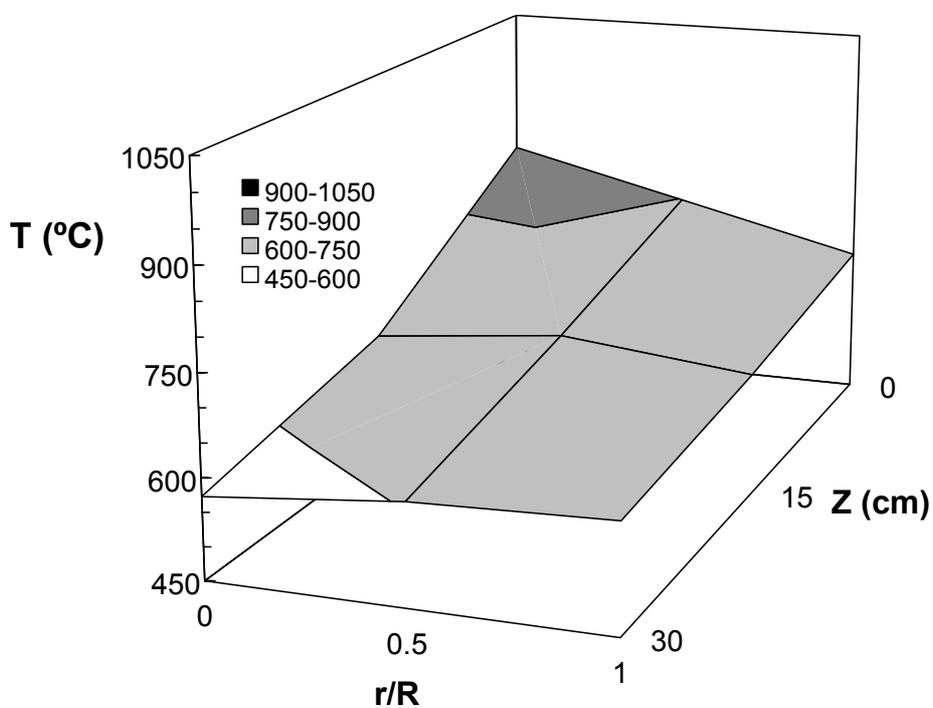


Figura B.2. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.7 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

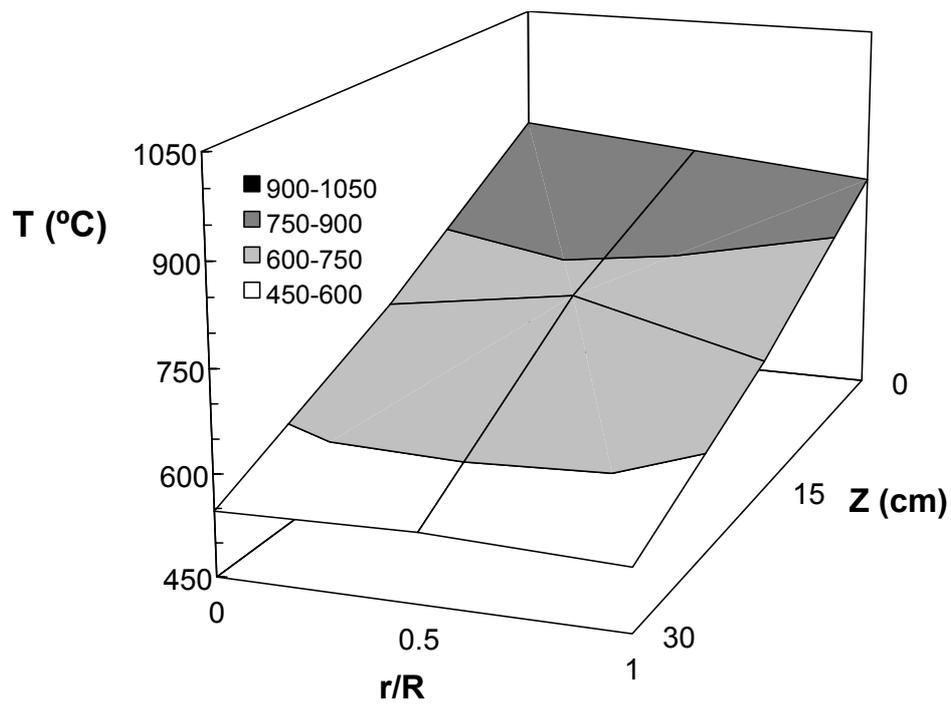


Figura B.3. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.3 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

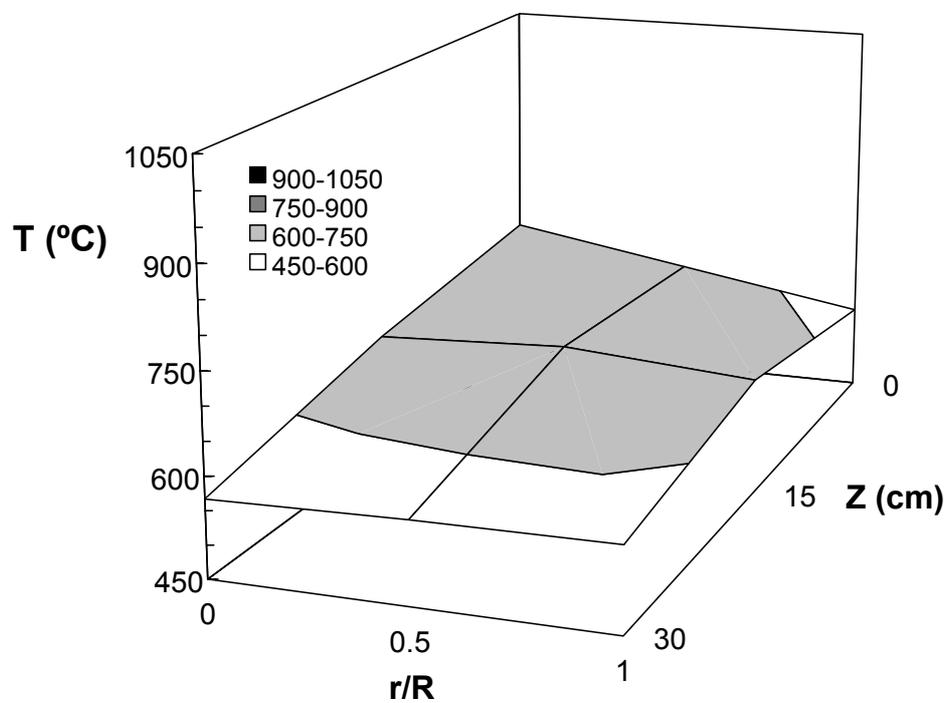


Figura B.4. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.1 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

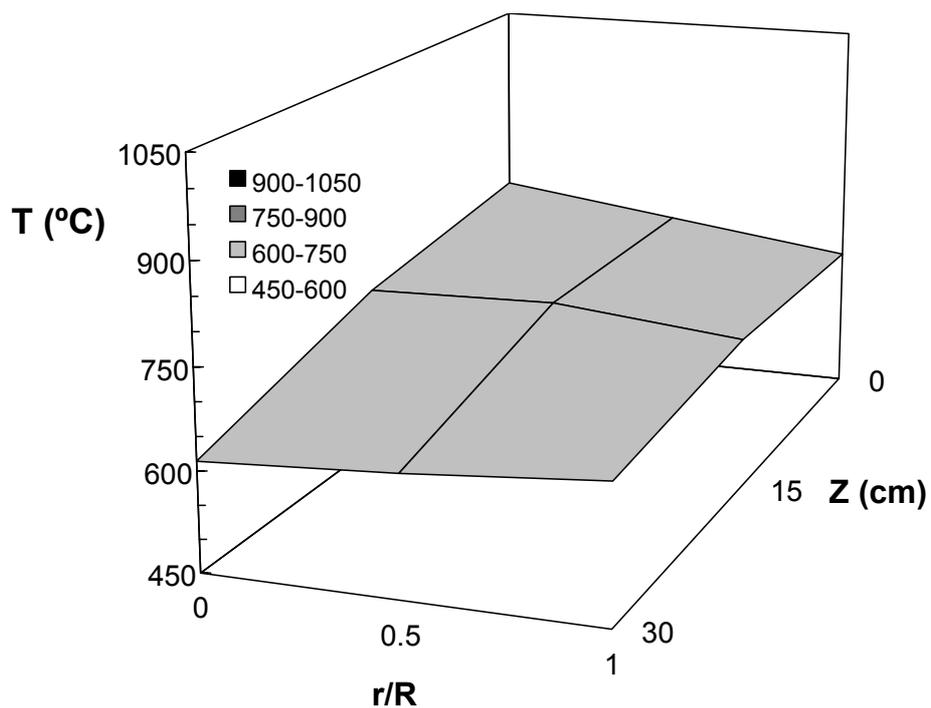


Figura B.5. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.5 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

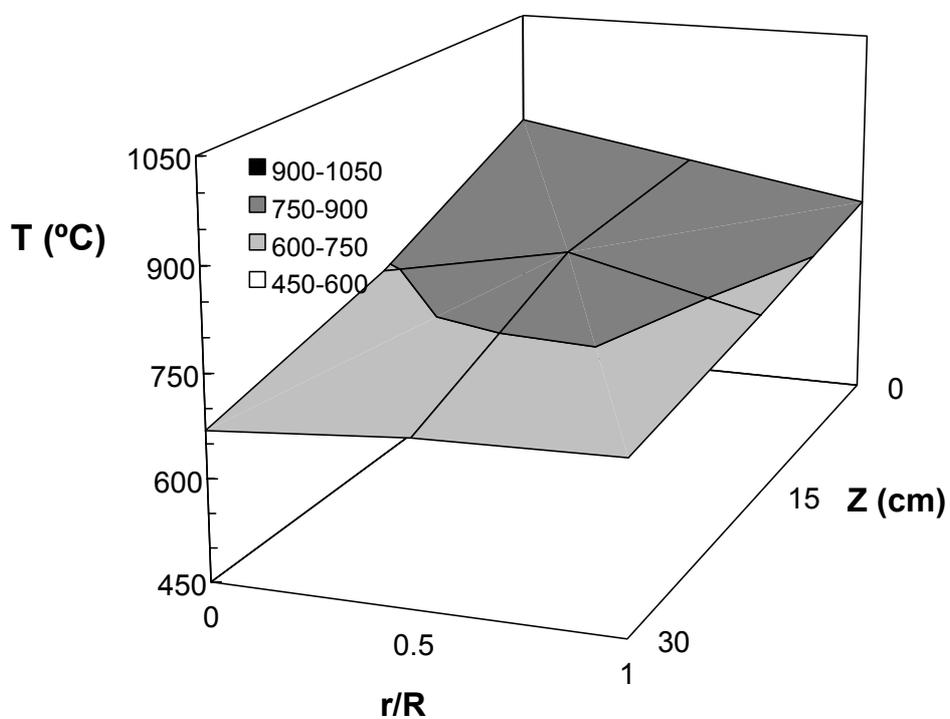


Figura B.6. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 3.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

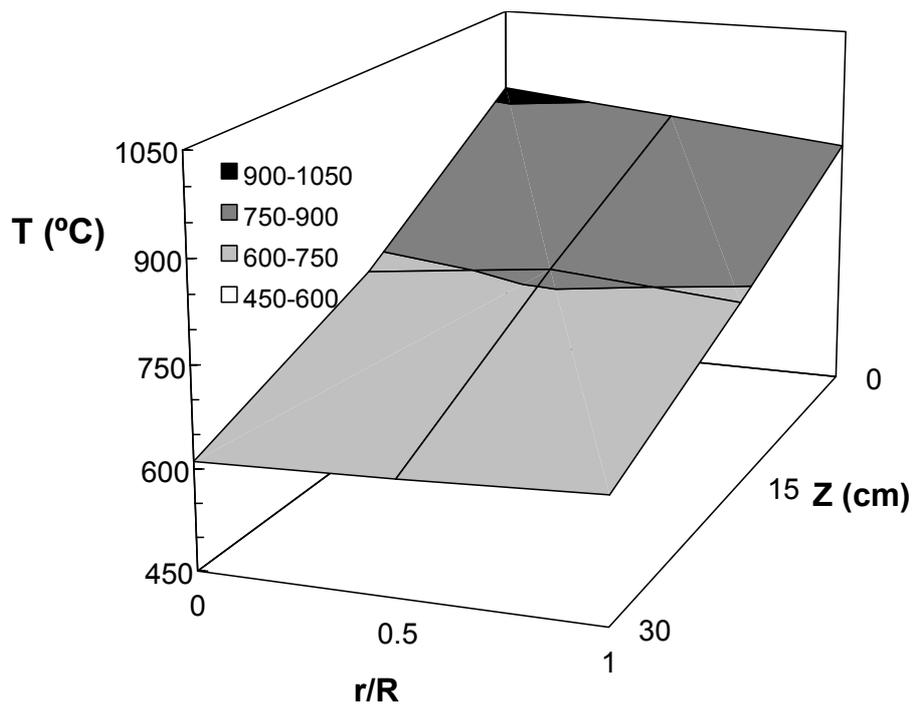


Figura B.7. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

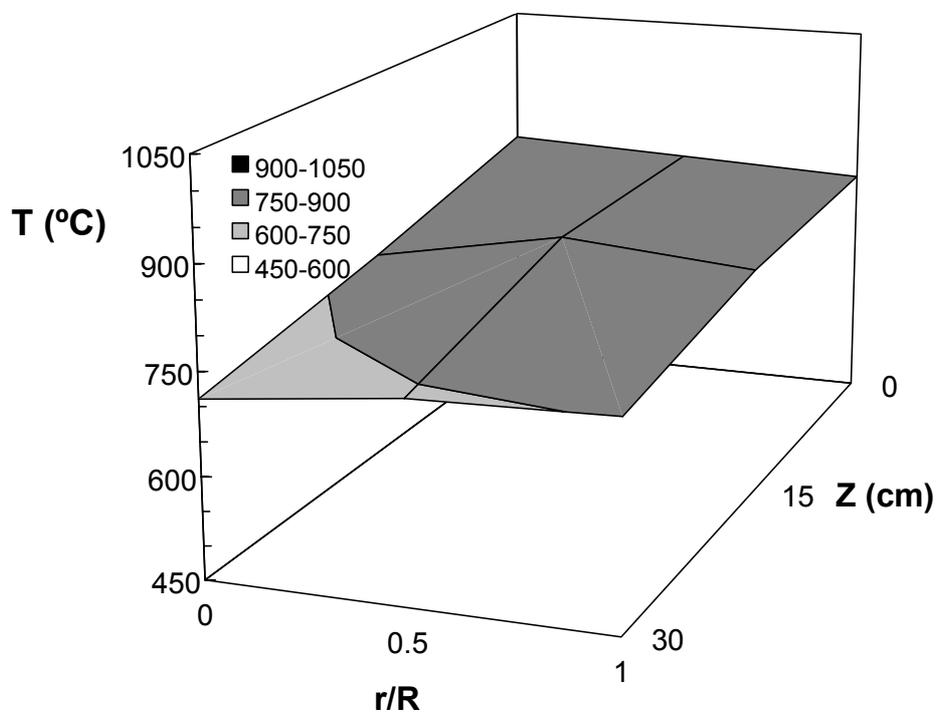


Figura B.8. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 3.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

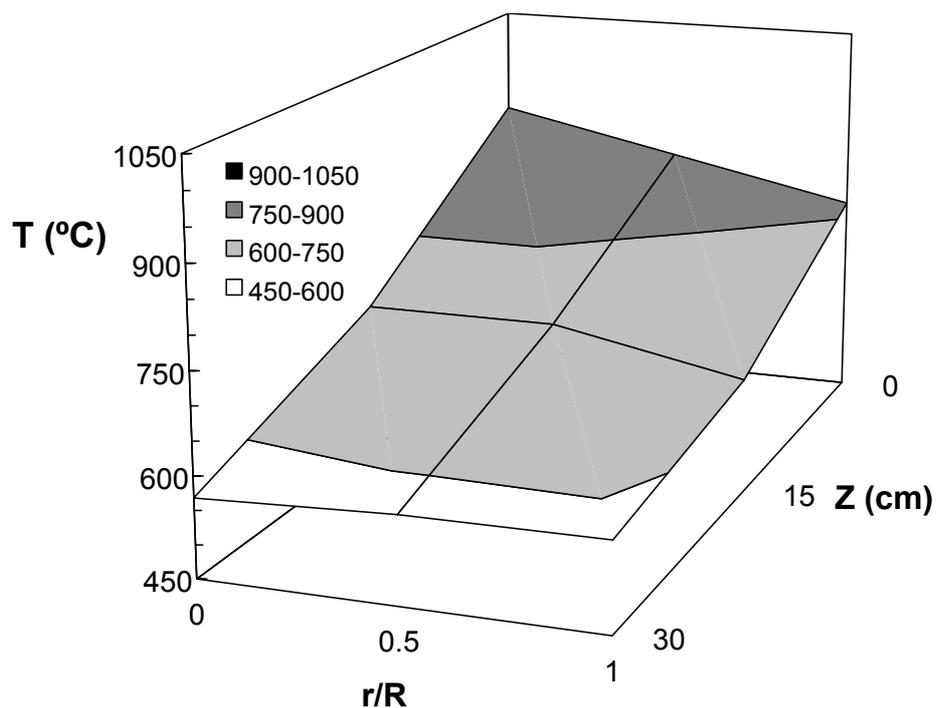


Figura B.9. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 3.5 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

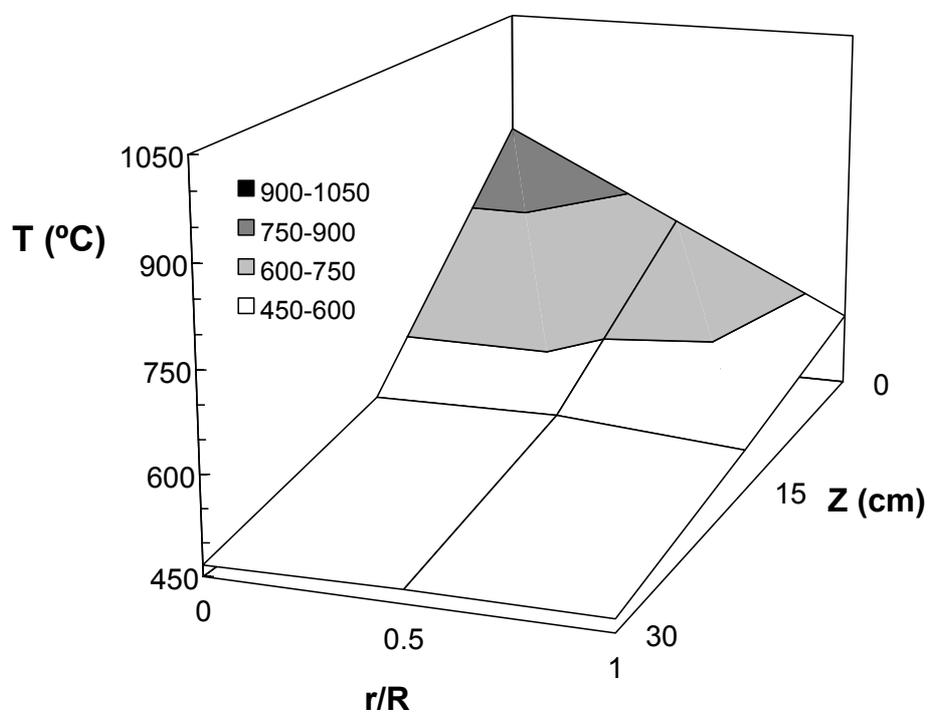


Figura B.10. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.0 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

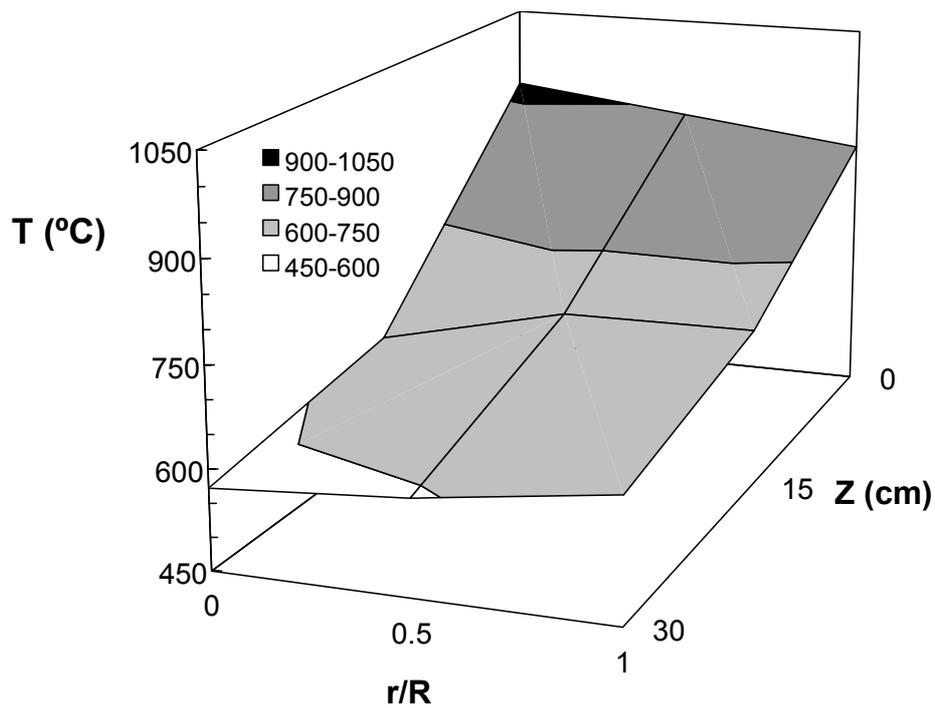


Figura B.11. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.8 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

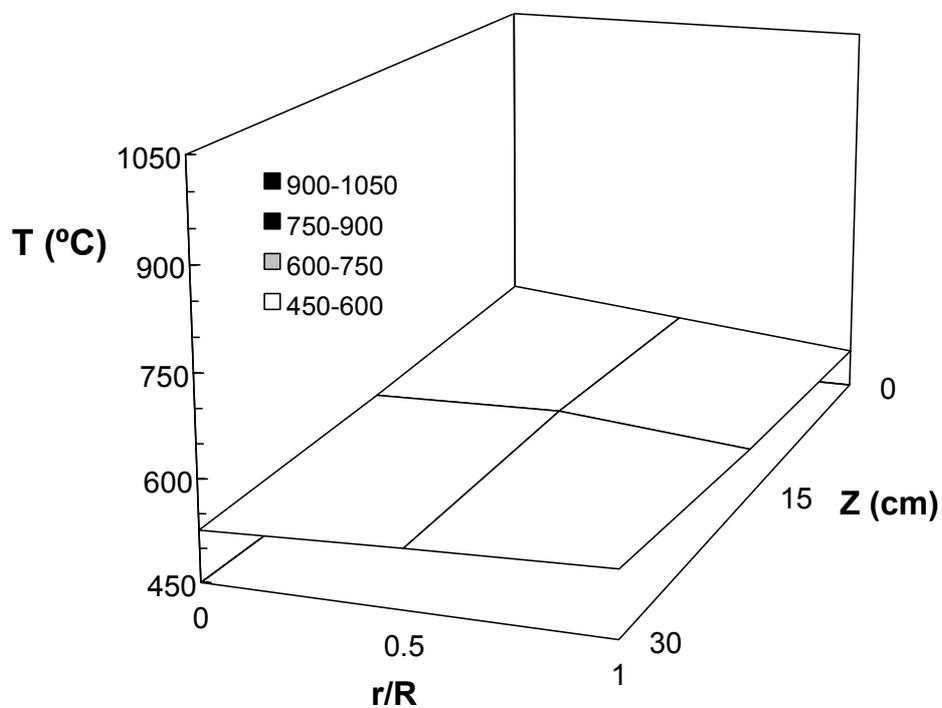


Figura B.12. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.1 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

