

Susana Martínez Lera

Modelado y análisis de sistemas de co- gasificación de biomasa y residuos plásticos

Departamento
Ingeniería Mecánica

Director/es
Pallarés Ranz, Javier

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

MODELADO Y ANÁLISIS DE SISTEMAS DE CO-GASIFICACIÓN DE BIOMASA Y RESIDUOS PLÁSTICOS

Autor

Susana Martínez Lera

Director/es

Pallarés Ranz, Javier

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Mecánica

2014



Universidad
Zaragoza



**Departamento de
Ingeniería Mecánica**
Universidad Zaragoza

Modelado y análisis de sistemas de co-gasificación de biomasa y residuos plásticos

Susana Martínez Lera

Tesis doctoral (PhD)

Director: Dr. Javier Pallarés Ranz

Agradecimientos

A mi director de tesis, el Dr Javier Pallarés, por su apoyo y su confianza constantes.

A Nacho, por estar a mi lado, siempre.

A Isa, por ser parte de lo que soy.

A Carlos, por escuchar como lo hace.

A Lucía, por su fe incondicional.

A mis padres y hermanos, por cuidarme así.

A las Químicas, por su amistad a prueba de tiempo y cambios.

A todos, gracias.

ÍNDICE GLOBAL

NOMENCLATURA	1
CAPÍTULO 1.	
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
1. Potencial de la gasificación de biomasa y plástico	4
2. Plantas de gasificación de combustibles alternativos	7
3. Objetivos y alcance de esta investigación	10
4. Referencias del capítulo 1	12
CAPÍTULO 2.	
EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS	15
1. Introducción	16
2. Instalación y procedimiento experimental	20
3. Análisis del proceso	27
4. Conclusiones sobre la viabilidad operacional del proceso	36
5. Referencias del capítulo 2	37
CAPÍTULO 3.	
MODELO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA	39
1. Introducción	41
2. Modelo fluidodinámico	46
3. Devolatilización primaria de la biomasa	53
4. Reacción de especies volátiles	70
5. Conversión del char	90
6. Validación del modelo de gasificación de biomasa	99
7. Resumen y conclusiones sobre el modelo de biomasa	106
8. Referencias del capítulo 3	107
CAPÍTULO 4.	
MODELO DE GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS	113
1. Consideraciones generales	114
2. Pirólisis de plásticos	115
3. Reacción de especies volátiles	126
4. Validación del modelo de gasificación de plásticos	132

5.	Resumen y conclusiones sobre el modelo de plástico	140
6.	Referencias del capítulo 4	141

CAPÍTULO 5.

ANÁLISIS Y DISEÑO DEL PROCESO DE CO-GASIFICACIÓN		144
1.	Objetivos y metodología de análisis	146
2.	Caracterización del proceso	147
3.	Influencia de las condiciones de operación	166
4.	Diseño de las condiciones de operación	183
5.	Referencias del capítulo 5	194

CAPÍTULO 6.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS		196
1.	Resumen y conclusiones generales	196
2.	Contribuciones principales de la investigación	201
3.	Perspectivas futuras	202

ANEXO.

PLANTAS DE GASIFICACIÓN DE RESIDUOS		203
-------------------------------------	--	-----

NOMENCLATURA

FÓRMULAS QUÍMICAS GENÉRICAS

C	Carbono o char sólido
$C_iH_jO_k$	Combustible original (en base seca y sin ceniza)
$C_iH_jO_k \cdot H_2O$	Combustible original (en condiciones de recepción)
CH_xO_y	Hidrocarburo (o alquitrán) genérico oxigenado por unidad de C
$C_zH_xO_y$	Hidrocarburo (o alquitrán) genérico oxigenado
C_nH_m	Hidrocarburo (o alquitrán) genérico no oxigenado
$C_6H_xO_y$	Molécula de alquitrán primario en este modelo
$C_{10}H_m$	Molécula del alquitrán secundario en este modelo

ABREVIATURAS

AE	Análisis elemental
AI	Análisis inmediato
CCE	Eficiencia de conversión de carbono (%)
Cen	Cenizas del combustible (% en condiciones de recepción)
CF	Carbono fijo del combustible (% en condiciones de recepción)
CGE	Eficiencia de gas frío (%)
Hum	Humedad del combustible (% en condiciones de recepción)
GAS	Tasa de gas generado
TAR	Tasa de alquitrán generado
Vol	Volátiles del combustible (% en condiciones de recepción)

VARIABLES

a	Coefficiente empírico de correlación o de ajuste	(variable)
A	Área interna del reactor	m ²
Ar	Número adimensional de Arquímedes	-
C, []	Concentración de sustancia	kmol/m ³
d	Diámetro de burbuja o de partícula	m
D	Diámetro interno del lecho	m
E	Energía de activación	kJ/mol
ER	Ratio de equivalencia (aire por unidad estequiométrica)	mol/mol
f	Factor empírico de expansión	m ³ /m ³
g	Gravedad	m/s ²
H	Altura total de una zona del reactor	m
k	Constante cinética de reacción	(variable)
K	Constante de equilibrio o de transferencia de materia	(variable)
m	Flujo másico por segundo	kg/s
M	Flujo másico por hora	kg/h
n	Flujo molar	kmol/s
Or	Número de orificios de la placa distribuidora	-
P	Presión (unidades según se indique en cada caso)	atm, bar
PCI	Poder calorífico inferior	kJ/kg
Q	Flujo de calor	kW
r	Velocidad de reacción	kmol/m ³ s
R	Ratio	-
Re	Número adimensional de Reynolds	-
RPE	Ratio de polímero (en base de energía)	kJ/kJ
SB	Ratio másico de vapor (por unidad másica de combustible)	kmol/kg
SC	Ratio molar de vapor (por unidad másica de combustible)	kg/kg