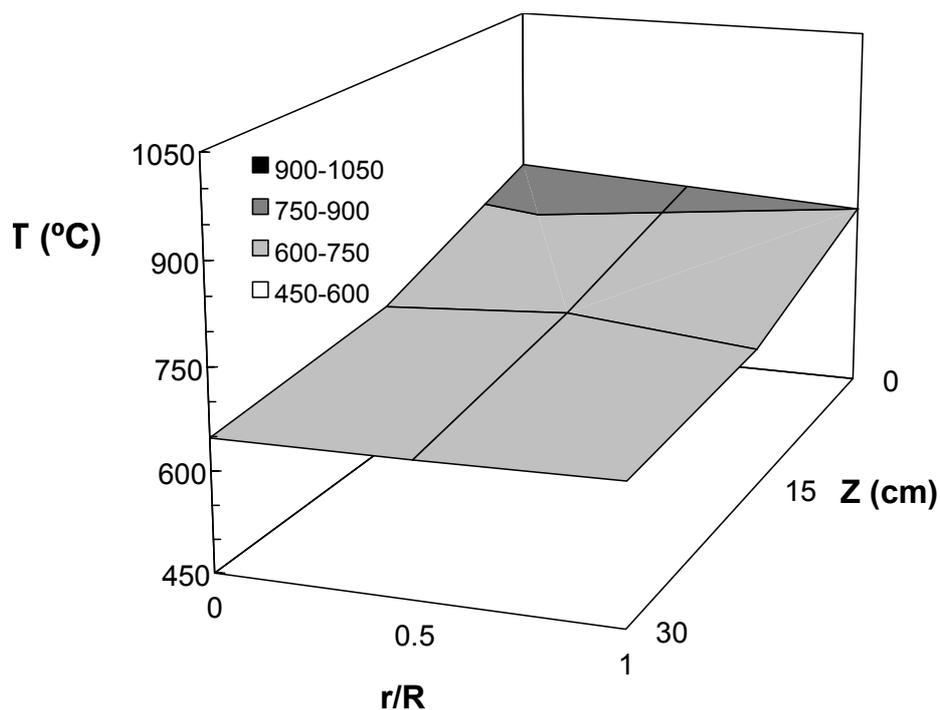


Figura B.13. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.3 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

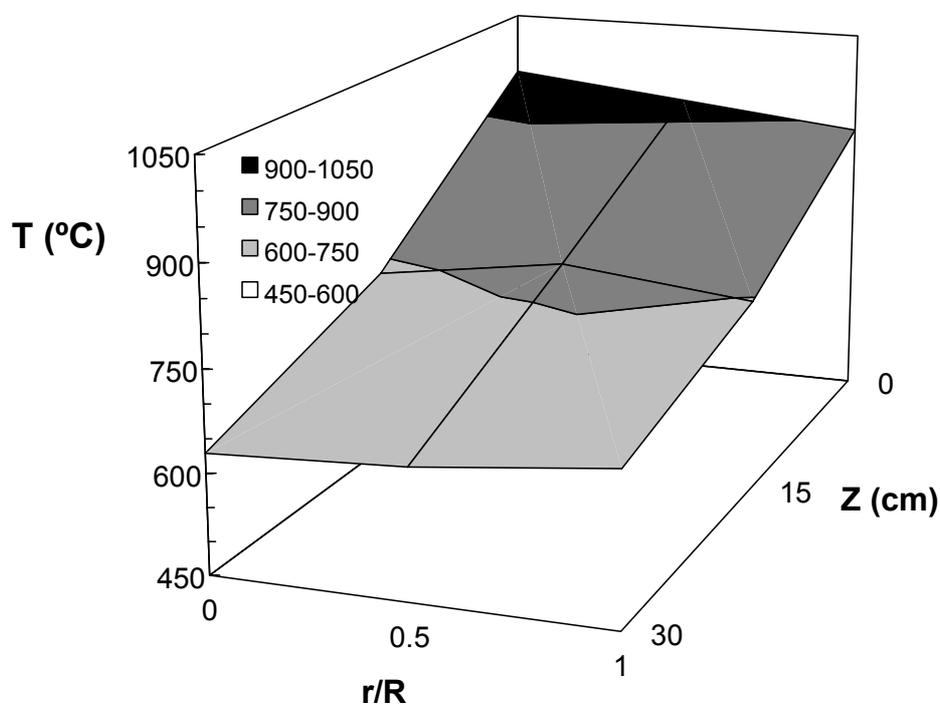


Figura B.14. Distribución de la temperatura en el interior del combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.8 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

APENDICE C

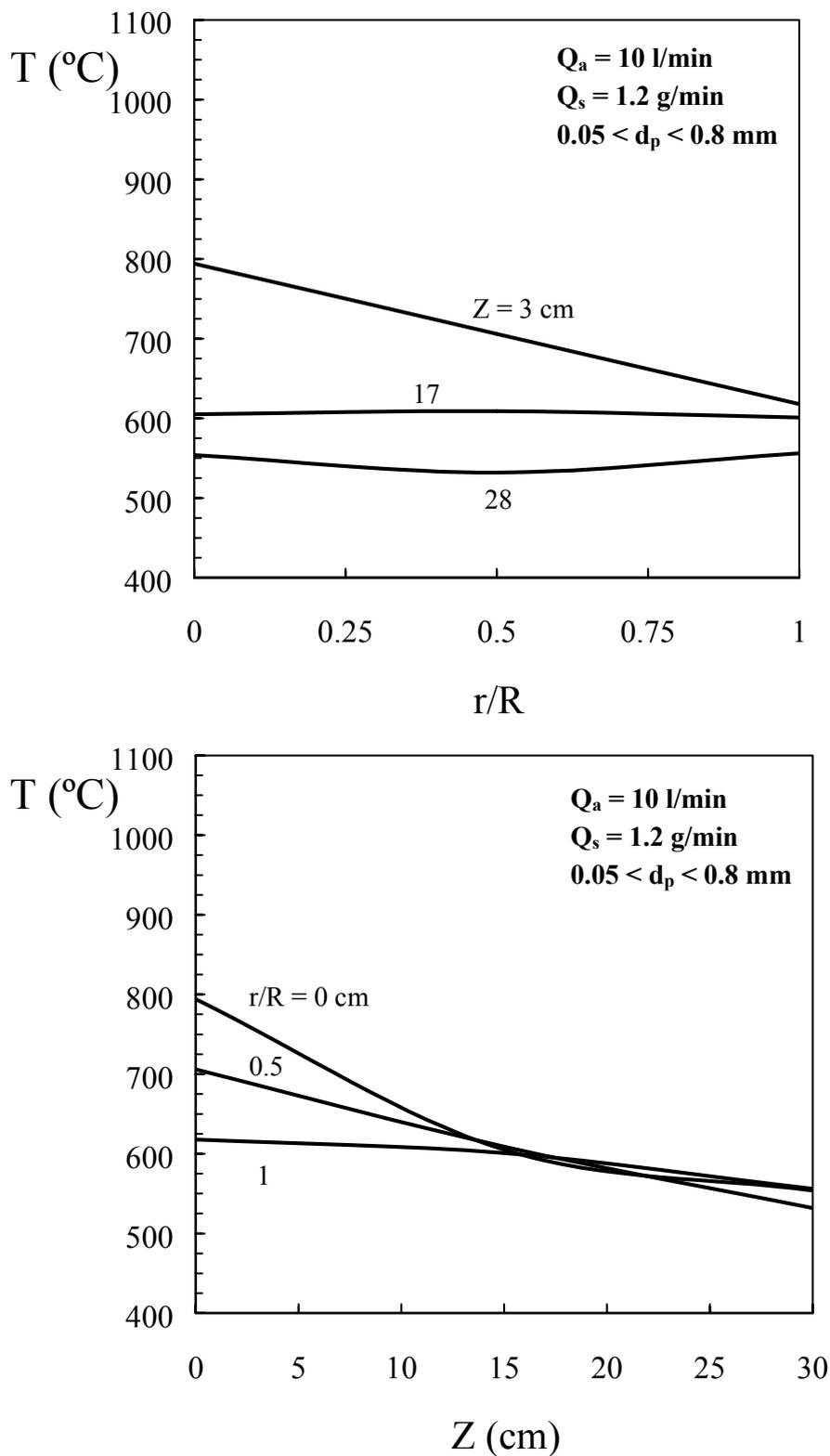


Figura C.1. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

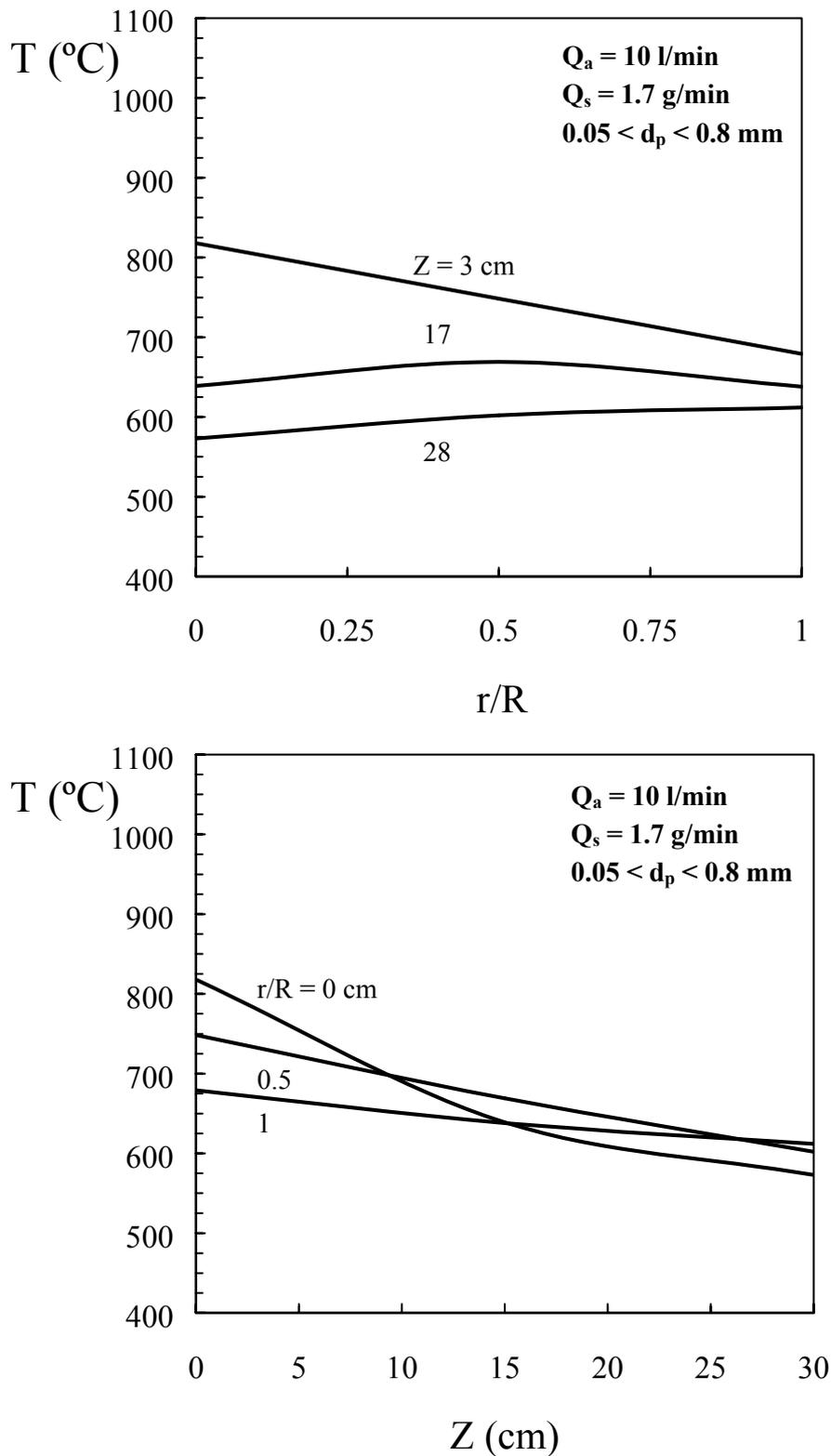


Figura C.2. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.7 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

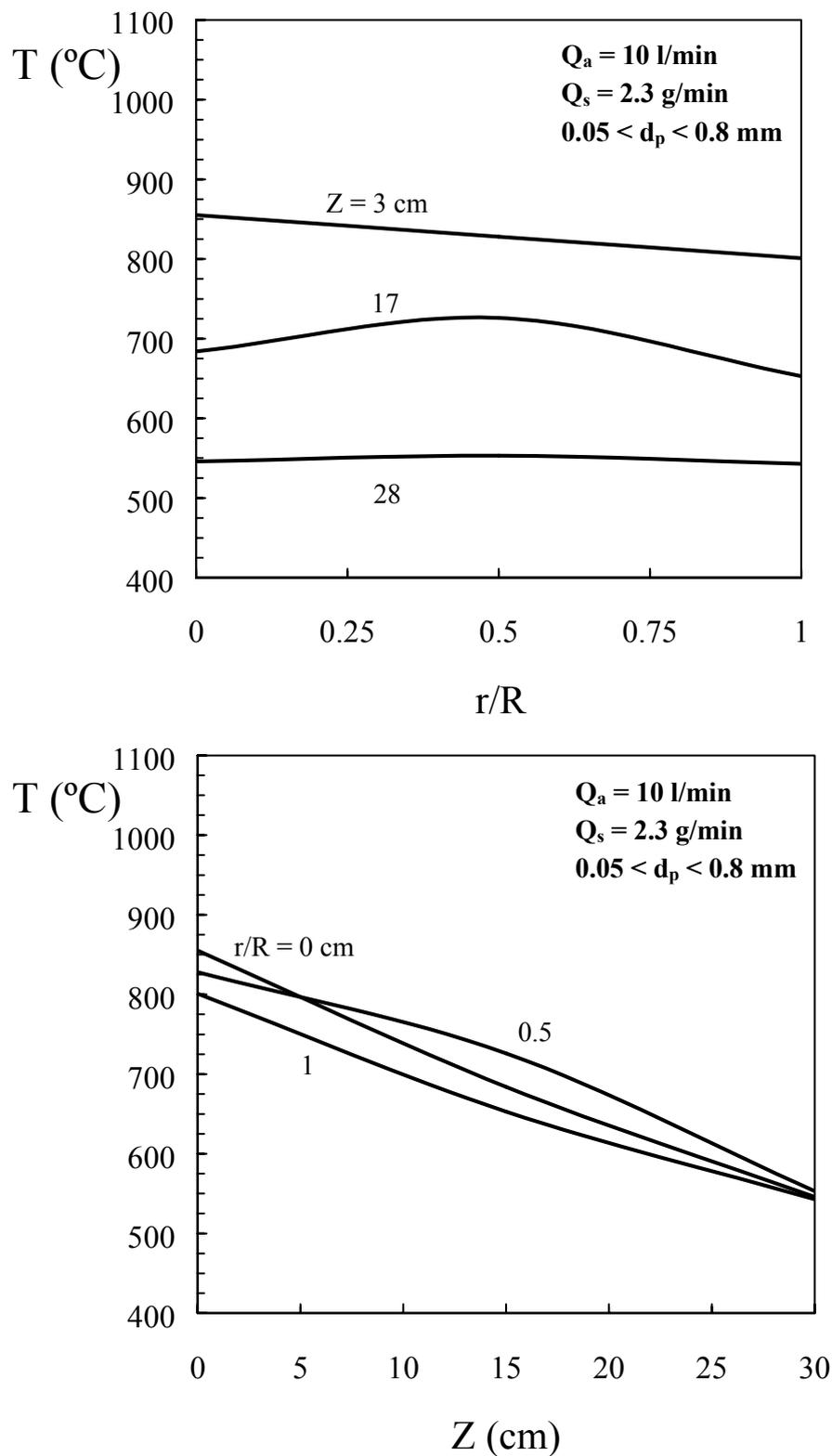


Figura C.3. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.3 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

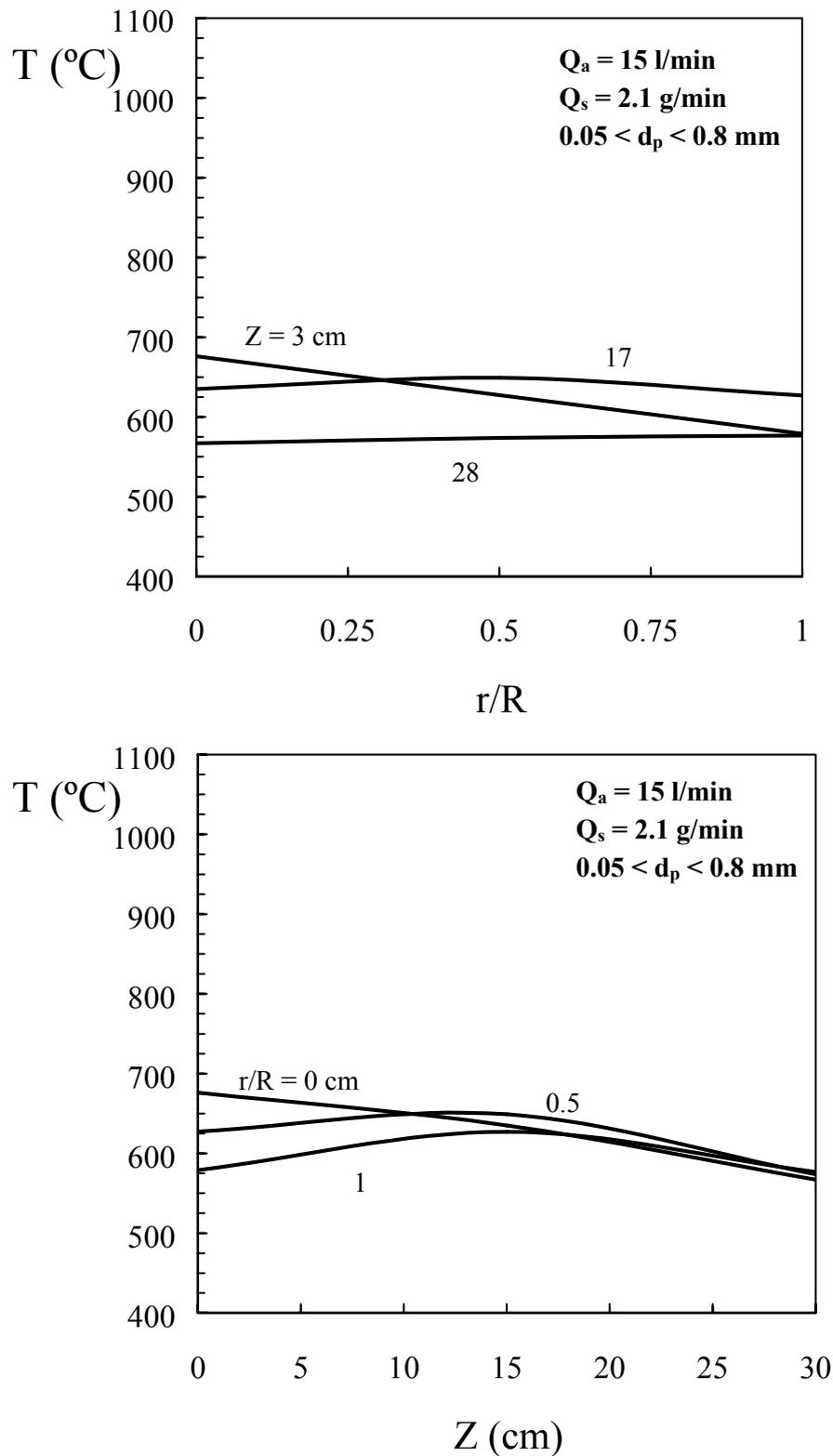


Figura C.4. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.1 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

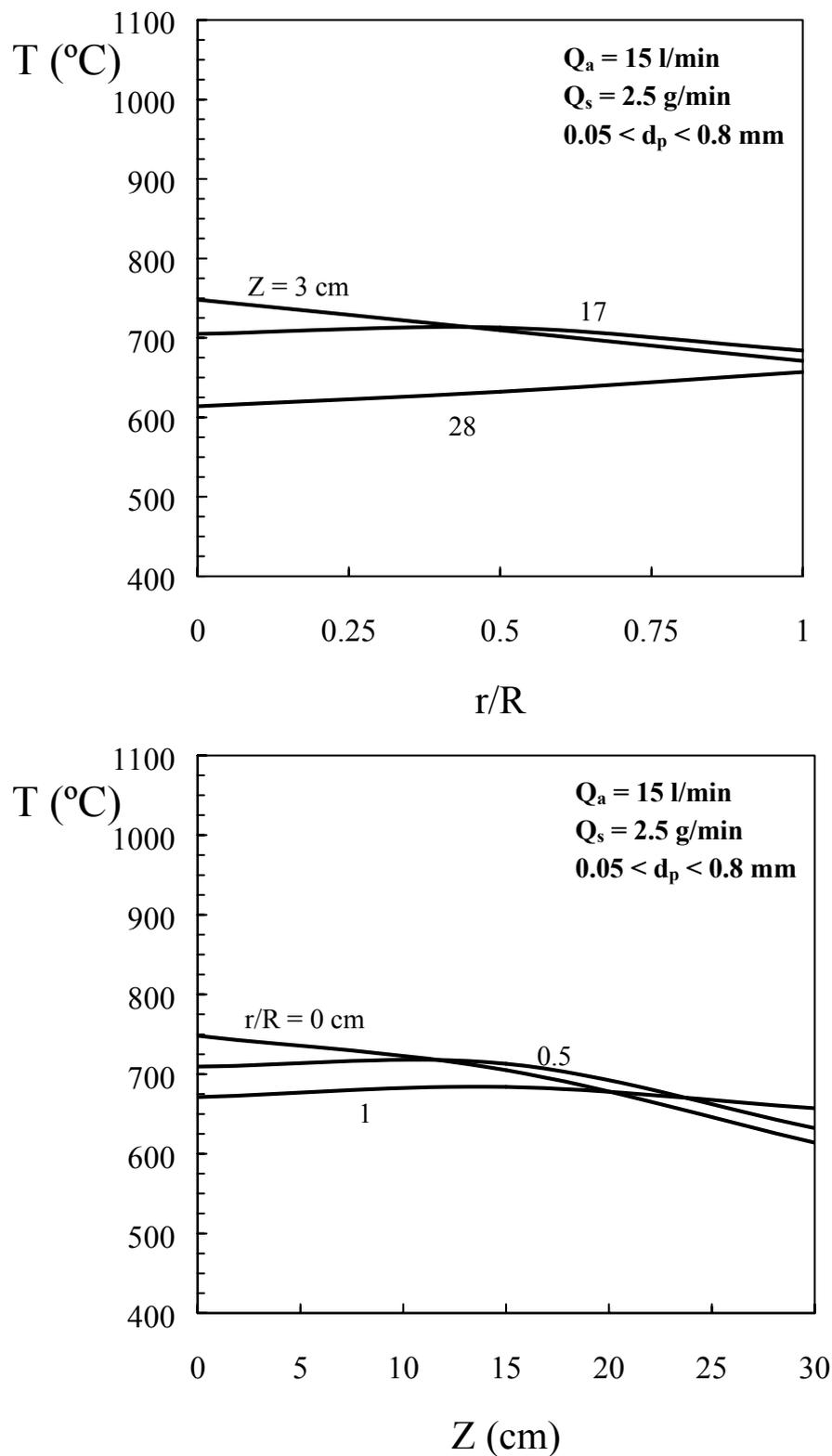


Figura C.5. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.5 \text{ g min}^{-1}$, $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$.