T	Temperatura	°C, K
TDH	Transport Disengaging Height	m
u	Velocidad	m/s
v	Caudal	m ³ /s
V	Volumen	m ³
x	Conversión de char	s ⁻¹
X	Composición porcentual (base másica)	%
X _n	Composición porcentual (base molar)	%
Y	Composición másica por unidad másica de combustible	kg/kg
Y _n	Composición molar por unidad másica de combustible	kmol/kg
z	Altura desde el distribuidor del reactor	m
ΔH	Entalpía de reacción (base másica)	kJ/kg
ΔH _n	Entalpía de reacción (base molar)	kJ/kmol
ε	Fracción de vacío en lecho fluidizado	m ³ /m ³
η	Rendimiento	%
ζ	Coficiente estequiométrico (base másica o molar)	-
μ	Viscosidad	Pa · s
ρ	Densidad	kg/m ³
τ	Tiempo de residencia	s
Ω	Resistencia al transporte de materia en la partícula	1/s

SUBÍNDICES

0	Inicial
b	Burbuja del lecho
C	Carbono (o char)
e	Emulsión del lecho
fases	Referente a la transferencia de materia entre fases
fb	Freeboard (zona superior del reactor de lecho fluido)
feed	Alimentación
fuel	Combustible
g	Referente al conjunto de gases
GA	Grado de aromáticos (aromáticos:alifáticos)
gasificacion	Referente al proceso de gasificación
het	Reacciones heterogéneas
hom	Reacciones homogéneas
i	Componentes de una mezcla de gas
in	Entrada
lecho	Lecho fluido
max	Máximo
mf	Mínima fluidización
min	Mínimo
mix	Mezclado en el lecho
neto	Referente al flujo neto
out	Salida
p	Partícula de sólido inerte
pared	Referente a las pérdidas en la pared del reactor
pirólisis	Proceso de pirólisis
r	Entalpía de reacción
ref	Temperatura de referencia
t	Terminal
WGS	Reacción agua – gas homogénea (<i>water-gas-shift</i>)
∞	Densidad o flujo ideal a una distancia del lecho infinita

CAPÍTULO 1.

Introducción y objetivos

1. POTENCIAL DE LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA Y PLÁSTICO	4
1.1. Los residuos como fuente de energía alternativa.....	4
1.2. Valorización térmica de residuos sólidos.....	5
1.2.1. La gasificación como medio de valorización térmica	5
1.2.2. Combustibles residuales considerados	6
2. PLANTAS DE GASIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS	7
2.1. Aplicaciones de la gasificación de residuos.....	7
2.2. Retos y perspectivas del proceso.....	9
3. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	10
4. REFERENCIAS AL CAPÍTULO 1	12

CAPÍTULO 1.

Introducción y objetivos

1 POTENCIAL DE LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA Y PLÁSTICO

1.1 Los residuos como fuente de energía alternativa

La dinámica de nuestra sociedad actual se apoya en el empleo de una gran cantidad de energía para mantener en funcionamiento todo tipo de actividades domésticas, industriales, comerciales, etc. Tradicionalmente, las fuentes de energía principales han sido los combustibles fósiles como el carbón o el petróleo, pero el carácter no renovable de estos y sus consecuencias sobre la contaminación ambiental y el cambio climático exigen un cambio hacia fuentes de energía alternativas que garanticen un desarrollo sostenible de la sociedad.

Por este motivo, en los últimos años tanto la comunidad científica como los legisladores han dirigido su atención hacia las energías renovables, que ofrecen una alternativa menos contaminante, más sostenible y estratégicamente más atractiva desde el punto de vista de la diversificación de combustibles y reducción de la dependencia energética externa [1].

Una de estas fuentes renovables es la biomasa, que se puede emplear en esquemas de combustión o gasificación análogos a los ya existentes para los combustibles fósiles, pero con una carga medioambiental muy inferior. En efecto, la biomasa no contribuye al cambio climático porque no genera gases de efecto invernadero en términos netos y se puede regenerar en un espacio de tiempo relativamente breve. Además, su disponibilidad geográfica está mucho más distribuida que los combustibles fósiles, de modo que también puede llevar asociados beneficios estratégicos y sociales. Por otro lado, parte de ella se presenta en forma de residuos agrícolas, forestales o municipales, cuyo aprovechamiento supondría de este modo una ventaja medioambiental adicional.

La enorme producción de residuos que se generan en la sociedad desarrollada actual (del orden de 2.9 toneladas por habitante y año en España [2]) supone un ingente desperdicio de recursos y una fuente de contaminación constante. Para garantizar el bienestar de las sociedades futuras, es fundamental que se adopten medidas que permitan mejorar el aprovechamiento de los materiales y energía, para lo cual se intentan impulsar medidas de reducción de la producción de materiales de desecho. Naturalmente, pese a los esfuerzos por reducir su volumen, resulta inevitable generar cierta cantidad de residuos, de modo que en paralelo a estas medidas se precisa desarrollar programas para su aprovechamiento. Aunque para algunos tipos de desechos el reciclaje es la mejor forma de recuperar su valor material y maximizar su vida útil, en otros resulta desaconsejable por la gran cantidad de energía o de contaminación que implica el proceso, o directamente inviable a nivel técnico o económico [3].

El aprovechamiento de los desechos de biomasa se lleva a cabo mediante su valorización energética. Este proceso es también preferible para algunas corrientes de residuos plásticos que no son apropiadas para el reciclado mecánico, con frecuencia porque se encuentran muy mezclados o parcialmente contaminados con materia orgánica. En estos casos, el reciclaje implica enormes esfuerzos de separación y pre-

tratamiento en su proceso de reciclado, y da lugar a un producto secundario de calidad muy inferior a la que el mercado requiere [4], por lo que tanto desde el punto de vista económico como medioambiental resulta mucho más atractiva la valorización energética [5].

En efecto, los residuos plásticos tienen un potencial particularmente elevado para la valorización térmica, ya que presentan un alto poder calorífico y una amplia disponibilidad. De acuerdo con Plastics Europe [6], durante las últimas décadas el uso de materiales poliméricos se ha incrementado de forma continua cerca de un 9% anual desde 1950, llegando en Europa a los 57 millones de toneladas en 2010. Diversos investigadores [5,7,8] e instituciones internacionales medioambientales [4,9,10] han reconocido el potencial energético de los residuos derivados de estos materiales e investigado sus opciones de aprovechamiento energético, que se discuten a continuación.

1.2 Valorización térmica de residuos sólidos

1.2.1 **La gasificación como medio de valorización térmica**

Existen varias alternativas para la valorización térmica de los residuos sólidos; una de ellas es la combustión convencional con recuperación de energía, que es una solución relativamente sencilla y bien conocida. Sin embargo, la incineración de residuos se asocia a algunos riesgos medioambientales relacionados con la emisión de gases contaminantes (como óxidos de nitrógeno y azufre o compuestos orgánicos volátiles), partículas, así como ciertas sustancias peligrosas como dioxinas y furanos [5]. Por otro lado, la generación de electricidad en procesos de combustión se basa en el empleo de turbinas de vapor, que requieren grandes instalaciones con una eficiencia eléctrica global limitada [11].

Una alternativa para la generación eléctrica a partir de residuos sólidos es su gasificación, en la cual se someten a elevadas temperaturas en una atmósfera pobre en oxígeno, de modo que el material se transforma en un gas combustible denominado gas producto o gas de síntesis.

La gasificación no es una tecnología reciente, sino que su aplicación estaba ya muy extendida en el siglo XIX como medio de obtención de gas ciudad a partir de carbón para la iluminación de ciudades. De acuerdo con la base de datos elaborada por el Laboratorio Nacional de Tecnología Energética (NETL) del gobierno de EEUU, en 2010 había instalados en el mundo 51 GW de gasificación de carbón, 7 GW de coque de petróleo y 19 GW de otros derivados del petróleo [12]. Además, la gasificación de madera a pequeña escala es una tecnología madura, y poco a poco va extendiéndose en el mercado energético mundial [13]. Sin embargo, pese a que los primeros desarrollos de gasificación de residuos fueron realizados ya a comienzos de los años 70 [14], a día de hoy todavía no ha alcanzado la madurez comercial [12,15].

Pese a que la tecnología de gasificación existe desde hace tiempo, ha sido en las últimas décadas cuando se ha recuperado interés por su desarrollo. Por una parte, esto se debe a que, a gran escala, la gasificación en ciclo combinado (IGCC) presenta una eficiencia eléctrica superior al ciclo de vapor análogo, da lugar a menos volumen de gases contaminantes y con menos proporción de sustancias nocivas [16]. Por su parte, esta tecnología además facilita la integración de la captura de CO₂ en comparación con un ciclo convencional de vapor, lo que en el futuro podría ser una de las estrategias clave para frenar la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera [17].

En todo caso, los procesos a gran escala precisan de suministros de combustible grandes y estables, y éste no es el caso de los materiales residuales. Por ello, estos se

orientan más hacia instalaciones de pequeña y mediana escala, donde las instalaciones de gasificación permiten generar electricidad mediante motores de gas que son más eficientes energéticamente y económicamente que los ciclos de vapor análogos [8,18,19]. Por otra parte, la gasificación exige menos inversión en procesos de limpieza de gases debido a que produce un volumen mucho menor, y además genera menos emisiones de óxidos de nitrógeno, partículas, dioxinas y furanos e inquemados [7][19].

Además, los procesos de gasificación facilitan la valorización de residuos complicados frente a la combustión directa (húmedos, de bajo PCI, residuales...) y, además de la producción de electricidad, el gas generado presenta un amplio potencial de utilización para el reciclado químico de residuos para la síntesis de hidrógeno, metano, gas natural o metanol [18,21].