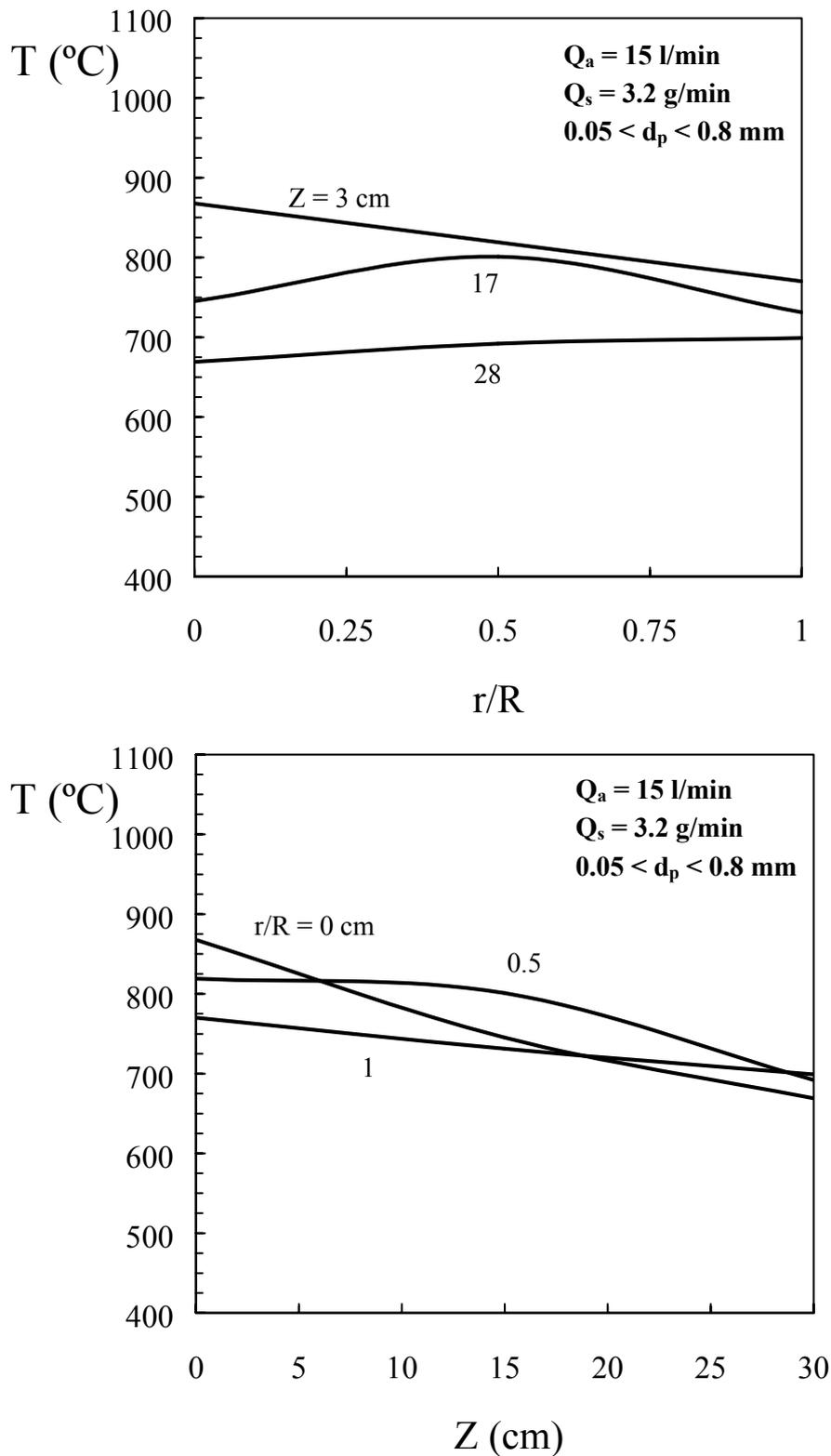


Figura C.6. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15$ L min^{-1} , $Q_s = 3.2$ g min^{-1} , $0.05 < d_p < 0.8$ mm.

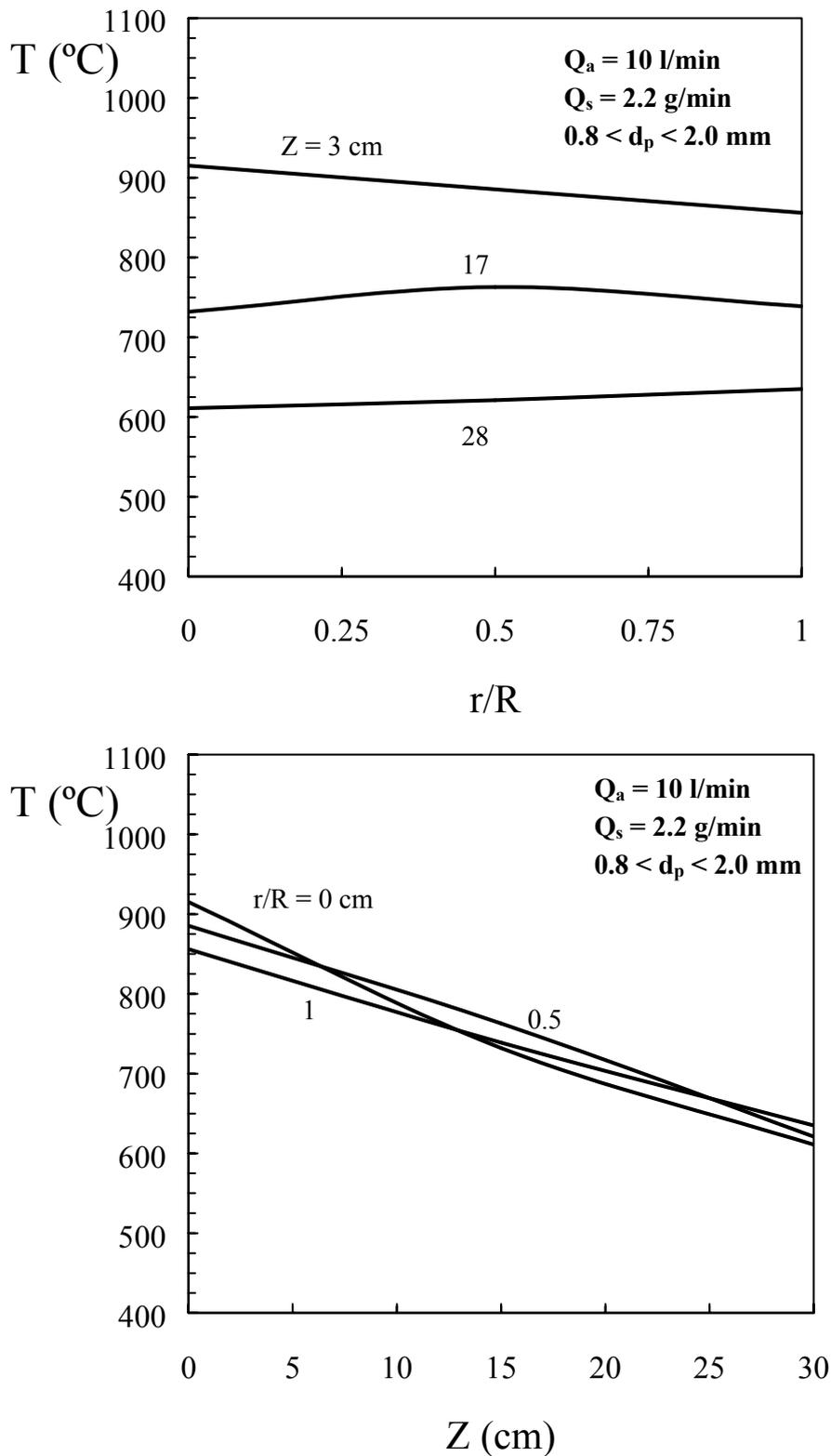


Figura C.7. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

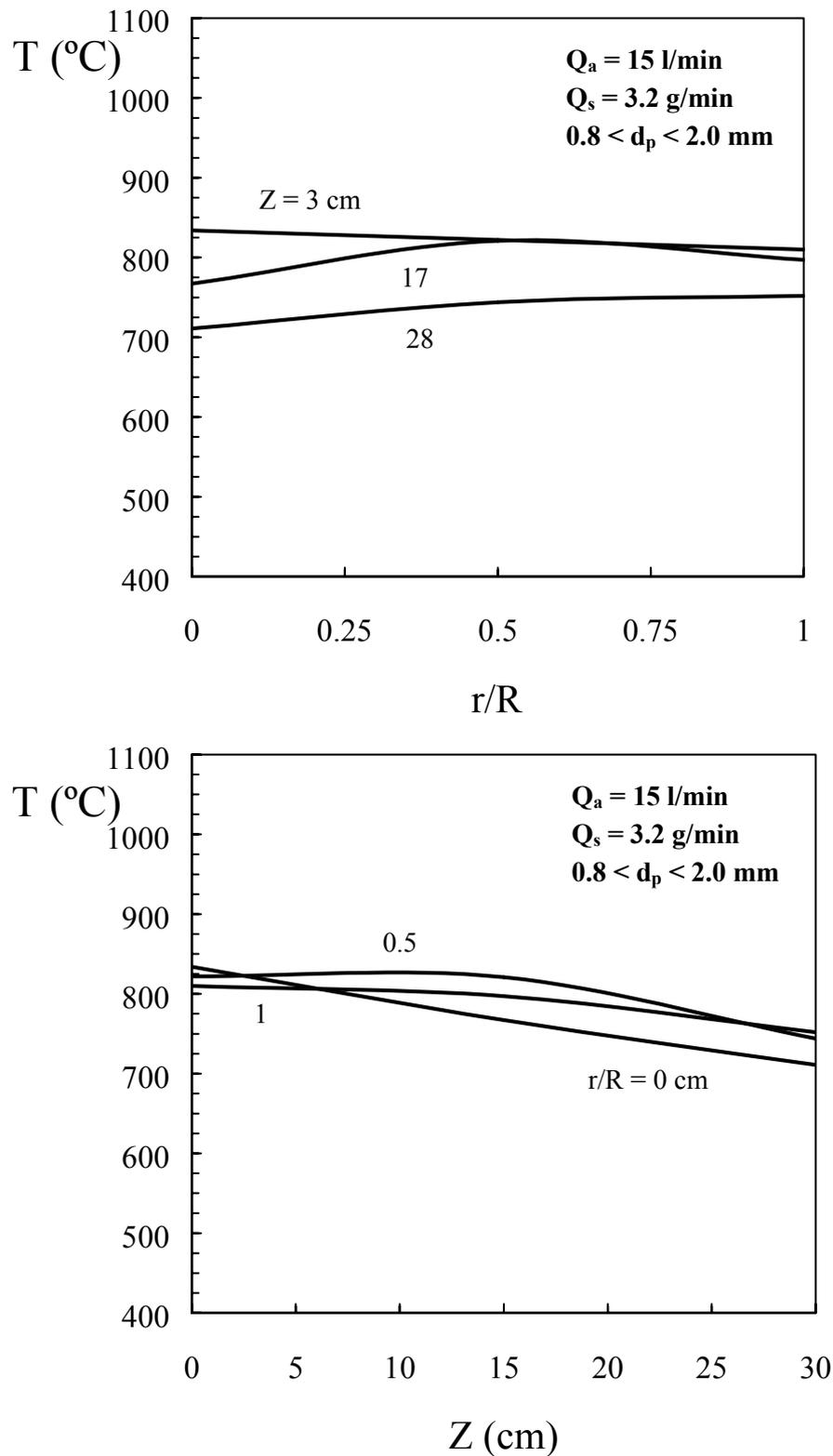


Figura C.8. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 3.2 \text{ g min}^{-1}$, $0.8 < d_p < 2.0 \text{ mm}$.

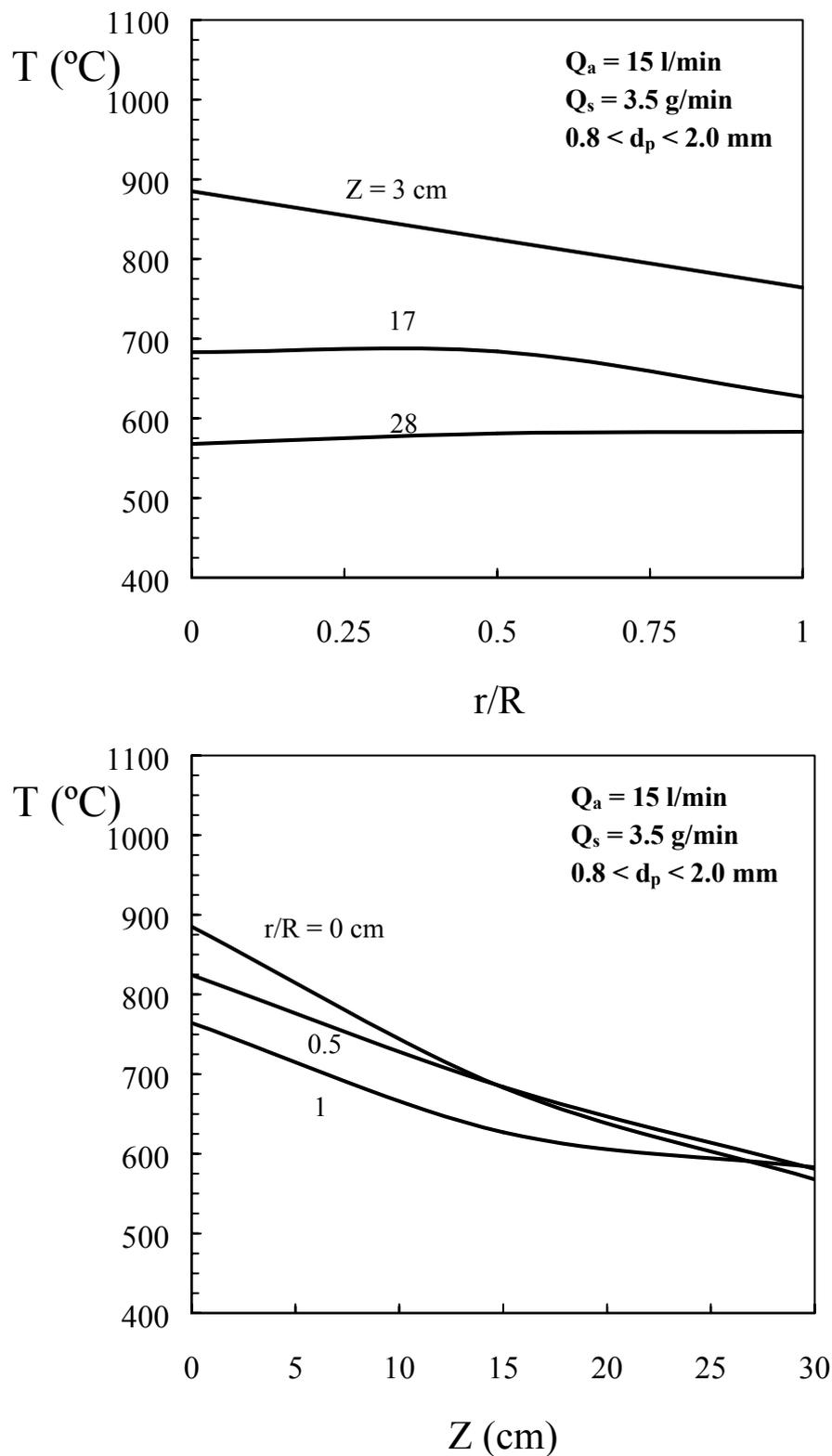


Figura C.9. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15$ L min^{-1} , $Q_s = 3.5$ g min^{-1} , $0.8 < d_p < 2.0$ mm.

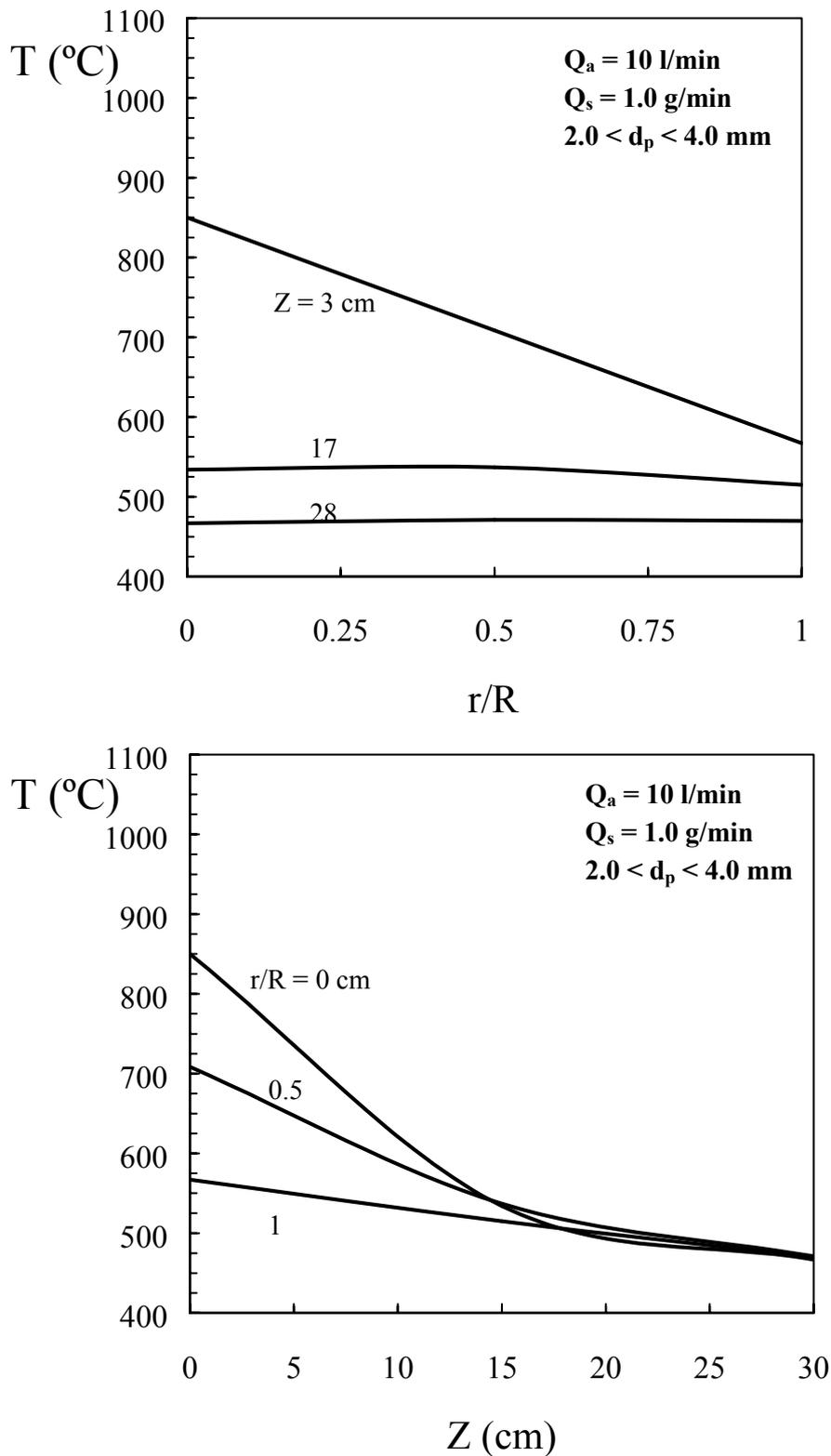


Figura C.10. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.0 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

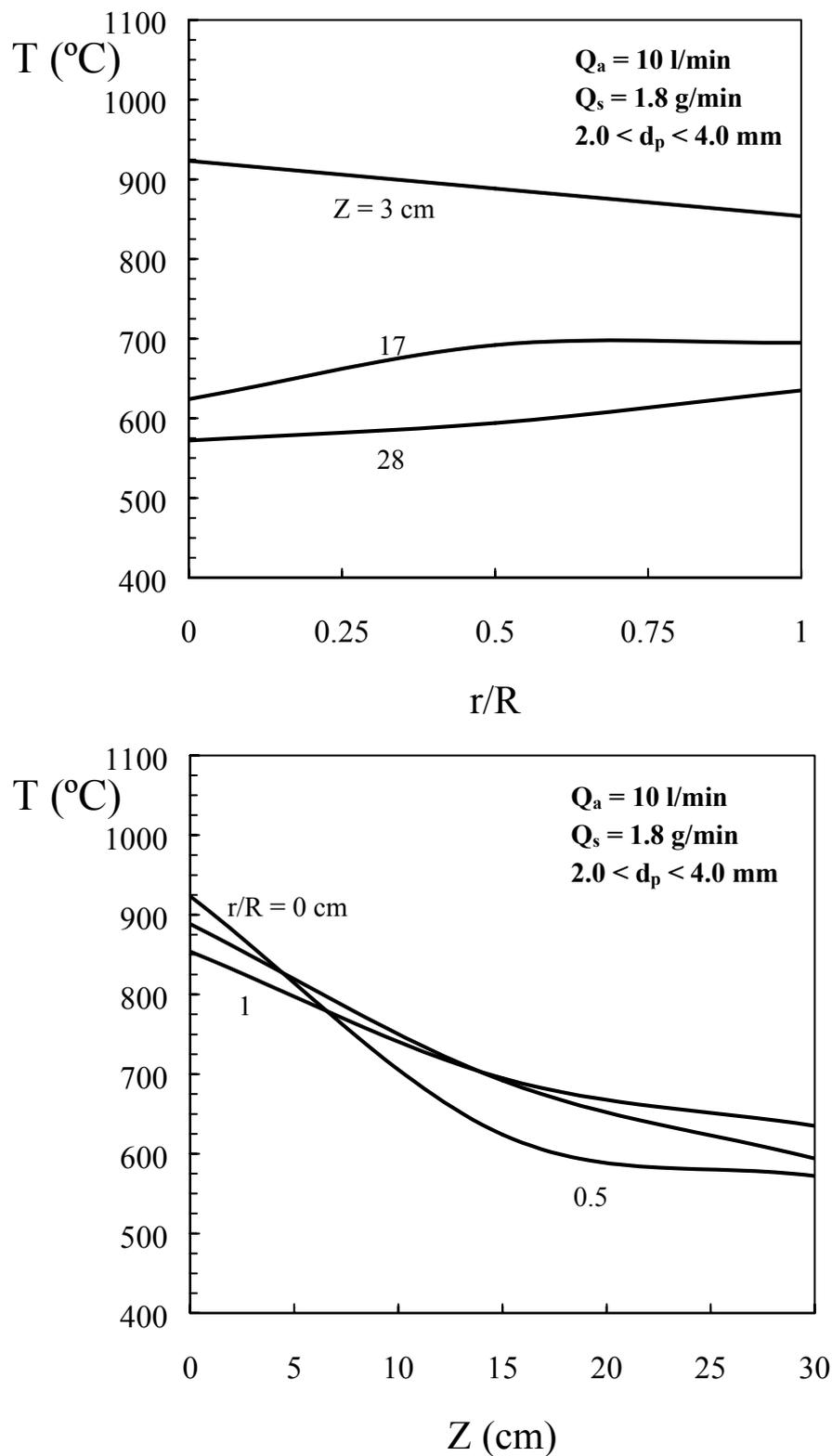


Figura C.11.Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 10$ L min^{-1} , $Q_s = 1.8$ g min^{-1} , $2.0 < d_p < 4.0$ mm.