1.2.2 Combustibles residuales considerados

Esta investigación pretende examinar el aprovechamiento conjunto y aislado de materiales de biomasa y plásticos. Naturalmente, no todos los materiales son aptos para su tratamiento térmico en este tipo de instalaciones, ya que el contenido en ciertos elementos químicos puede generar emisiones que requerirían un esfuerzo de purificación que haría insostenible la planta. Así, plásticos como el PVC o materiales de biomasa como la paja de cereal contienen cloro, el cual puede ser el origen de compuestos peligrosos como las dioxinas en las condiciones de operación consideradas. Por otro lado, es preferible evitar materiales con contenidos elevados en metales pesados, ya que de lo contrario el lecho podría contaminarse y debería ser tratado como un residuo peligroso [22].

En todo caso, existe una gran cantidad de materiales tanto residuales como biomásicos que se podrían gasificar en condiciones seguras, permitiendo transformar materiales de desecho en energía de alto valor añadido con una elevada eficiencia y, en su caso, evitando su deposición y acumulación en vertederos. De hecho, como se verá, las instalaciones de biomasa están tecnológicamente listas, y se están comercializando a pequeña y mediana escala. La gran mayoría de los gasificadores de residuos examinados emplean madera (en pellets o astillas) o residuos agrícolas, ya que es un combustible relativamente limpio, de alta disponibilidad y fácil de comercializar y gestionar [13].

Por su parte, no existen plantas comerciales de gasificación o co-gasificación de residuos plásticos, aunque sí varios proyectos de demostración en marcha [23,24]. Los dos tipos de polímeros más demandados en Europa son el polietileno (de baja y de alta densidad), que representa el 29% del mercado de plásticos, y el polipropileno, que asciende al 19% [25]. Dentro de éstos, los plásticos de embalaje (en su mayoría compuestos por las dos poliolefinas mencionadas) representan un 39% de la demanda global, gran parte de los cuales acaban siendo descartados en vertederos [2]. Este tipo de polímeros no contienen componentes peligrosos en su composición [26], y se descomponen en hidrocarburos de alto poder calorífico al someterlos a ambientes a alta temperatura.

Es cierto que, muchas veces, los residuos de estos polímeros se recogen mezclados con otros materiales plásticos. Sin embargo, el estado del arte de los procesos de separación de materiales permite hoy en día aislar los distintos tipos de plásticos con precisión (mediante hidrociclones, separadores triboeléctricos, espectroscopía de rayos X... [7]). De hecho, las principales dificultades asociadas a la separación de plásticos hoy en día se asocian más a la falta de infraestructura y los costes de la recolección selectiva de residuos que a obstáculos técnicos reales [3].

Pese a que la gasificación de residuos plásticos se halla todavía en fase de investigación, su viabilidad técnica viene avalada por estudios de distintos investigadores. En ellos se demuestran que es posible obtener un gas combustible

(entre 3 y 8 MJ/Nm³) apropiado para la generación eléctrica en motores o turbinas a partir de materiales residuales como polietileno [26,27], polipropileno [28,29], PVC [30], PET [31], neumáticos usados [32,33], pellets derivados de materiales de residuos sólidos municipales mezclados [34]... De hecho, se espera que en los próximos años crezca en Europa el empleo como combustible de sólidos plásticos recuperados [25].

2 PLANTAS DE GASIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

2.1 Aplicaciones de la gasificación de residuos

Dentro del marco de esta investigación y con objeto de adquirir una visión global del estado del arte de esta tecnología, se ha realizado una revisión de las plantas de gasificación de residuos que existen en activo. En ella se han incluido gasificadores de distinta naturaleza como lechos fluidos burbujeantes, circulantes y duales, lechos fijos de corrientes paralelas y contracorriente...; sin embargo, se han excluido de la revisión los gasificadores de plasma, ya que la naturaleza y los costes de inversión asociados difieren mucho del resto, y no son apropiados para las dimensiones (pequeña y mediana escala) y las aplicaciones (generación de electricidad con motor de combustión interna) que aquí se han establecido como objetivos.

La Tabla 1 muestra un resumen de las más relevantes (los datos detallados pueden consultarse en el Anexo I) que, como se ven, existen en un amplio rango de dimensiones de pequeña a mediana escala. En ella se aprecia que muchas de las plantas existentes de gasificación se basan en tecnología madura (como los lechos fluidos o los fijos), y sólo unas pocas son desarrollos nuevos, tales como los lechos circulantes duales desarrollados por la Universidad de Dinamarca [35]. Por otro lado, se advierte que la mayor parte de las plantas operan sólo con aire y, casi todas las que introducen vapor al sistema son instalaciones de demostración.

Tabla 1. Resumen de plantas de gasificación en funcionamiento

Ref.	Nombre	M _{fuel} [kg/h]	Tipo ¹	Agente gasif. ²	Combustible	Estado ³	Aplicación ⁴
[36]	Bladel BTG	90	BFB	A	purines	DEM	ICE CHP
[23]	FluGas	100	BFB	A+V	plástico	DEM	ICE CHP
[37]	INERCO	~500	BFB	A	madera, res. agrícolas	DEM	BURNER
[38]	EPI	157.000	BFB	A	res. construcción	COM	BURNER
[39]	Movialsa	4 x 1.000	BFB	A	madera, res. agrícolas	COM	ICE CHP
[40]	Guascor	850- 1.700	PBFB	A	madera, res. agrícolas	COM	ICE CHP
[41]	Carbona	~4.000	PBFB	A+V	madera	DEM	ICE CHP
[42]	Varnåmo	~4.000	PCFB	V+O ₂	madera, res. agrícolas	DEM	IGCC
[43]	Güssing	2-3	FICFB	A+V	madera	DEM	ICE CHP
[44]	Oberwart	-	FICFB	A+V	madera	DEM	ICE + ORC
[45]	Villach	4.000	FICFB	A+V	madera	DEM	ICE CHP
[46]	CPC Biomax	22	D	A	madera, res. agrícolas	COM	ICE CHP
[47]	INFINITE	15 - 600	D / U	A	madera, res. agrícolas	COM	ICE CHP
[48]	Xylowatt	270- 1.350	D	A	madera	COM	ICE CHP

[49]	Pyroforce	600	D	A	madera	COM	ICE CHP
[50]	Taim Weser	700	D	A	madera	DEM	ICE CHP
[51]	Bioampere	250	Py + D	A+V	madera, res. agrícolas	COM	ICE CHP
[35]	Viking DTU	~ 20	Py + D	A	madera	DEM	ICE CHP
[52]	Weiss DTU	230-1.100	Py + D	A	madera	COM	ICE CHP
[53]	Stirling	70	U	A	madera	COM	Stirling
[54]	Harboøre	~4.700	U	A+V	madera	DEM	ICE CHP
[55]	Nexterra	1.000-10.000	U	A	madera	COM	BURNER / ICE
[56]	MAXAM	250	-	A	CDR	COM	ICE CHP
[57]	GreenE	500	-	A	residuos	COM	ICE CHP

¹ Tipos de gasificador:

BFB = Lecho fluido burbujeante
 PBFB = Lecho fluido burbujeante presurizado
 PCFB = Lecho fluido circulante presurizado
 FICFB = Lecho fluido circulante dual
 D = Lecho fijo de corrientes paralelas (downdraft)
 U = Lecho fijo de contracorriente (udraft)
 Py = Tornillo de pre-pirólisis

² Tipos de agente gasificante:

A = Aire como agente gasificante
 V = Vapor como agente gasificante
 O₂ = Oxígeno como agente gasificante

⁵ Estado comercial de la instalación:

DEM = Instalación de demostración
 COM = Instalación comercial

⁴ Aplicación final del gas de síntesis:

BURNER = Post-combustión del gas de síntesis
 ICE = Motor de combustión interna
 CHP = Cogeneración de energía
 Stirling = Motor de Stirling

Pese a que la tecnología se encuentra todavía en desarrollo, en los últimos años han surgido distintas empresas para su comercialización a escalas pequeña y mediana, lo que sugiere que existe un interés y un potencial real en las instalaciones de gasificación basadas en combustibles alternativos. Naturalmente, las primeras instalaciones en ponerse en funcionamiento son aquellas que resulten de implementación más sencilla y menor riesgo en la inversión; en este caso, se trataría de la aplicación térmica del gas [58], que consiste en su incineración junto con otros combustibles para satisfacer demandas térmicas o bien para la generación de electricidad en ciclos de vapor.

Esta alternativa de generación no permite aprovechar el valor químico de los combustibles residuales de la forma en que lo hacen los procesos de generación eléctrica. Pese a que existen diversas tecnologías disponibles en el mercado para generar electricidad a partir de gas a pequeña y mediana escala (motores de combustión interna, microturbinas, turbinas de ciclo orgánico de Rankine, motores Stirling... [59,60]), la casi totalidad de las instalaciones identificadas se basan en motores de gas.

Esto se debe a que, a estas escalas, los motores son más eficientes y más baratos que las alternativas, así como más maduros tecnológicamente. Por otra parte, es importante destacar que la rentabilidad económica del sistema precisa el aprovechamiento del calor extraído, por lo que se precisa una demanda térmica grande y estable [15,60,61]. Algunos ejemplos de aplicaciones que pueden garantizar esta son los sistemas de calefacción de distrito o las instalaciones industriales.

Dentro de los tipos de gasificador analizados, los lechos fluidos son particularmente apropiados para la gestión de residuos, ya que su versatilidad y flexibilidad les permiten tratar con composiciones y propiedades físicas variables [7,8]. Además, pueden admitir varios materiales simultáneamente, lo cual permite reducir los esfuerzos en el pre-tratamiento de los sólidos (en especial, en lo referente a separación de recogida de residuos mezclados), así como incrementar la seguridad de suministro

gracias a la posibilidad de co-gasificar materiales procedentes de diversas fuentes. Esto último es particularmente importante para la gestión de ciertos tipos de biomasa, que muestran un carácter estacional, así como de los residuos, que pueden estar sujetos a una producción variable.