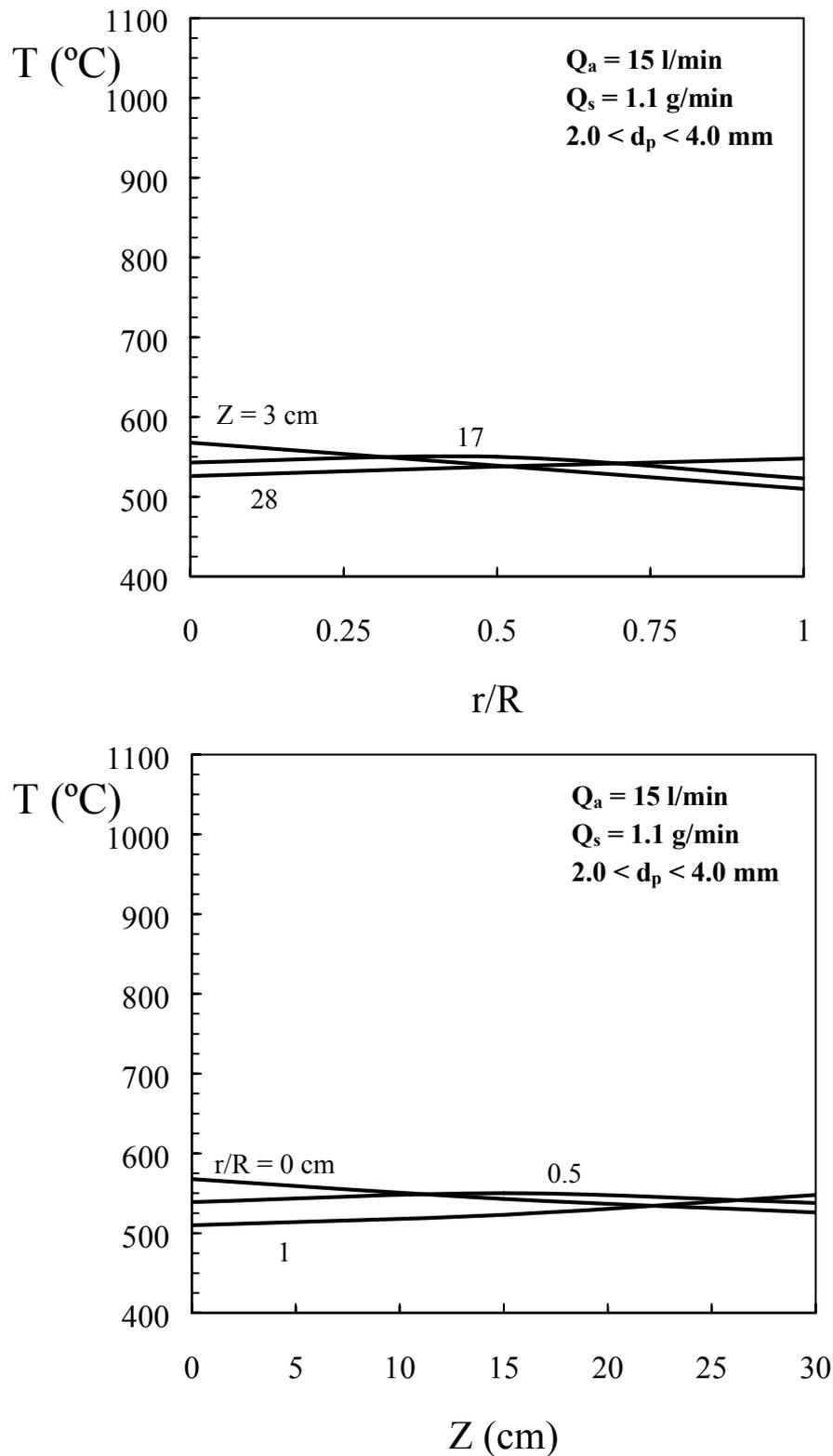


Figura C.12. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 1.1 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

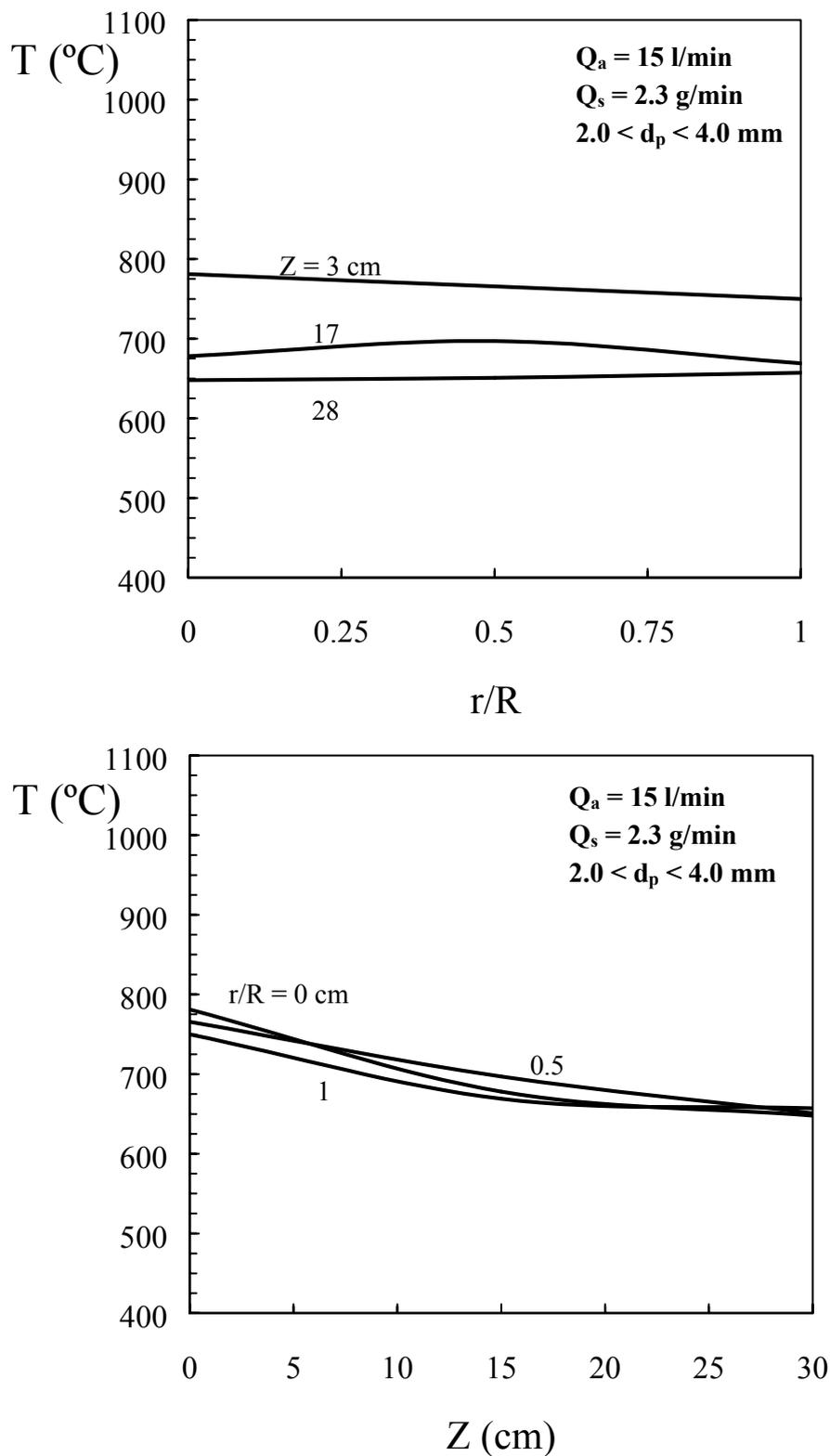


Figura C.13. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15$ L min^{-1} , $Q_s = 2.3$ g min^{-1} , $2.0 < d_p < 4.0$ mm.

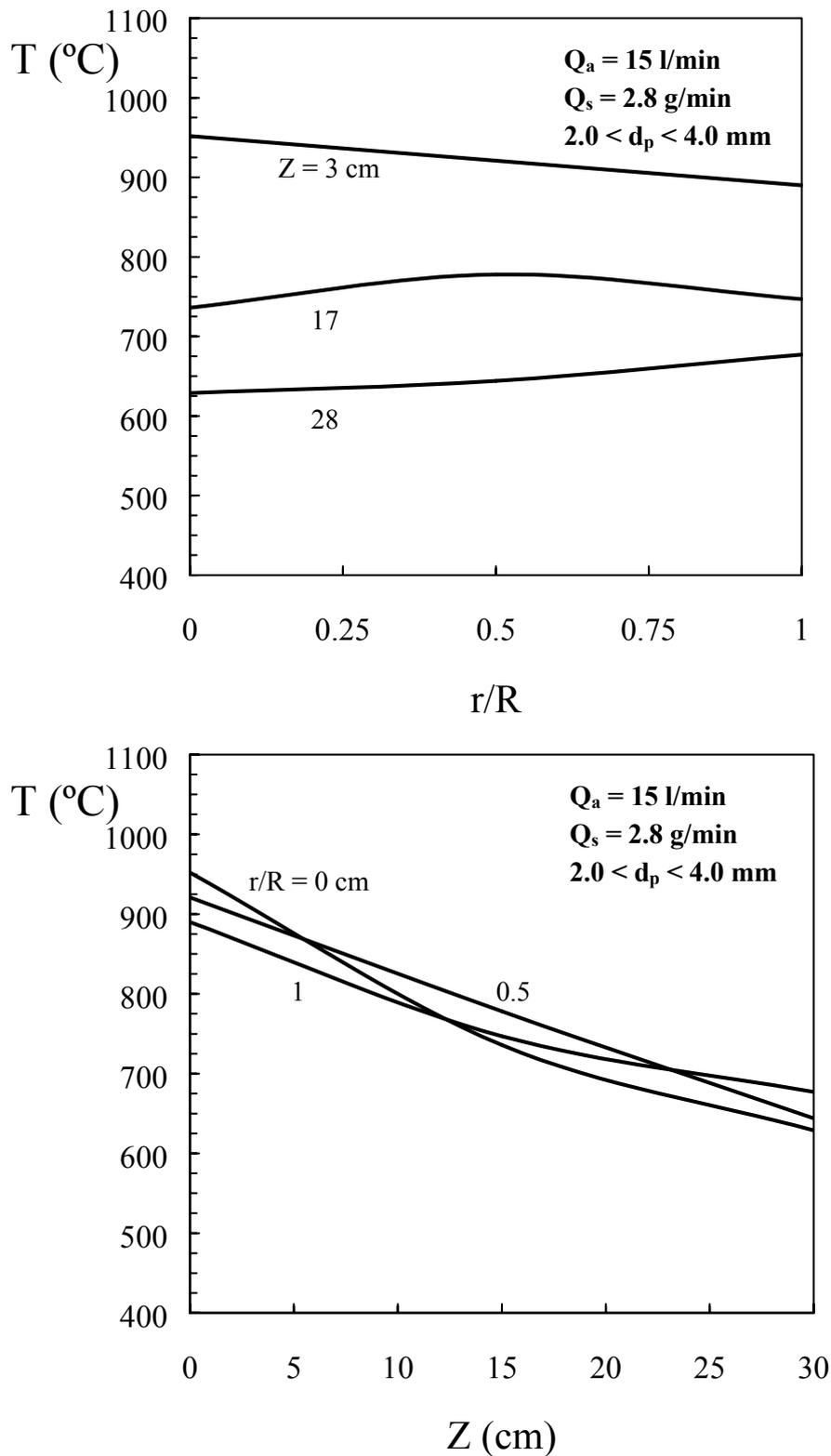


Figura C.14. Perfiles radiales (gráfica superior) y longitudinales (gráfica inferior) de la temperatura en el combustor. Sistema experimental: $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$, $Q_s = 2.8 \text{ g min}^{-1}$, $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$.

APENDICE D

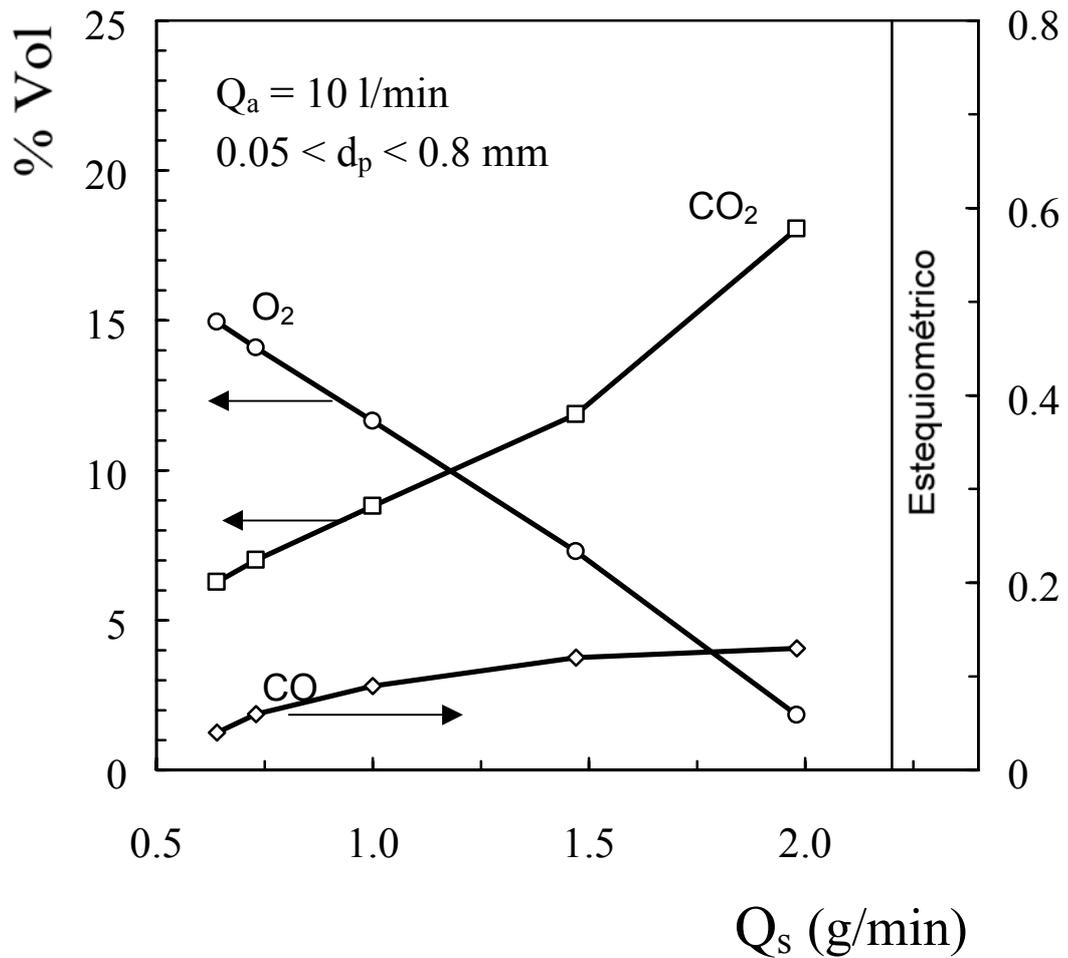


Figura D.1. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de O_2 , CO_2 y CO (en %) en los gases de salida del combustor. $0.05 < d_p < 0.8$ mm, $Q_a = 10$ L min^{-1} .

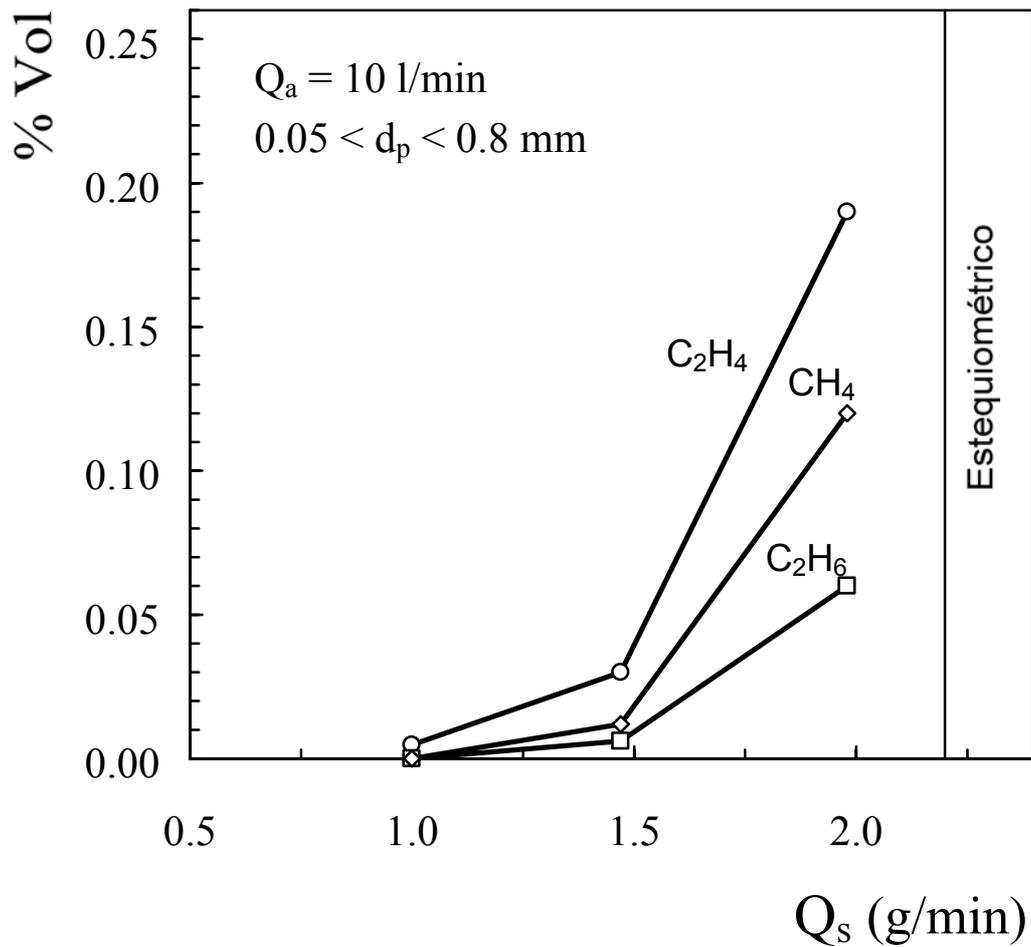


Figura D.2. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de hidrocarburos CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ (en ppm) en los gases de salida del combustor 0.05 < d_p < 0.8 mm, Q_a = 10 L min⁻¹.

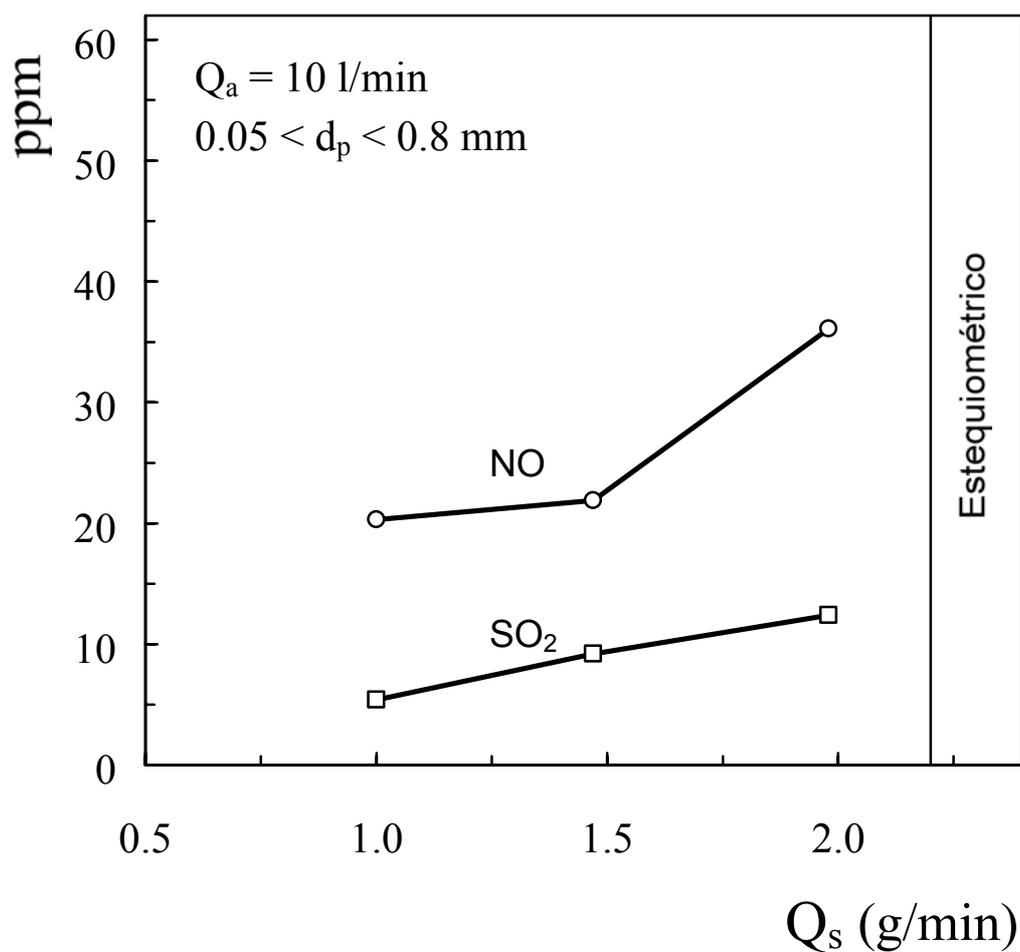


Figura D.3. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de NO y SO₂ (en ppm) en los gases de salida del combustor. $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$, $Q_a = 10 \text{ L min}^{-1}$.