2.2 Retos y perspectivas del proceso

Pese al atractivo del proceso de gasificación tanto como sistema de gestión eficiente de residuos como en forma de estrategia para diversificar las fuentes de energía, existen todavía barreras a su desarrollo efectivo, relacionadas principalmente con la percepción negativa que existe asociada a su potencial contaminante, y del elevado nivel de incertidumbre asociado a ellas [4]. En primer lugar, éste se deriva a su vez de las dudas sobre la fiabilidad técnica [19,20]; en segundo lugar, es consecuencia de la ausencia de datos sistemáticos y objetivos con los que poder evaluar las alternativas posibles de diseño [4].

En efecto, uno de los principales retos al que se enfrenta la gasificación de residuos es la ausencia de un control preciso de las características del gas producto en función del combustible alimentado (en especial, teniendo en cuenta la heterogeneidad que los caracteriza) y los parámetros de operación en cuanto a composición, producción de alquitranes, eficiencia [60-62]... De acuerdo con Al-Salem [5], para posibilitar la transición de esta tecnología a escala comercial es esencial continuar investigando a escala piloto para desarrollar modelos del proceso que permitan diseñar y controlar la instalación de acuerdo a los requerimientos del producto final deseado.

En este sentido, la generación de alquitranes y otros contaminantes en el gas de salida son aspectos técnicos que todavía no han sido totalmente resueltos, ya que las técnicas actuales de purificación de gases incrementan notablemente los costes de inversión y operación. Además, el correcto funcionamiento del sistema de limpieza de gases determina la viabilidad técnica de toda la planta [13]. Como se ha dicho, es posible evitar cierto tipo de contaminantes peligrosos si se seleccionan combustibles que presenten fracciones limitadas de los elementos que los generan. Por su parte, la generación de alquitranes resulta inevitable en los procesos de gasificación [27,62,63] y tiene un impacto considerable en la fiabilidad de la operación y en el coste económico de la planta. Para paliarlo, se están investigando diversas estrategias para limitar parcialmente la generación de alquitrán, que se asocian tanto a tipo de combustible y el pre-tratamiento adecuado, como a la optimización de las condiciones de operación, así como al propio diseño del sistema de limpieza.

Otra de las fuentes de incertidumbre que rodean a esta tecnología está relacionada con la naturaleza de los propios residuos, que trae consigo dudas asociadas tanto a su disponibilidad como a su composición. Esto dificulta el diseño de las plantas de gasificación y la planificación de su operación, además de suponer una barrera adicional al establecimiento de esta tecnología. Si fuese posible diseñar una planta flexible, que admitiese y permitiese controlar la operación con distintos tipos de combustible, las perspectivas de la tecnología podrían mejorar ante el incremento de la cantidad y disponibilidad del material. Así, la co-gasificación de biomasa y plásticos se plantea aquí como una estrategia para favorecer este cambio y, como se verá, para mejorar la eficiencia global del proceso.

Los experimentos de co-gasificación de residuos con otros combustibles realizados por diversos investigadores han permitido identificar numerosas ventajas del proceso. Distintos estudios demuestran la existencia de sinergias derivadas del empleo combinado de los combustibles frente a su uso individual. Hasta la fecha, la mayoría de las investigaciones sobre co-gasificación habían analizado y demostrado los beneficios de emplear como combustible mezclas de carbón y biomasa [64-67].

Sin embargo, existen diversos estudios [68-70] que demuestran que añadir plástico al proceso puede presentar ventajas adicionales, además de proporcionar una vía de eliminar los residuos aprovechando parte de su valor. En ellas se prueba que la adición de plástico a la gasificación de carbón facilita la ignición [31,65] y mejora la conversión de carbón [68,69], el contenido calorífico y la producción de gas [70]. Su influencia puede ser especialmente significativa cuando se trata de carbones de bajo rango (por ejemplo, procedente de rechazos), ya que el elevado contenido en volátiles de los plásticos (casi un 100%) y su casi nulo contenido en cenizas contrarrestan las características del carbón, permitiendo una reacción más estable, rápida y eficiente, de manera análoga a las mezclas con ciertos residuos biomásicos. La co-gasificación de residuos plásticos con biomasa ha demostrado también beneficios notables en experimentos con diversos tipos de madera [71,74] con residuos agrícolas [75].

De acuerdo con las conclusiones de estos trabajos, la selección de la composición de las mezclas de combustible en esquemas de co-gasificación o la adición de determinadas fracciones a procesos existentes puede ayudar al control de las características del gas producto en cuanto a composición química, contenido de alquitranes, poder calorífico...

Pese a que la co-gasificación de residuos plásticos presenta un gran potencial, su aplicación a la producción de gas sintético para generación de energía se encuentra todavía en estado de investigación. Ésta se centra, por el momento, en estudios experimentales como los que se han mencionado arriba, pero no existen herramientas sistemáticas de análisis objetivo del proceso, que permitan cuantificar sus beneficios y así contribuir a despejar la incertidumbre que rodea estos procesos.