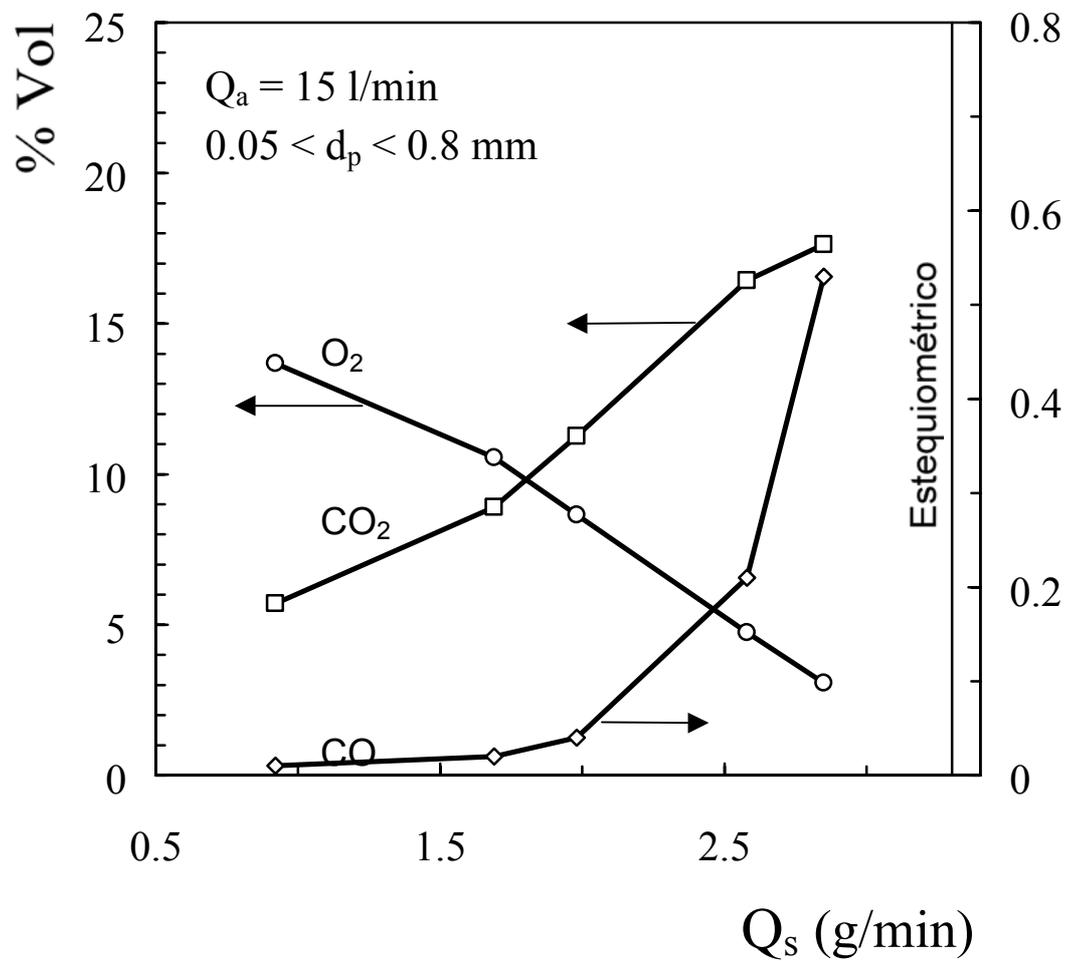


Figura D.4. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de O_2 , CO_2 y CO (en %) en los gases de salida del combustor. $0.05 < d_p < 0.8$ mm, $Q_a = 15$ L min^{-1} .

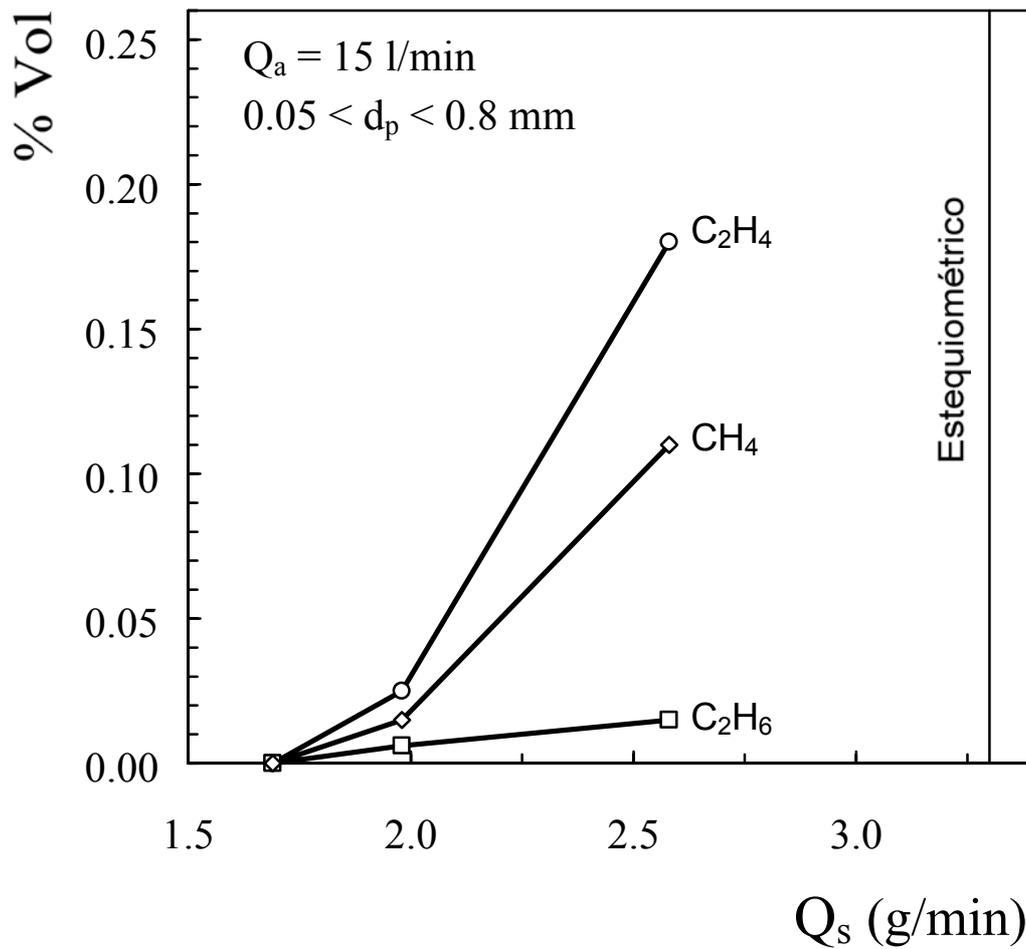


Figura D.5. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de hidrocarburos CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 (en ppm) en los gases de salida del combustor. $0.05 < d_p < 0.8$ mm, $Q_a = 15$ L min^{-1} .

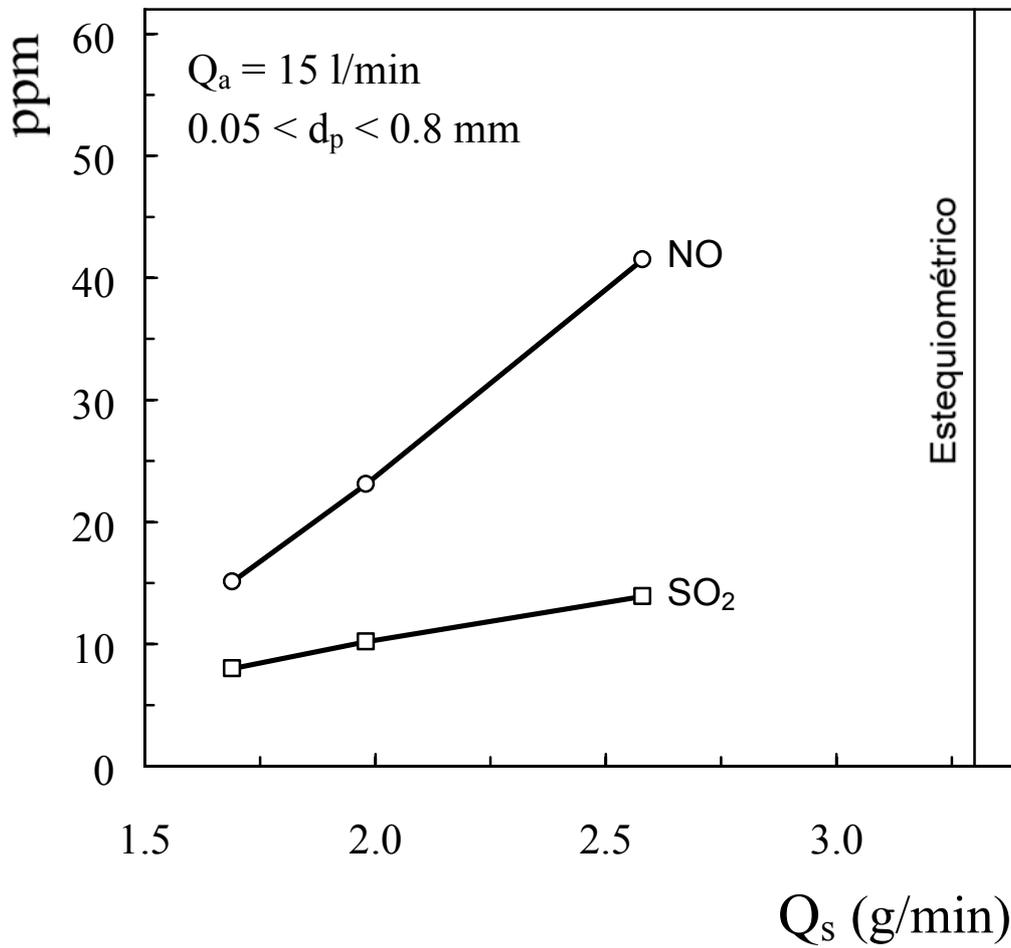


Figura D.6. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de NO y SO₂ (en ppm) en los gases de salida del combustible. $0.05 < d_p < 0.8 \text{ mm}$, $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$.

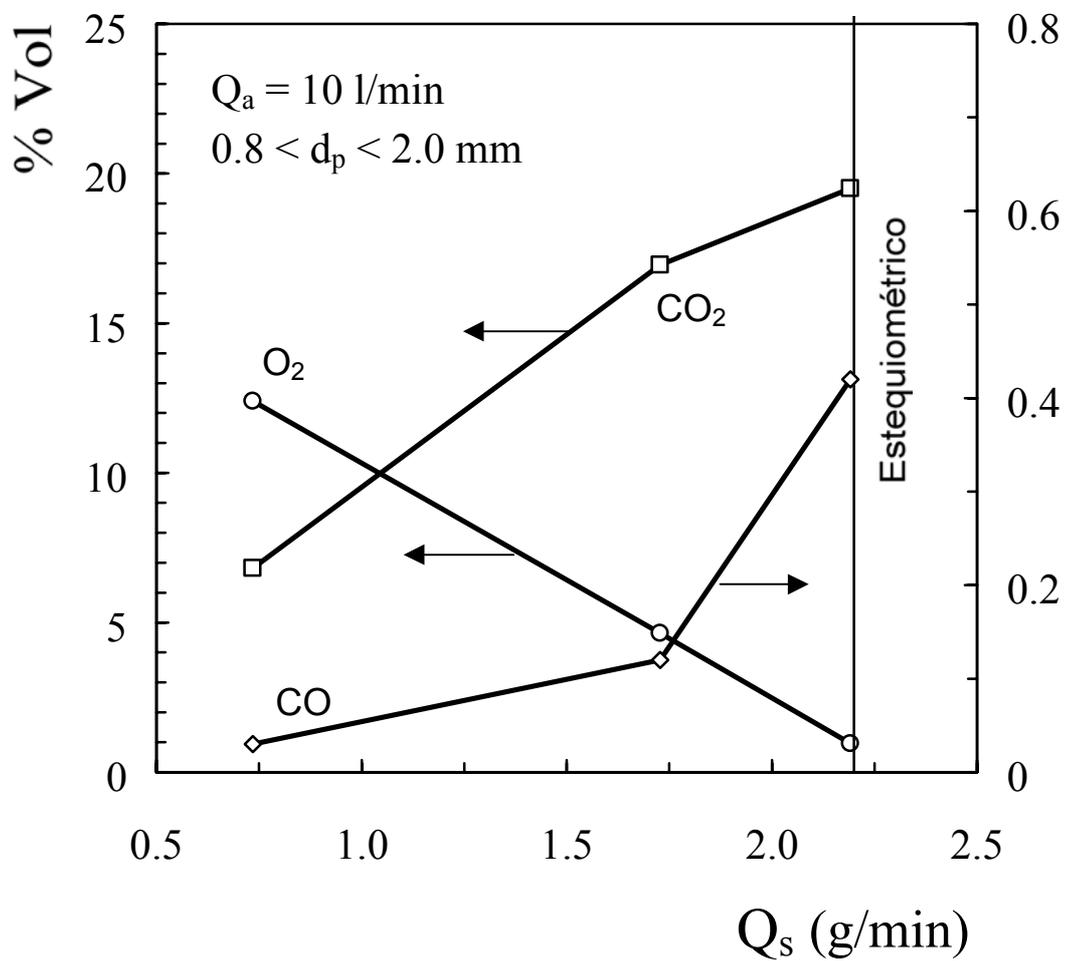


Figura D.7. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de O_2 , CO_2 y CO (en %) en los gases de salida del combustor. $0.8 < d_p < 2.0$ mm, $Q_a = 10$ L min^{-1} .

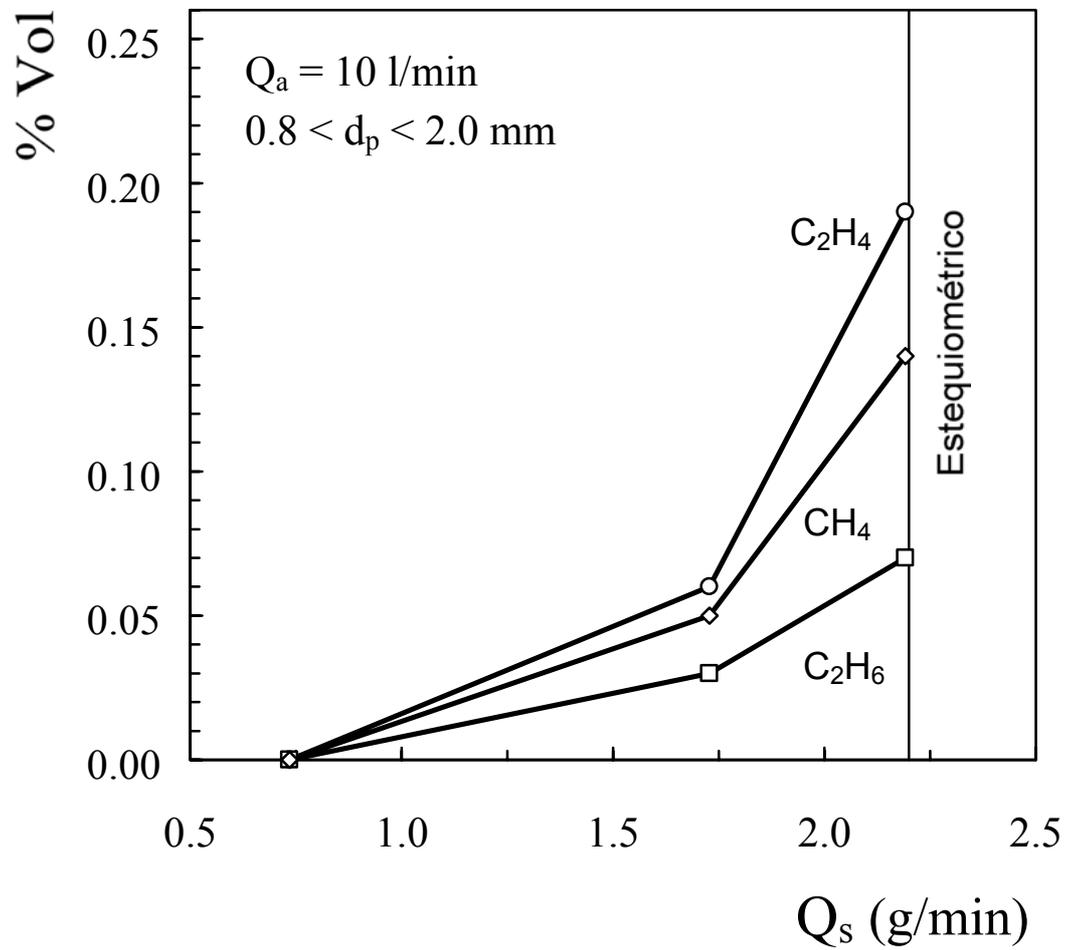


Figura D.8. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de hidrocarburos CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 (en ppm) en los gases de salida del combuster. $0.8 < d_p < 2.0$ mm, $Q_a = 10$ L min^{-1} .

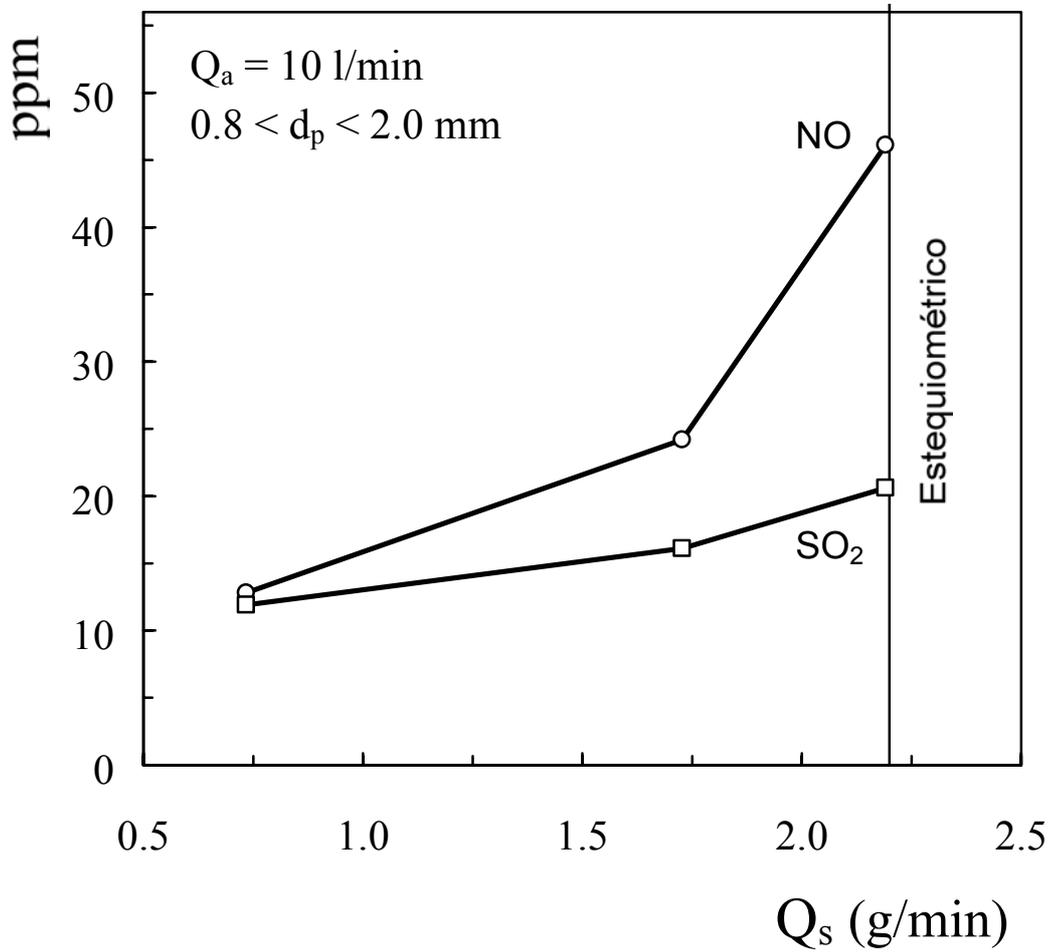


Figura D.9. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de NO y SO₂ (en ppm) en los gases de salida del combustor. $0.8 < d_p < 2.0$ mm, $Q_a = 10$ L min^{-1} .

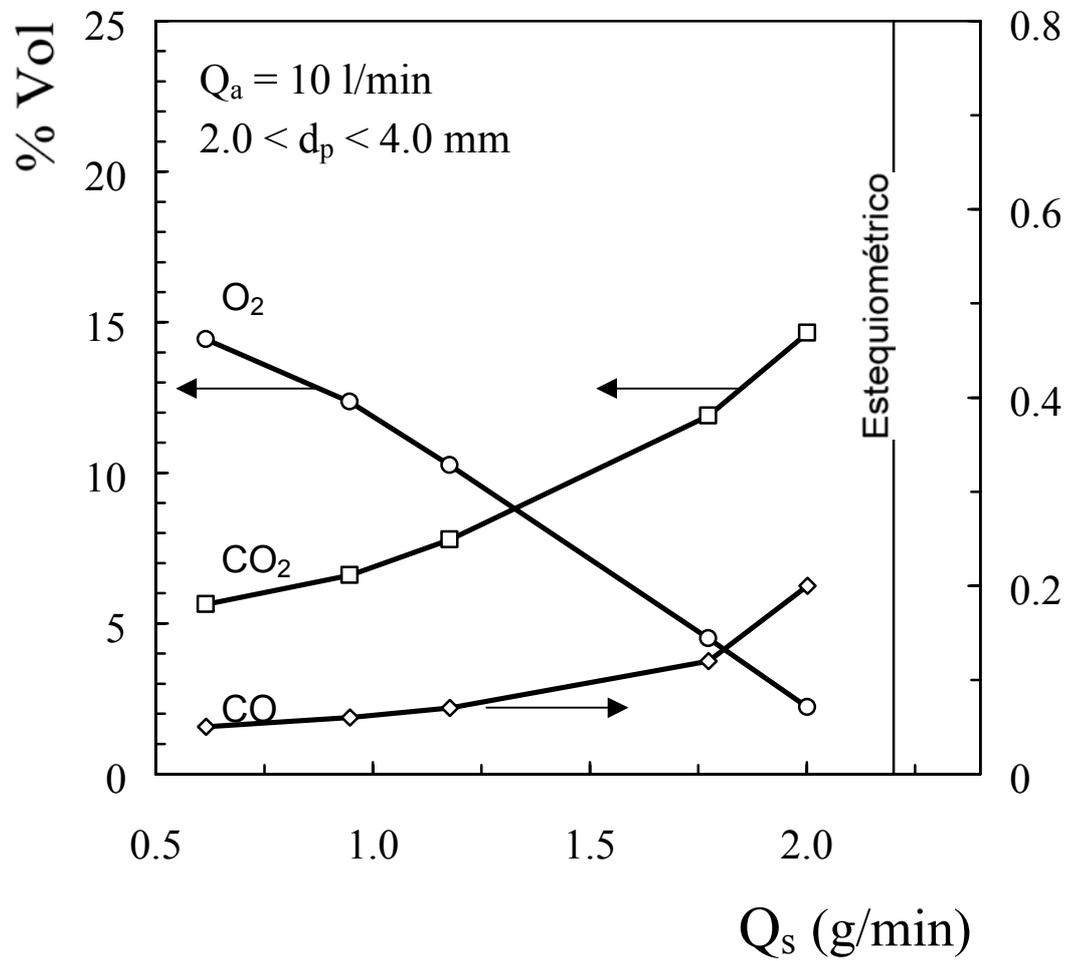


Figura D.10. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de O_2 , CO_2 y CO (en %) en los gases de salida del combustor. $2.0 < d_p < 4.0$ mm, $Q_a = 10$ L min^{-1} .