3 OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo general:

Como objetivo general de esta investigación, se propone demostrar la viabilidad y el interés de la valorización termoquímica de los residuos plásticos en procesos de gasificación y co-gasificación con biomasa para su uso energético en plantas de generación eléctrica con motores alternativos. En este análisis, se desea cuantificar el potencial del proceso y desarrollar una estrategia de diseño para maximizar su aprovechamiento. Para ello, se llevará a cabo un estudio del sistema en profundidad y se desarrollará un modelo de simulación del proceso bajo un amplio abanico de casos realistas, que permita analizar el proceso en detalle y extraer conclusiones para cumplir dicho objetivo.

Derivados del propósito general de esta investigación se establecen una serie de objetivos específicos de naturaleza y metodología diversas. Las tareas y resultados asociados a cada uno de ellos se expondrán a lo largo de la presente memoria:

1. Caracterización preliminar del proceso:

En primer lugar y considerando la novedad del proceso, se considera importante realizar una caracterización preliminar detallada del mismo, con objeto de determinar el estado del arte de la tecnología y el interés existente por desarrollarla, conocer sus particularidades y principales dificultades, así como profundizar en el conocimiento de su dinámica interna. De esta primera evaluación se ha extraído el compendio de plantas de gasificación que se recoge en el Anexo I.

Una parte clave de la caracterización preliminar del proceso es la evaluación experimental de la gasificación de plásticos en la instalación de gasificación de CIRCE, con un doble propósito. En primer lugar, verificar la viabilidad técnica de su operación

en continuo, identificando las principales dificultades operacionales del proceso y describiendo las implicaciones que éstas tienen sobre el diseño de estos sistemas. En segundo lugar, los resultados experimentales proporcionarán información valiosa del proceso, que se empleará en fases posteriores de la investigación para validar el modelo de gasificación de plástico.

Como material representativo de los residuos plásticos de interés, se ha escogido para la experimentación la fracción rechazada de los residuos film de un centro de gestión de residuos. Como se ha visto, se trata de uno de los residuos plásticos más frecuentes, compuesto por polietileno de baja densidad (que se ha señalado como uno de los materiales de interés) y no es reciclable por otras vías, de modo que su reciclado químico supone una alternativa atractiva. La descripción de los experimentos y las conclusiones extraídas se recogen en el capítulo 2 de este documento.

2. Modelado de la gasificación y co-gasificación

La segunda etapa de la investigación consiste en el desarrollo de un modelo semiempírico completo y detallado de los procesos de gasificación y co-gasificación, que permita comparar objetivamente y en detalle los resultados de los sistemas operados con biomasa, con residuos plásticos y con mezclas de ambos bajo un amplio abanico de condiciones experimentales.

El modelo se ha desarrollado y validado empleando sendos materiales de referencia; como representante de los residuos plásticos se ha empleado el mismo material que en la experimentación: el polietileno de baja densidad. Por su parte, la biomasa se representa aquí mediante pellets de madera, que como se ha visto es el combustible de biomasa más ampliamente empleado.

El modelo desarrollado debe permitir establecer de forma objetiva y realista el potencial real del proceso, así como proporcionar directrices acerca de su diseño. Para ello, debe ser capaz de simular el comportamiento fluidodinámico, químico y térmico del proceso de gasificación con aire, con vapor o con sus mezclas, así como predecir objetivamente el resultado global del proceso en función de sus variables de diseño.

La representación del proceso global se ha construido a partir del desarrollo de dos modelos de simulación independientes pero interrelacionados de gasificación individual de madera y polietileno. La definición de ambos se fundamenta en un extenso examen al estado del conocimiento científico actual sobre cada subproceso, y un análisis crítico subsiguiente a las suposiciones, estrategias, procedimientos y datos empleados en las propuestas existentes. El desarrollo, la definición final y la validación del modelo de gasificación de biomasa se detalla en el capítulo 3 de este documento, mientras que el capítulo 4 recoge el de gasificación de plásticos.

Con objeto de garantizar que los análisis extraídos de las simulaciones sean realistas y fiables, el modelo de simulación debe ser suficientemente validado para el rango de condiciones de interés; dentro de esta investigación, el modelo construido se ha validado para un amplio rango de casos (que incluyen tanto datos de instalaciones de bibliografía como los datos experimentales). La validación de ambos modelos de gasificación individual se recoge al final de sus correspondientes capítulos.

3. Análisis de los procesos de biomasa, plástico y co-gasificación

Una vez validado, el modelo de simulación resulta una herramienta muy valiosa para analizar los procesos de interés bajo un amplio rango de casos, y así determinar su potencial y orientar acerca del diseño de su operación. Bajo esta perspectiva y considerando el objetivo general de este proyecto, se ha realizado un abanico de

análisis detallados, con objeto de extraer conclusiones sobre ambos aspectos. Estos estudios se recogen en el capítulo 5 de este documento.

En primer lugar, resulta de interés realizar una comparación científica detallada de la dinámica y los resultados de los procesos de gasificación de madera y polímeros, con un triple objetivo. Por un lado, evaluar el interés de gasificar residuos plásticos aislados, determinando sus beneficios sobre el comportamiento de materiales que han sido más estudiados (en este caso, la madera) y que por tanto puede servir como referencia. Por otro lado, se desea realizar una comparación del proceso de co-gasificación con respecto a la operación con un solo combustible, con el objeto de determinar si podría resultar de interés y si presenta alguna ventaja sobre aquellos. Además, esta evaluación sirve para identificar las diferencias principales en la operación con ambos combustibles, las cuales deben sentar las bases para determinar las diferencias en su diseño y, con ella, las restricciones al diseño de la operación combinada en co-gasificación.