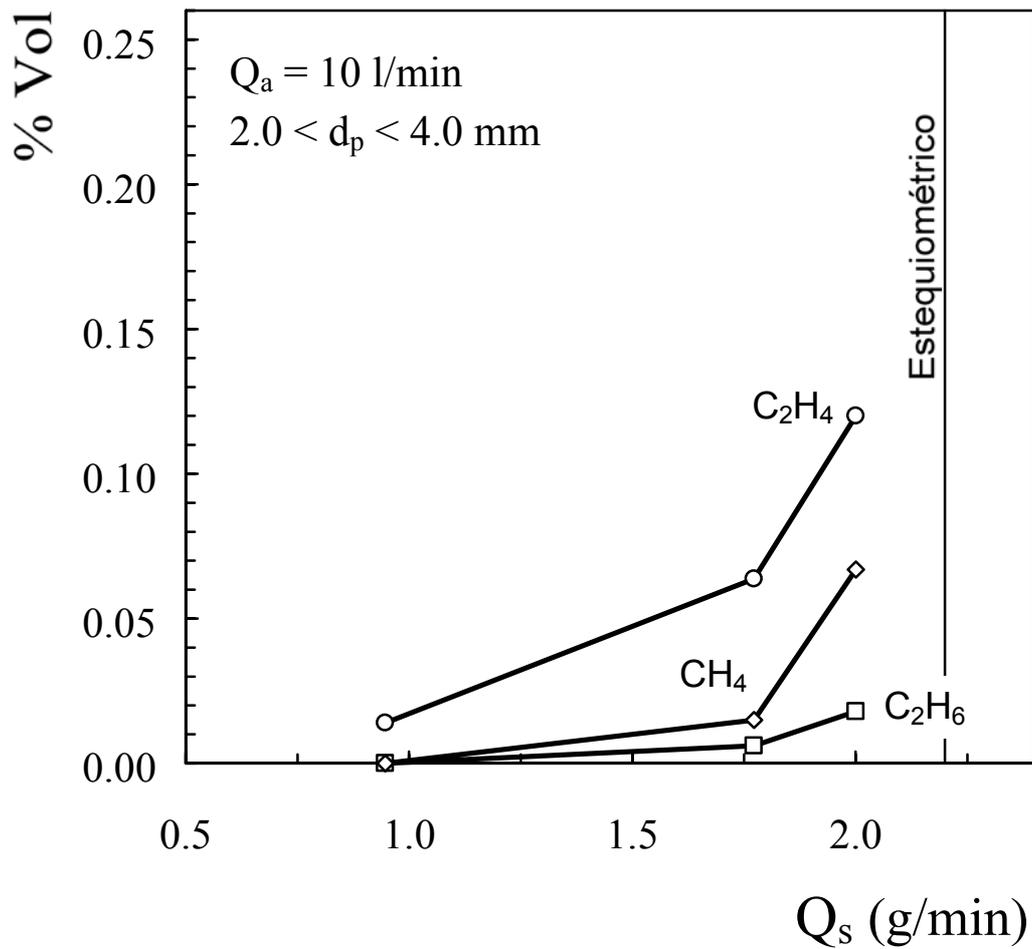


Figura D.11. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de hidrocarburos CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 (en ppm) en los gases de salida del combuster. $2.0 < d_p < 4.0$ mm, $Q_a = 10$ L min^{-1} .

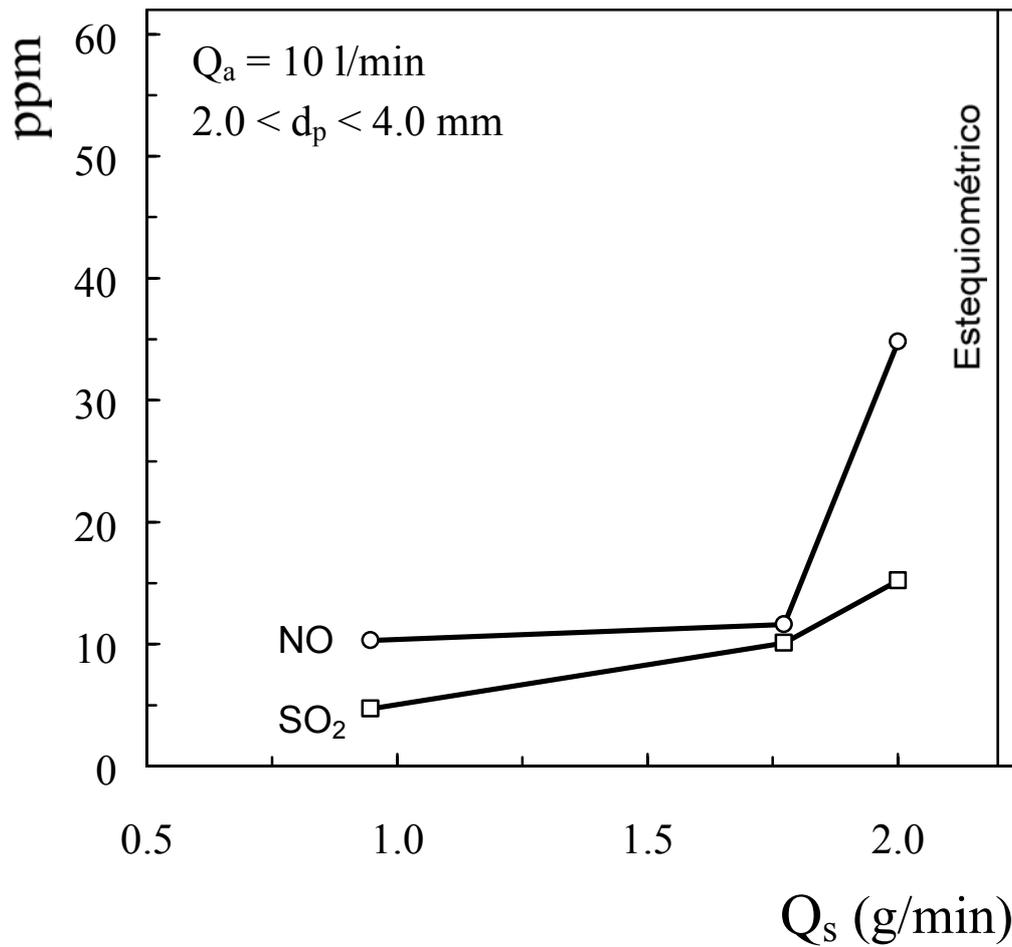


Figura D.12. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de NO y SO₂ (en ppm) en los gases de salida del combustor. 2.0 < d_p < 4.0 mm, Q_a = 10 L min⁻¹.

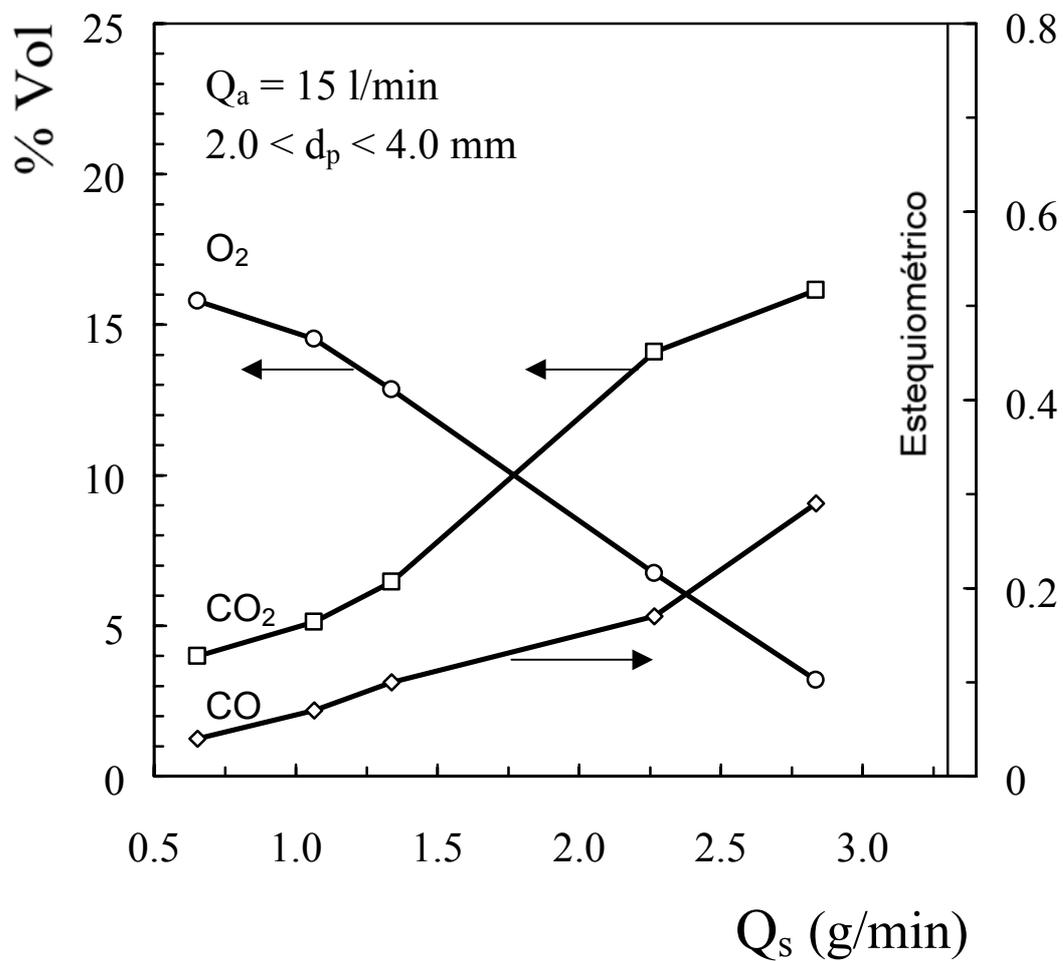


Figura D.13. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de O_2 , CO_2 y CO (en %) en los gases de salida del combustor. $2.0 < d_p < 4.0 \text{ mm}$, $Q_a = 15 \text{ L min}^{-1}$.

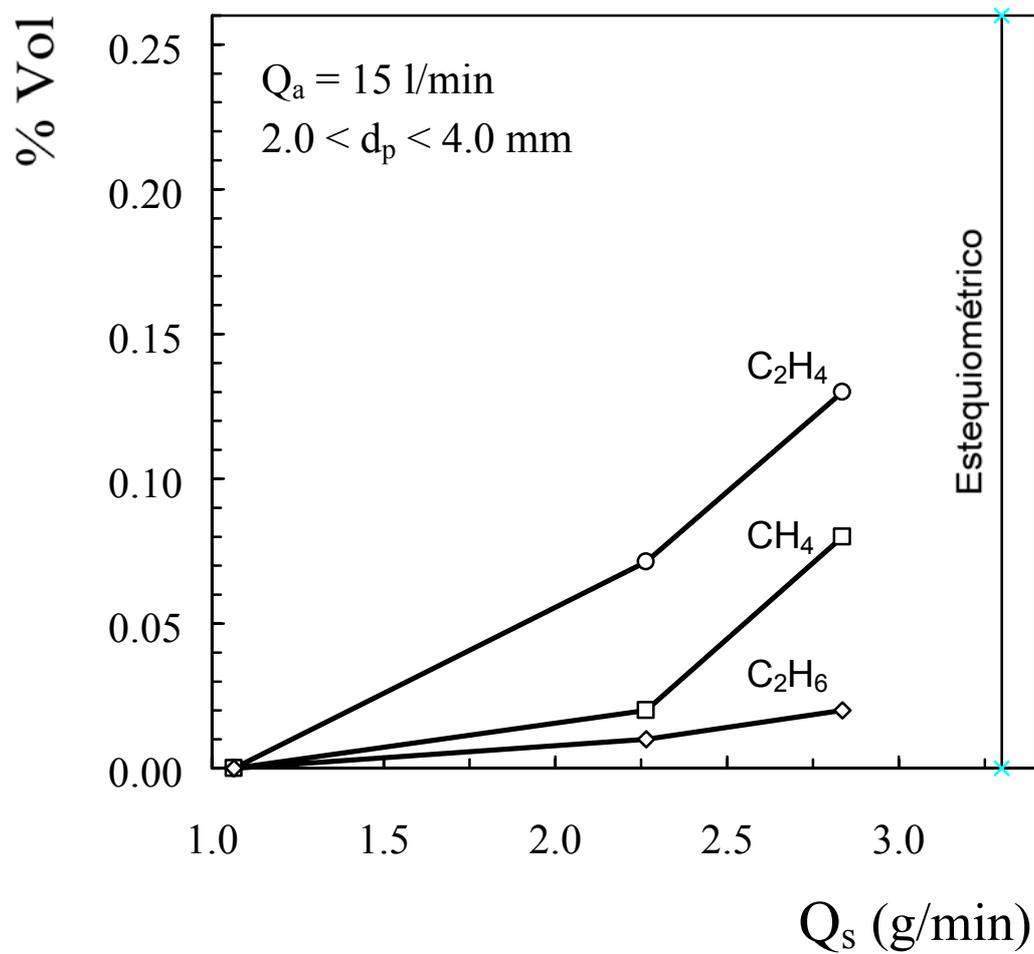


Figura D.14. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de hidrocarburos CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ (en ppm) en los gases de salida del combuster. 2.0 < d_p < 4.0 mm, Q_a = 15 L min⁻¹.

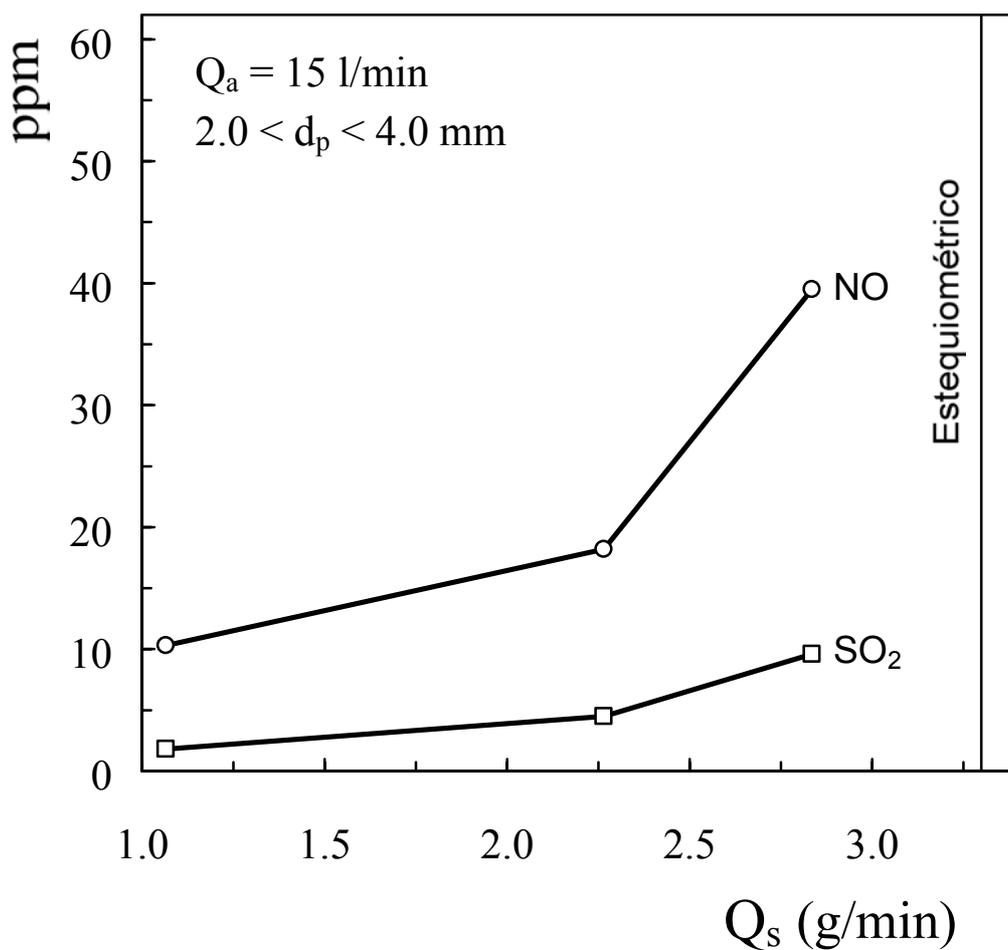


Figura D.15. Efecto del caudal de serrín sobre la composición de NO y SO₂ (en ppm) en los gases de salida del combustor. $2.0 < d_p < 4.0$ mm, $Q_a = 15$ L min⁻¹.

APENDICE E

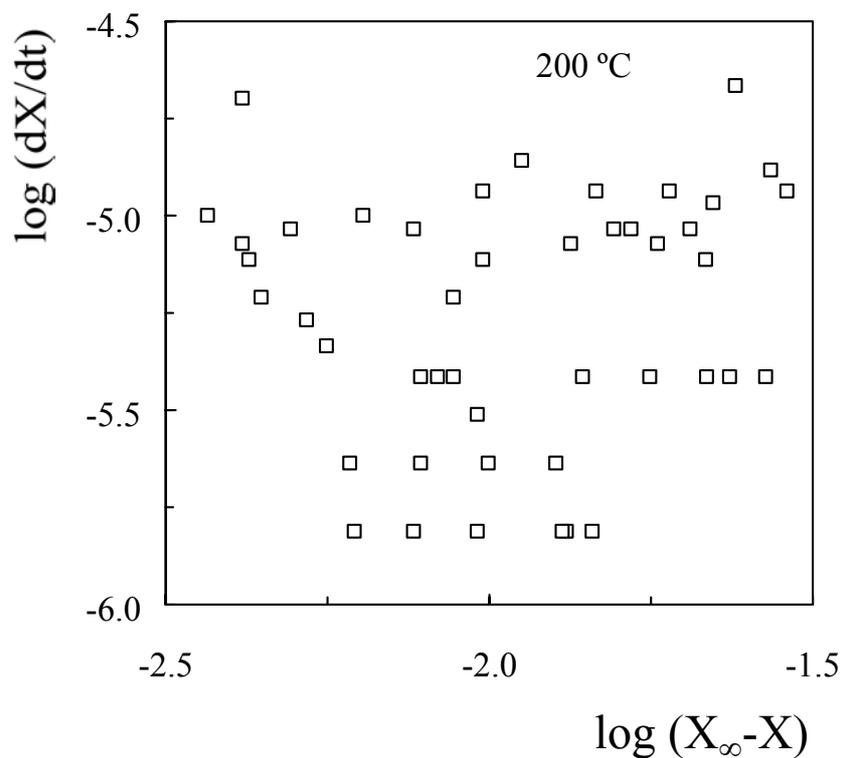


Figura E.1. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 200 °C.

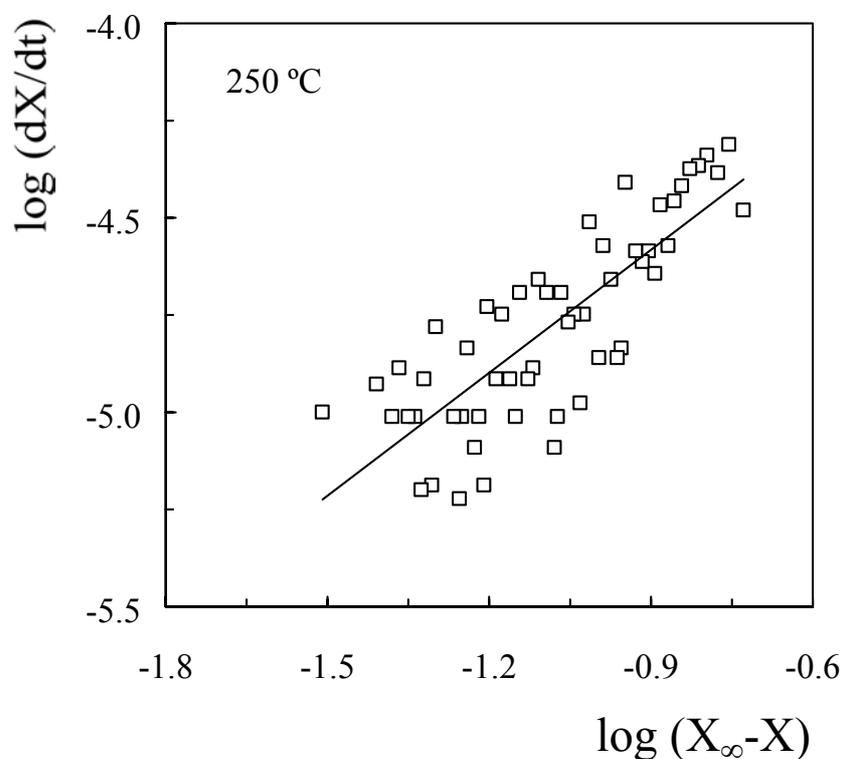


Figura E.2. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 250 °C.

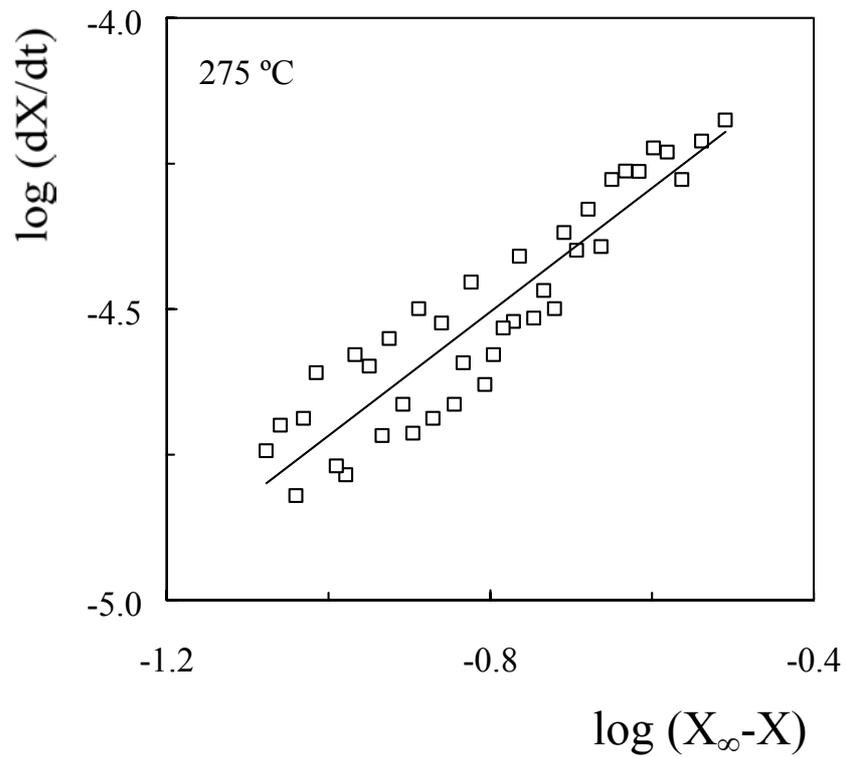


Figura E.3. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 275 °C.

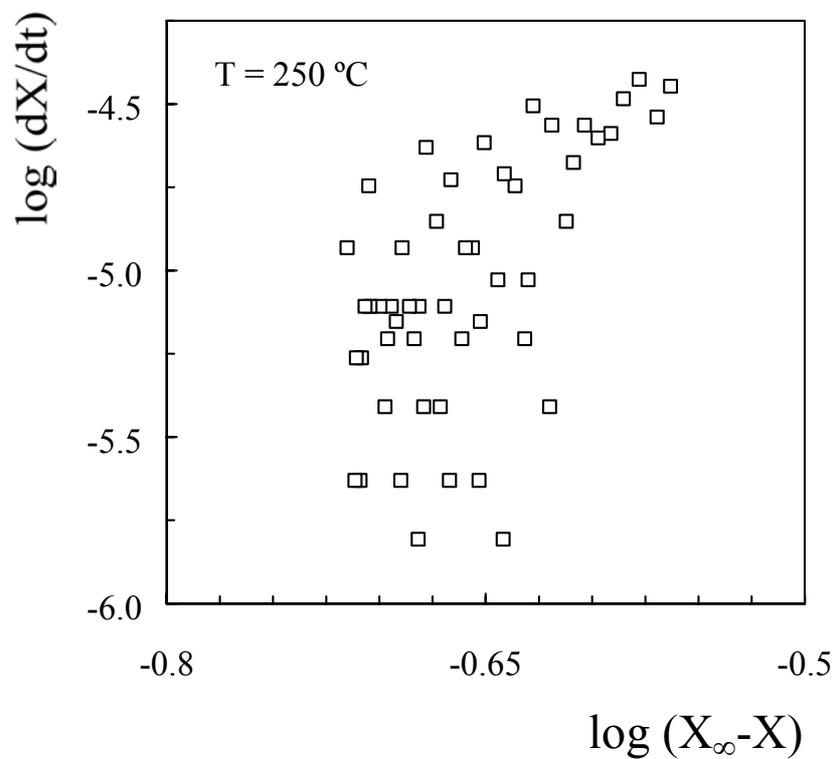


Figura E.4. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 250 °C.

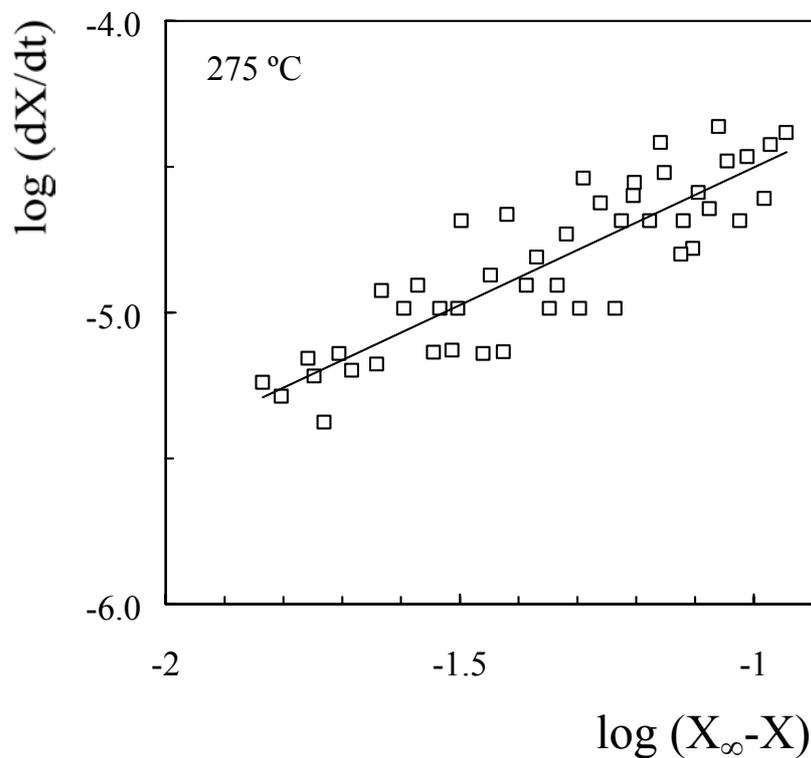


Figura E.5. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 275 °C.

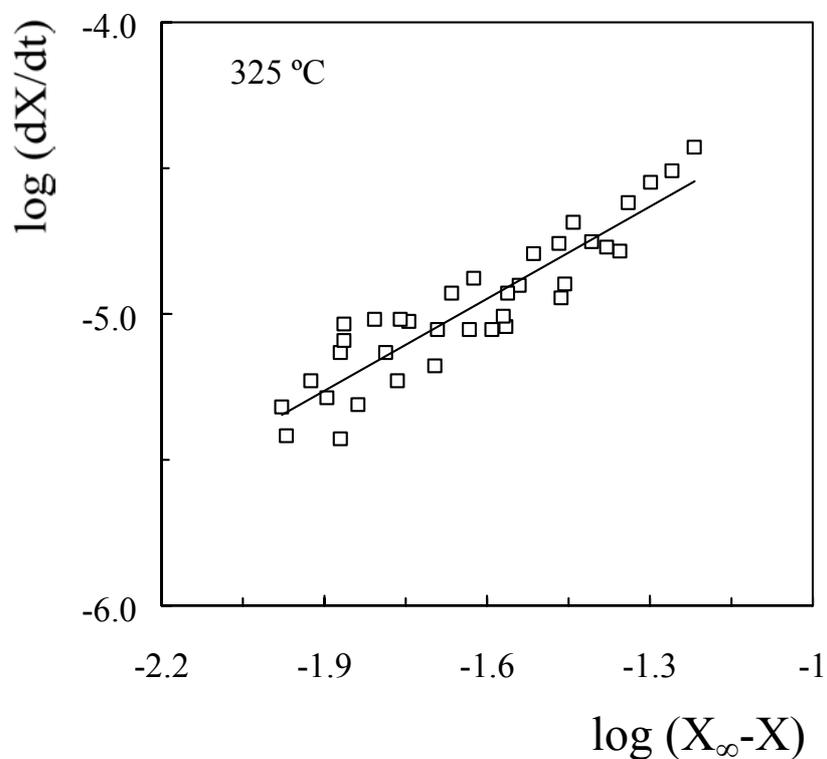


Figura E.6. Ajuste a la ec. (5.4) (ecuación cinética linealizada) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 325 °C.

APENDICE F

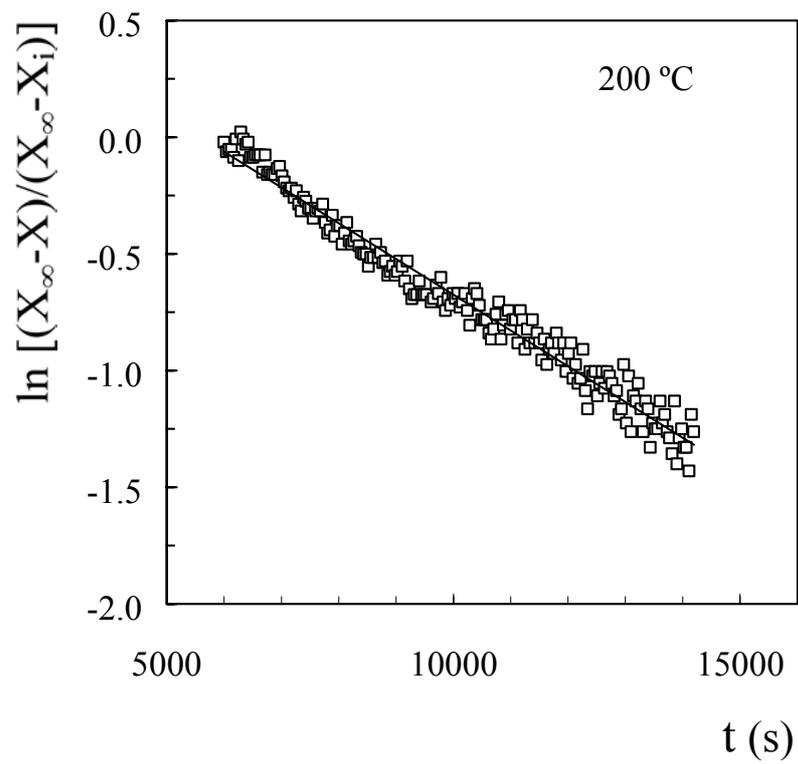


Figura F.1. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

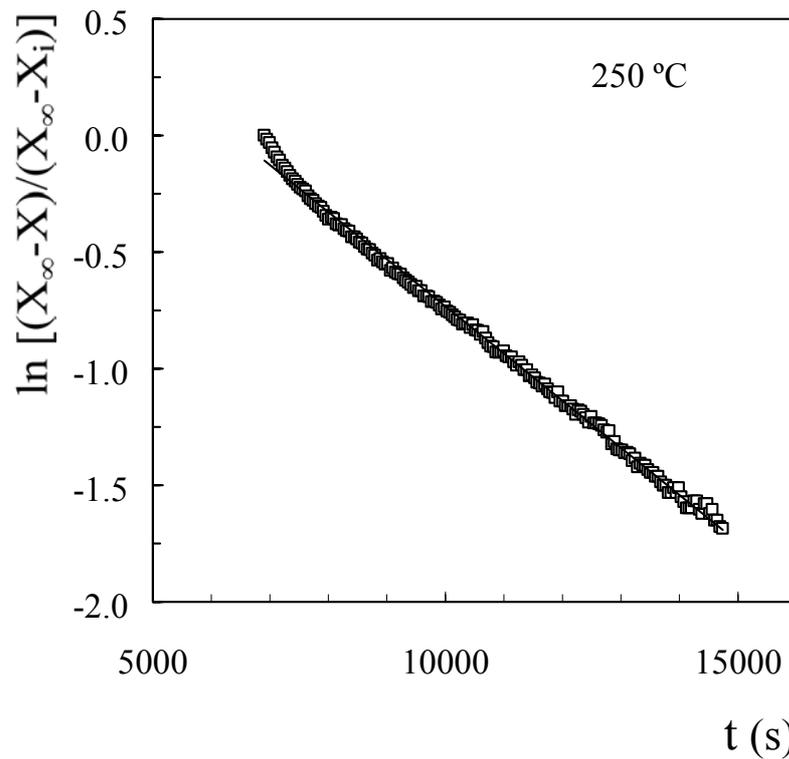


Figura F.2. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 250 °C.

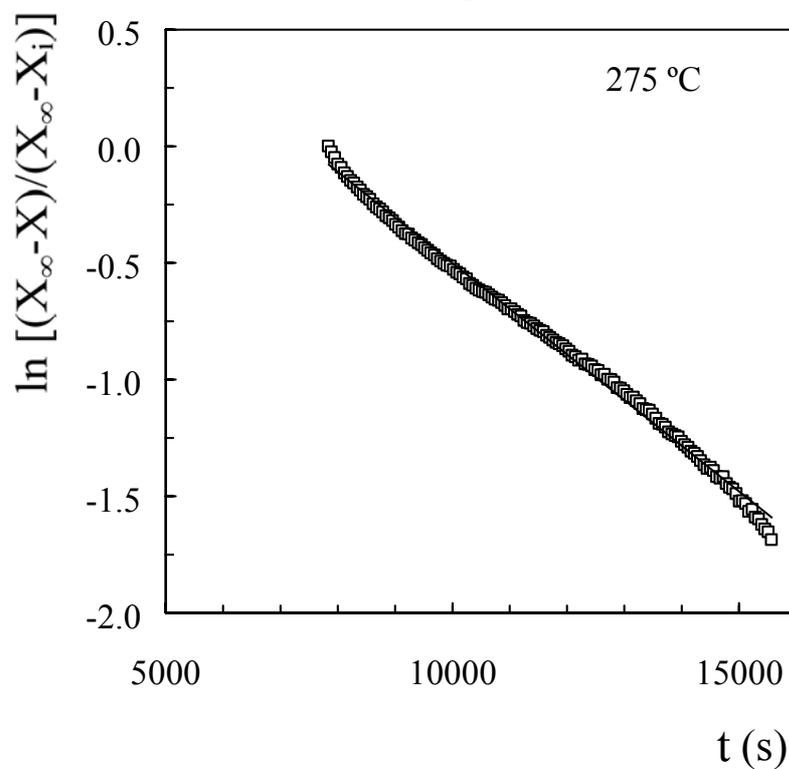


Figura F.3. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de serrín, a 275 °C.

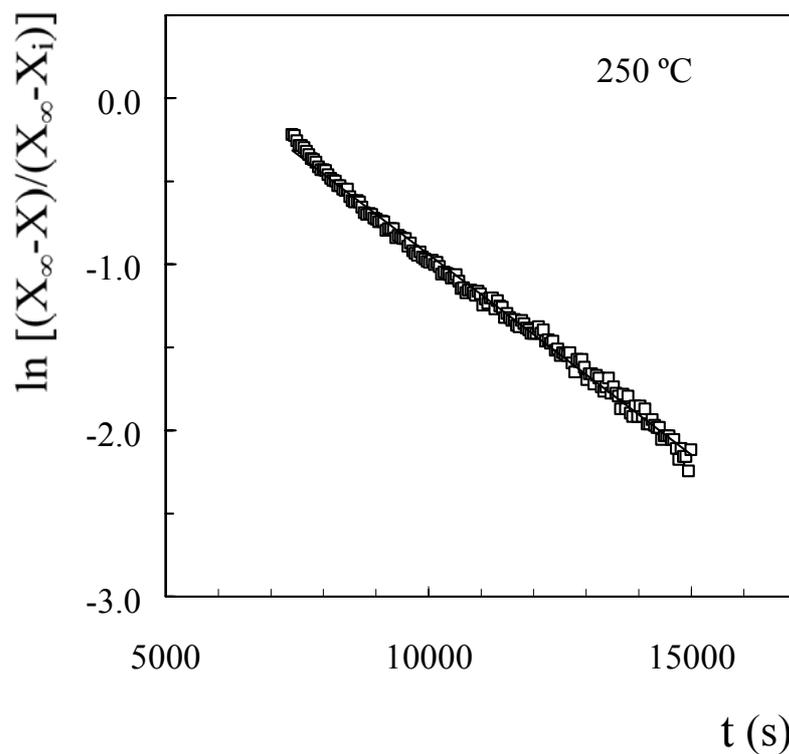


Figura F.4. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 250 °C.

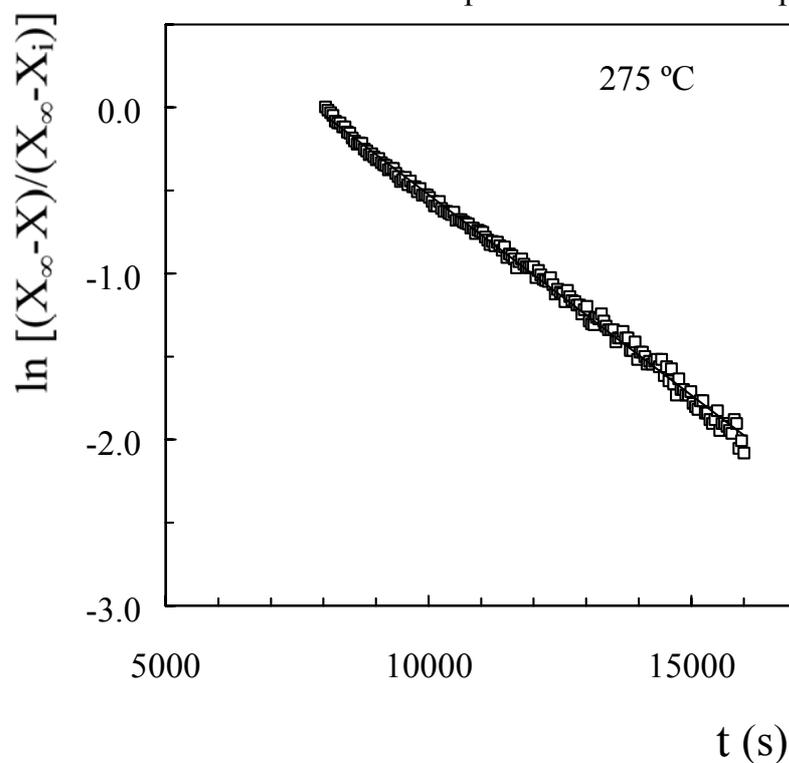


Figura F.5. Ajuste a la ec. (5.10) (ecuación cinética integrada para $n= 1$) de los resultados de la conversión en la pirólisis de corteza de pino, a 275 °C.

APENDICE G

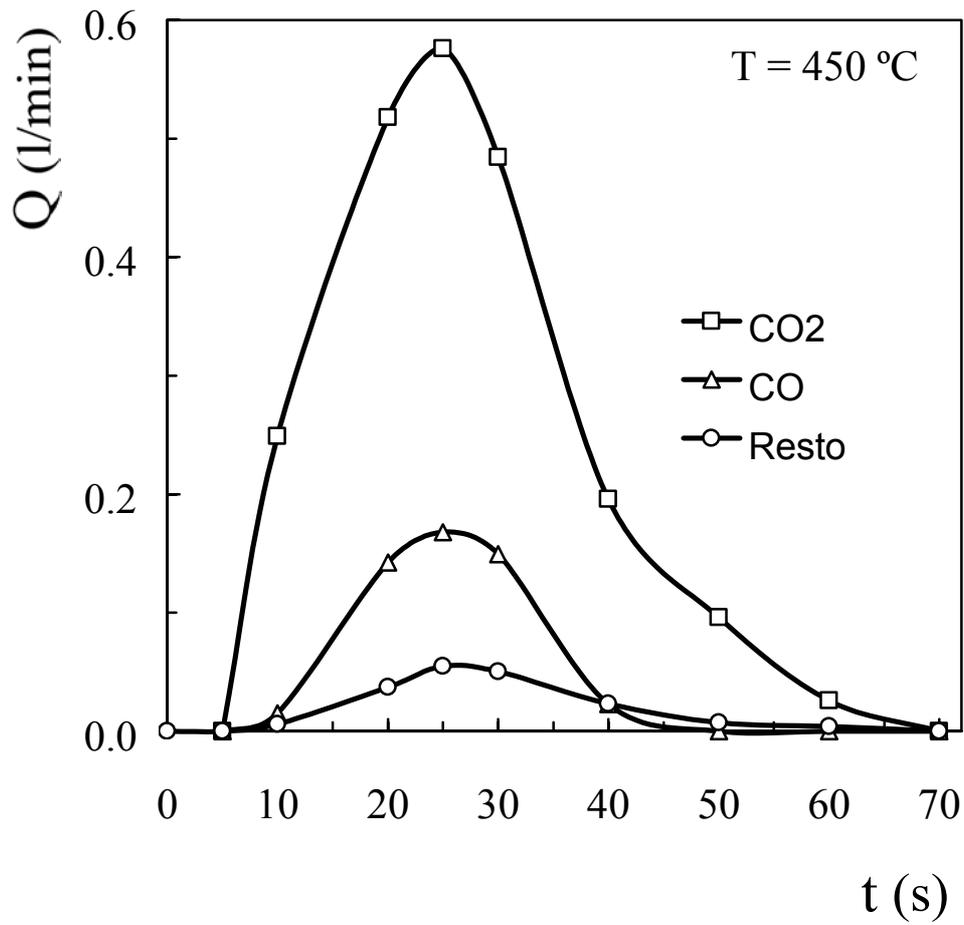


Figura G.1. Evolución con el tiempo de los caudales de los componentes gaseosos, CO₂, CO y resto, para 450 °C.

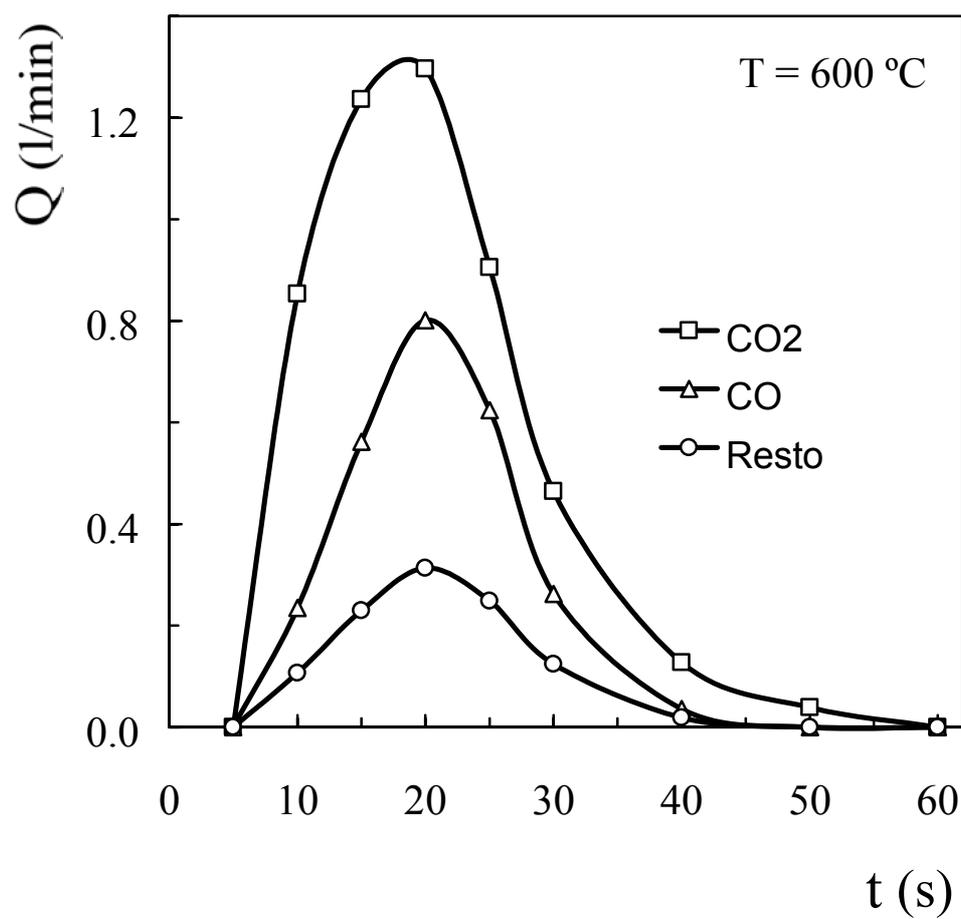


Figura G.2. Evolución con el tiempo de los caudales de los componentes gaseosos, CO₂, CO y resto, para 600 °C.

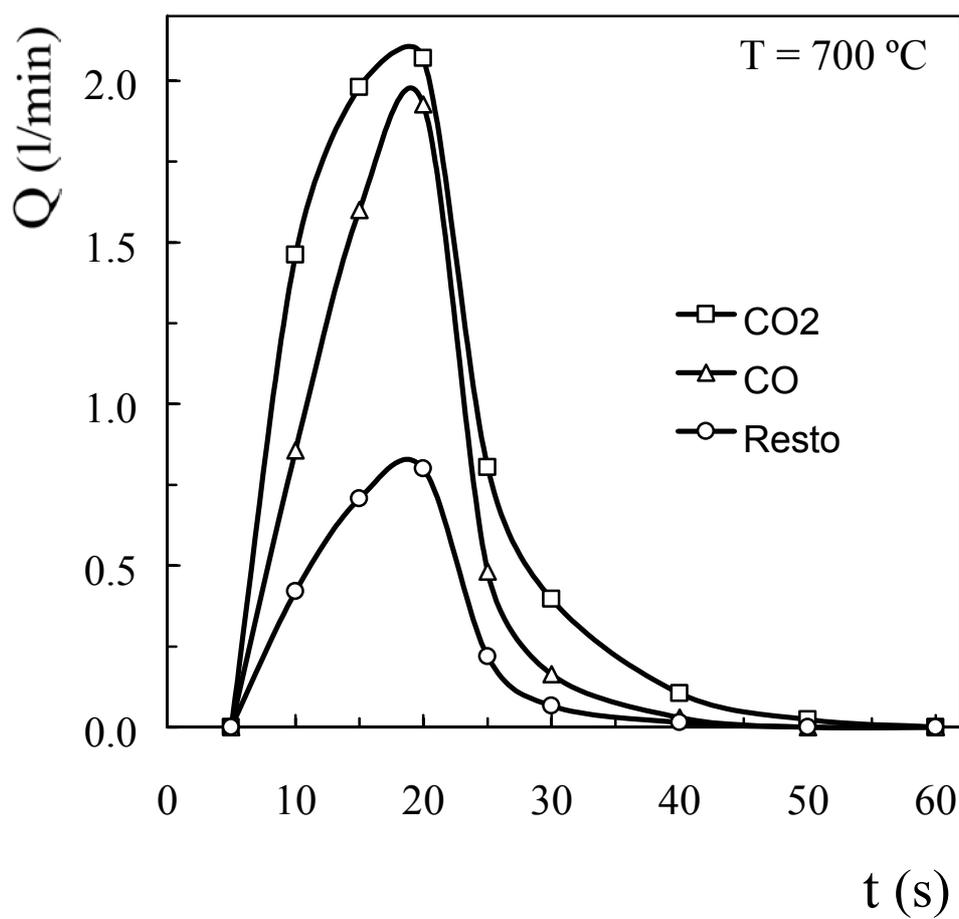


Figura G.3. Evolución con el tiempo de los caudales de los componentes gaseosos, CO_2 , CO y resto, para 700 °C .

APENDICE H

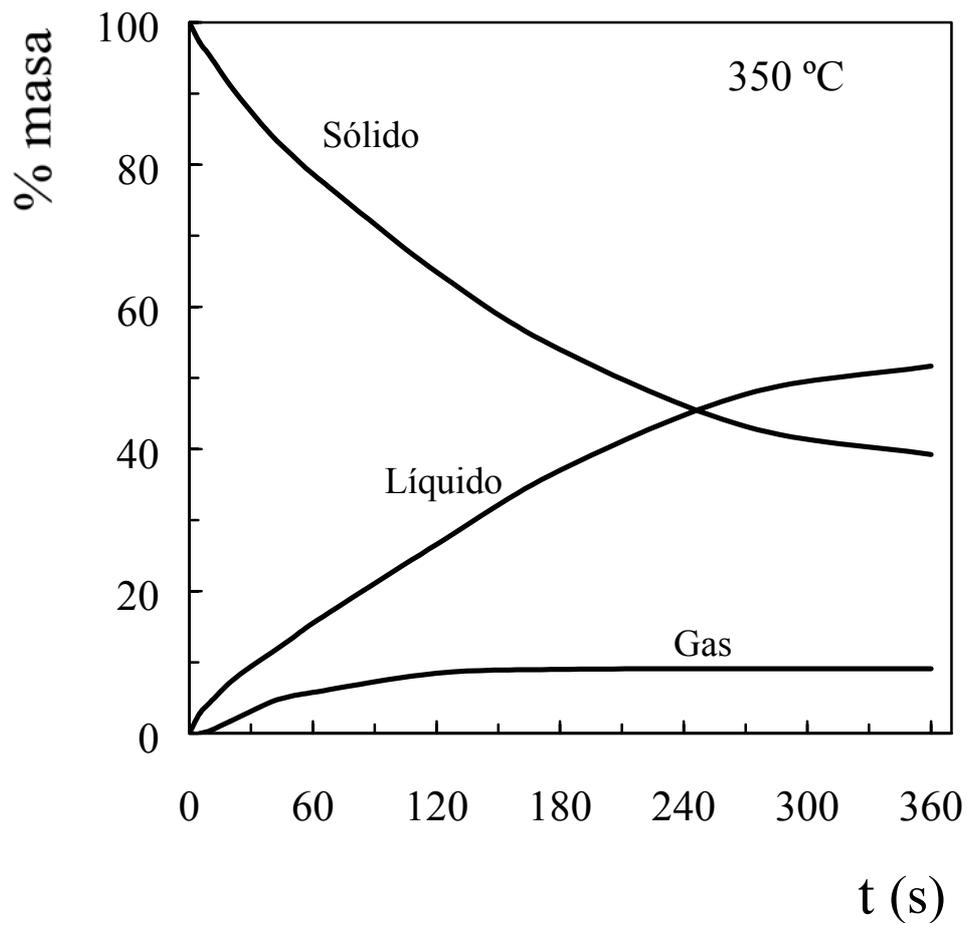


Figura H.1. Evolución con el tiempo de la distribución, en % en masa, de la fracción de sólido, gas y líquido volátil a 350 °C.

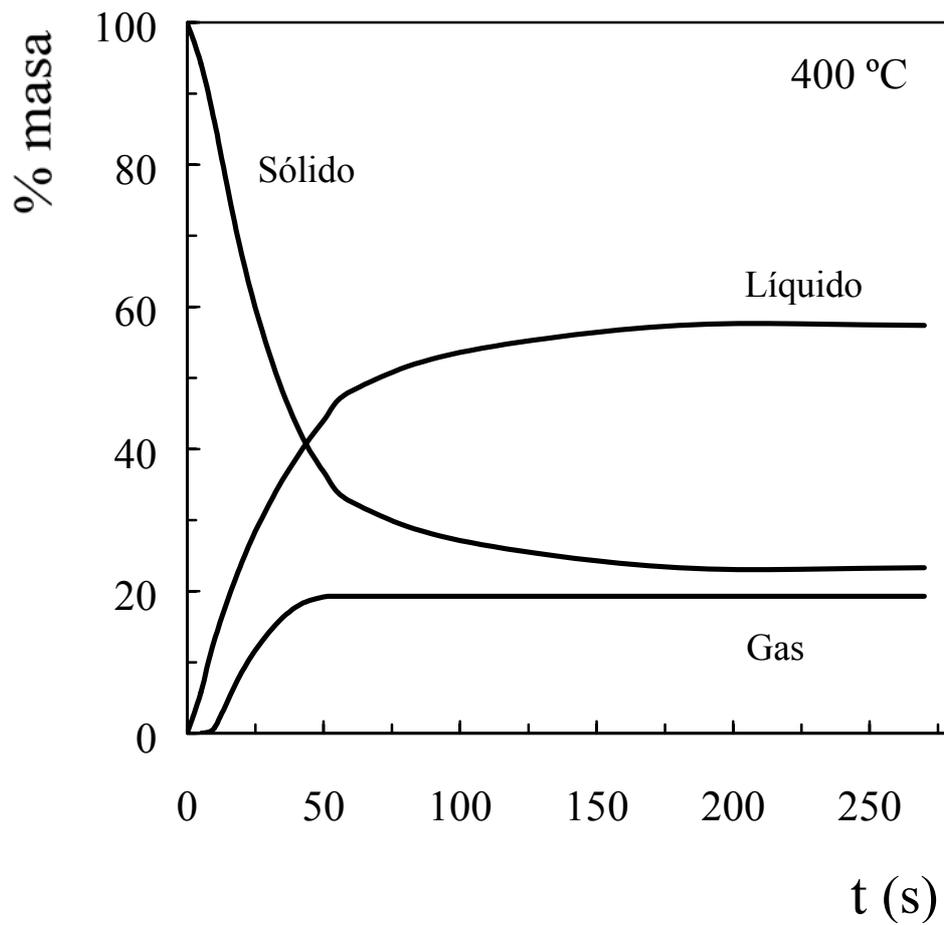


Figura H.2. Evolución con el tiempo de la distribución, en % en masa, de la fracción de sólido, gas y líquido volátil a 400 °C.

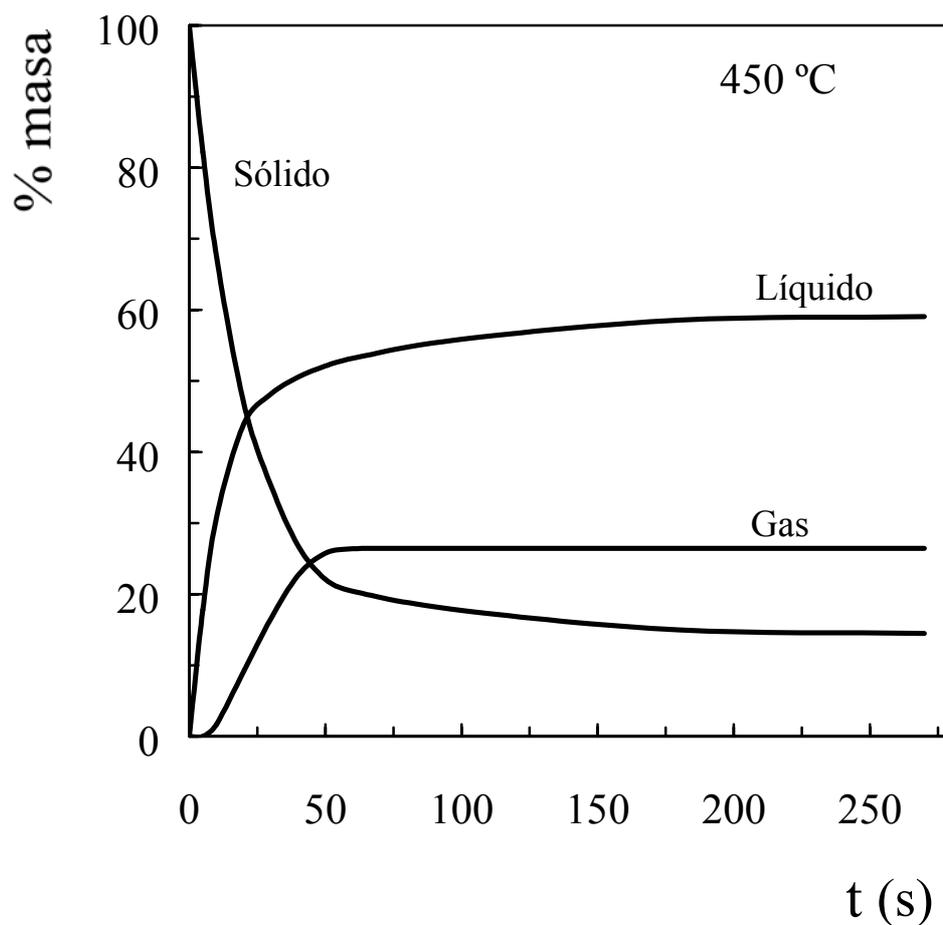


Figura H.3. Evolución con el tiempo de la distribución, en % en masa, de la fracción de sólido, gas y líquido volátil a 450 °C.

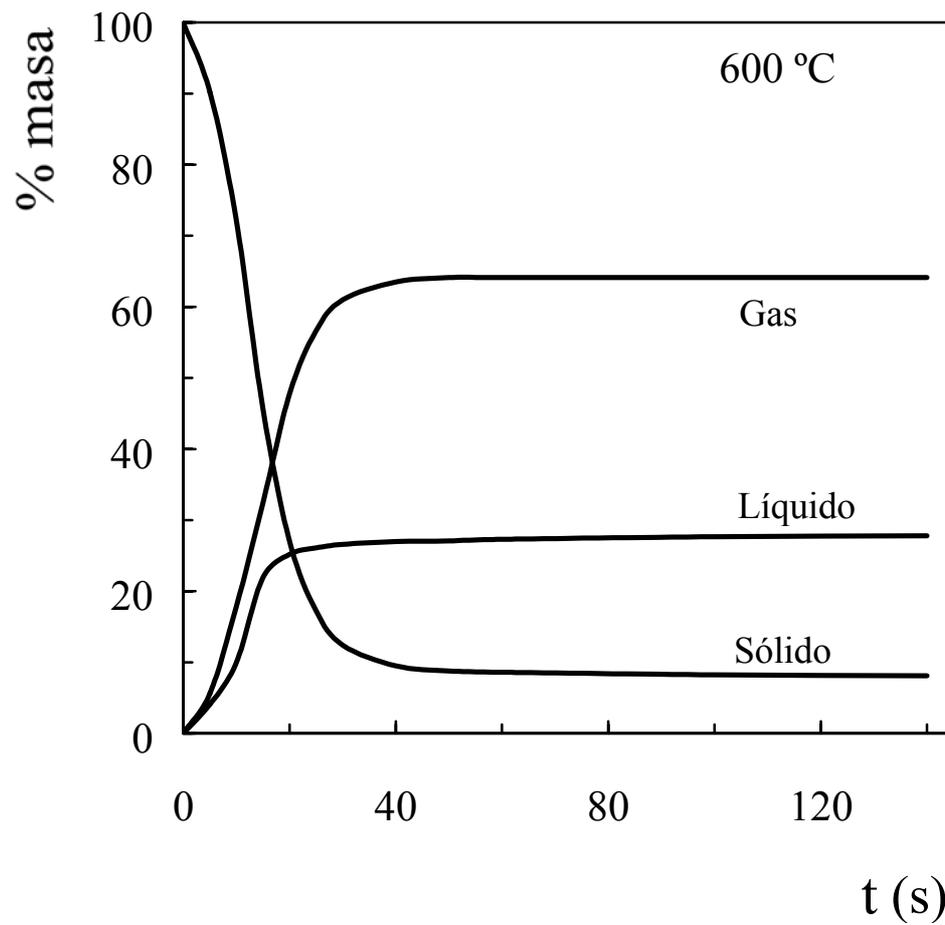


Figura H.4. Evolución con el tiempo de la distribución, en % en masa, de la fracción de sólido, gas y líquido volátil a 600 °C.

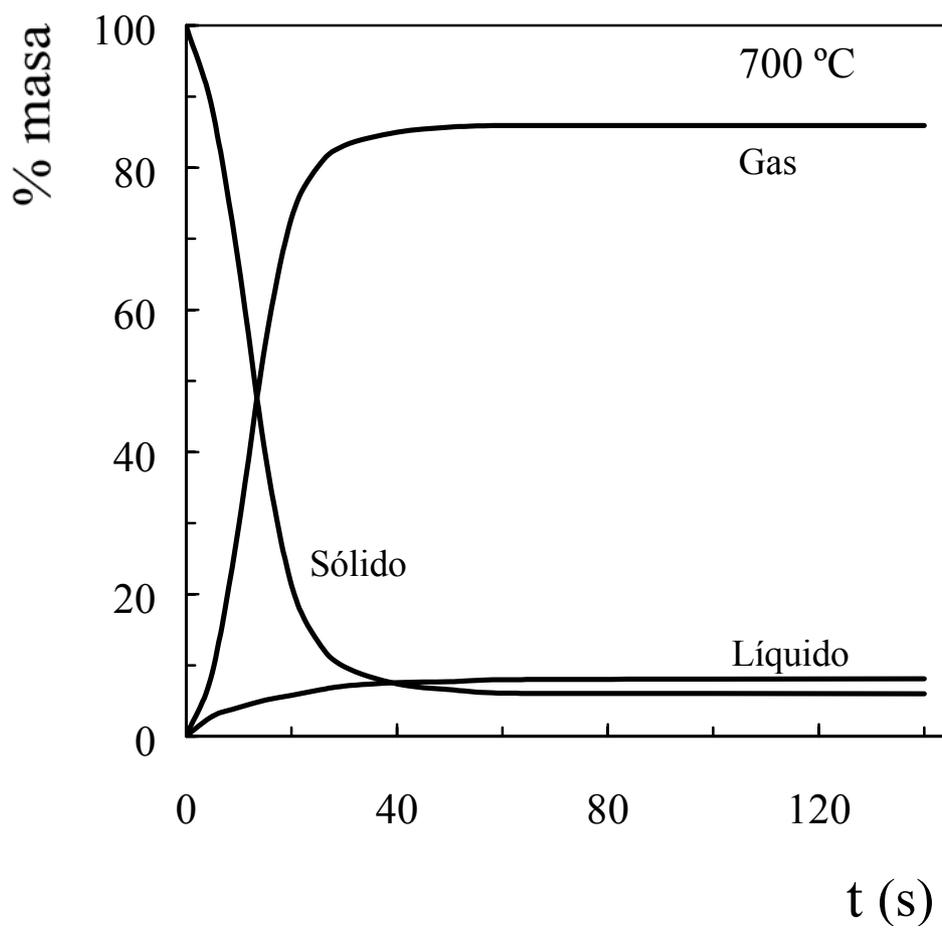


Figura H.5. Evolución con el tiempo de la distribución, en % en masa, de la fracción de sólido, gas y líquido volátil a 700 °C.

APENDICE I

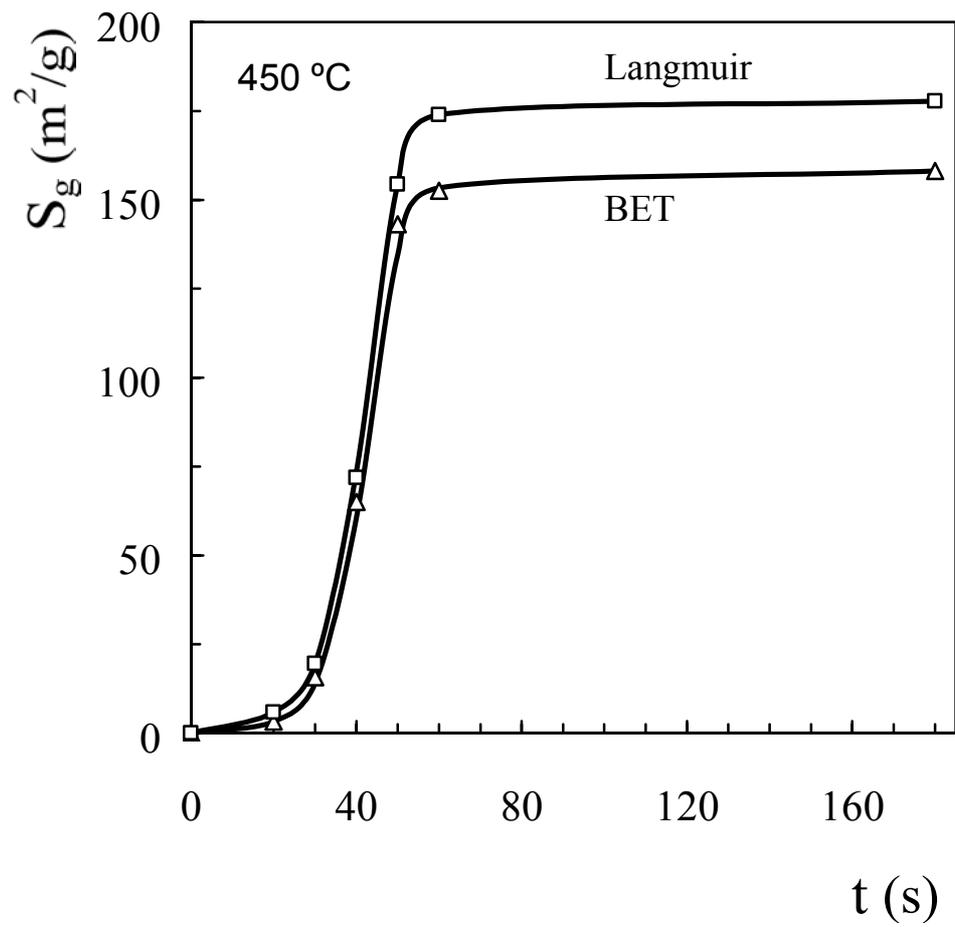


Figura I.1. Evolución de la superficie específica con el tiempo de reacción a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

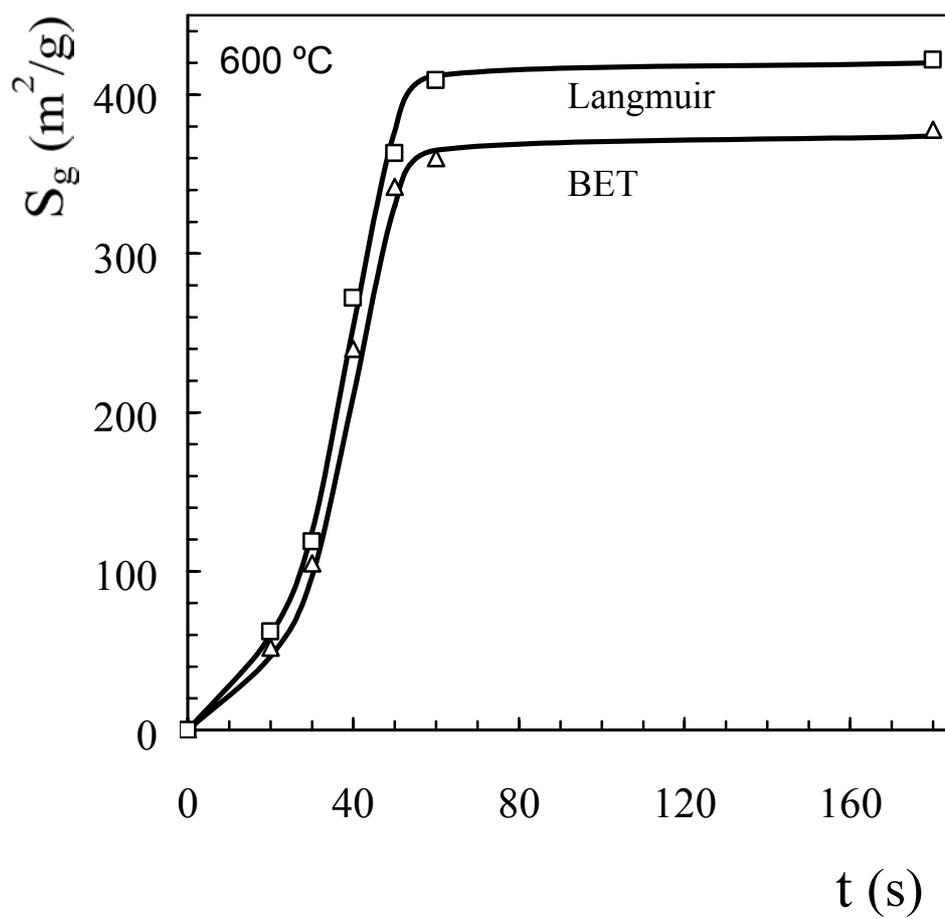


Figura I.2. Evolución de la superficie específica con el tiempo de reacción a 600 °C.

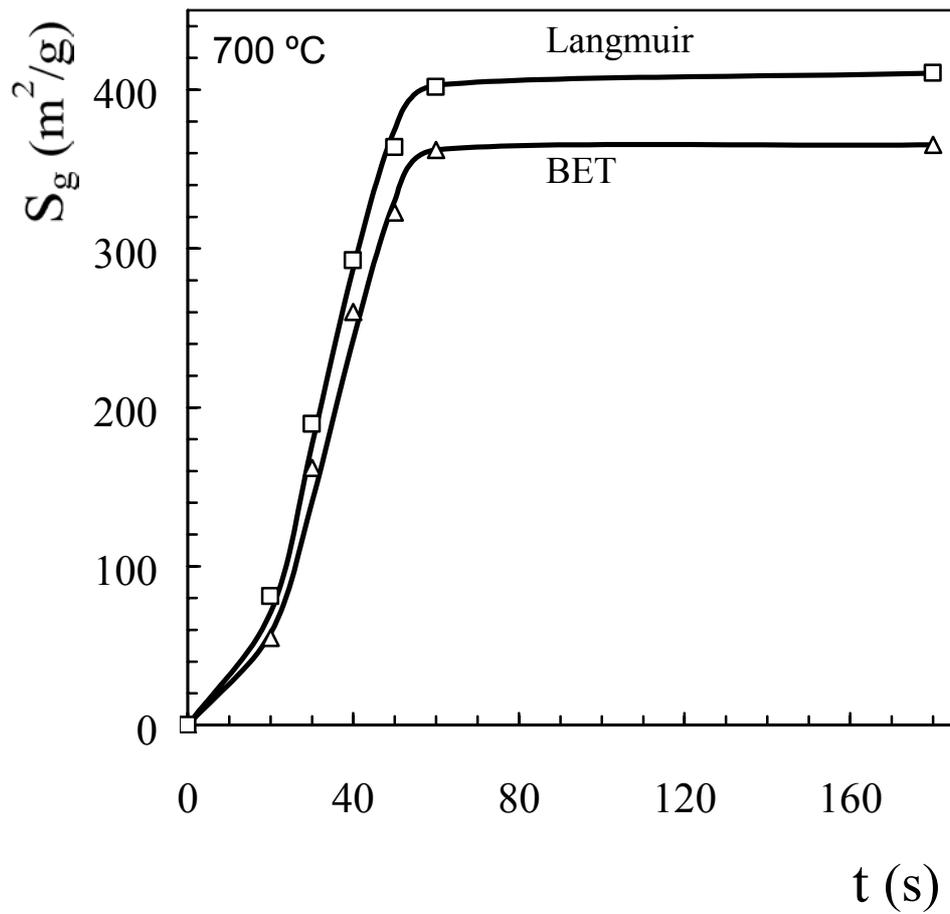


Figura I.3. Evolución de la superficie específica con el tiempo de reacción a 700 °C.