A continuación, se emplean las simulaciones del modelo para una determinación sistemática de la influencia de las variables de operación sobre el comportamiento de los procesos, tanto con combustibles individuales como en esquemas de co-gasificación. El objetivo es ofrecer un marco claro y objetivo de rangos de viabilidad aceptables, e identificar los parámetros de operación claves en el diseño de la operación.

La última fase de la investigación del proceso persigue alcanzar un conocimiento detallado del sistema que permita establecer una estrategia de diseño de la operación tanto para los procesos individuales y combinados, que consiga un rendimiento óptimo de acuerdo con los criterios de diseño establecidos. Para realizar esto, se partirá de los rangos de operación que se han identificado como viables en análisis anteriores, y se identifica la estrategia que permite optimizar el resultado dentro de los mismos.

4 REFERENCIAS del capítulo 1

- [1]. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 *on the promotion of the use of energy from renewable sources* Official Journal of the European Union (2009)
- [2]. Eurostat. Environmental Data Centre for Waste - <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/introduction/>
- [3]. Environmental European Agency. *Diverting waste from landfill - Effectiveness of waste-management policies in the European Union*. EEA Report (2009) No 7/2009
- [4]. International Energy Agency. Energy from Waste. Summary and Conclusions from the IEA Bioenergy ExCo56 Workshop (2009)
- [5]. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*, Waste Management 29 (2009) 2625–2643
- [6]. Plastics Europe. *Plastics – the Facts 2010*. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009 (2010)
- [7]. Arena U, *Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review*. Waste Management 32 (2012) 625–639
- [8]. Belgiorio V, De Feo G, Della Rocca C, Napoli RMA, *Energy from gasification of solid wastes*, Waste Management 23 (2003) 1–15
- [9]. Instituto para la Diversificación y el Ahorro de la Energía (IDAE); *Situación y potencial de valorización energética directa de residuos*. Estudio Técnico PER 2011-2020 (2011)
- [10]. Haig S, Morrish L, Morton R, Onwuamaegbu U, Speller P, Wilkinson S, *Plastics to oil products. IFM002 final report*, Zero Waste Scotland (2013)
- [11]. Wang L, Weller CL, Jones DD, Hanna MA, *Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production*, Biomass and bioenergy 32 (2008) 573–581

- [12]. National Energy Technologies Laboratory (NETL); 2010 Gasification Database. (2010)
- [13]. Lettner F, Timmerer H, Haselbacher P, *Biomass gasification – State of the art description* (Deliverable 8 of the guideline for safe and eco-friendly biomass gasification - Intelligent Energy – Europe (IEE) (2007)
- [14]. International Energy Agency (IEA). IEA Biomass Agreement. Task X: *Biomass utilization. Biomass thermal gasification and gas turns activity*. Sub-task 6: *Gasification of Waste*. Rensfelt E.; Summary and Conclusions of Twenty-five Years of Development (1996)
- [15]. International Energy Agency (IEA). IEA Bioenergy Agreement. Task 33: *Thermal Gasification of Biomass*. Work Shop No. 1. Babu SP,: *Perspectives on Biomass Gasification*
- [16]. Baratieri M, Baggio P, Bosio B, Grigante M, Longo GA, *The use of biomass syngas in IC engines and CCGT plants: A comparative analysis*, Applied Thermal Engineering 29 (2009) 3309–3318
- [17]. Chi J, Zhao L, Wang B, Li Z, Xiao Y, Duan Y, *Thermodynamic performance assessment and comparison of IGCC with solid cycling process for CO₂ capture at high and medium temperatures*, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 6479 - 6491
- [18]. Ahrenfeldt J, Thomsen TP, Henriksen U, Clausen LR, *Biomass gasification cogeneration. A review of state of the art technology and near future perspectives*. Applied Thermal Engineering (2012), Applied Thermal Engineering 50 (2013) 1407
- [19]. Peterson D, Haase S; *Market Assessment of Biomass Gasification and Combustion Technology for Small- and Medium-Scale Applications*; Technical Report NREL/TP-7A2-46190 (2009)
- [20]. International Energy Agency (IEA). *IEA Bioenergy Agreement Task 33: Thermal Gasification of Biomass Work Shop 2*. Hansen MW; *Gas Cleaning & Gas Engines for Small-scale Biomass Gasification Applications* (2004)
- [21]. Kirkels A-F., Verbong G.P.J., *Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 471–481
- [22]. Ménard Y, Asthana A, Patisson F, Sessieq P, Ablitzer D, *Thermodynamic study of heavy metals behavior during municipal waste incineration*, Process Safety and Environmental Protection, 84 (B4) (2006) 290–296
- [23]. AMRA – <http://www.amrcenter.com/doc/publicazioni/11i.Flugas.pdf>
- [24]. CIUDEN – *Proyecto DOTge de oxigasificación de residuos a escala industrial* - <http://www.ciuden.es/index.php/es/tecnologias/proyectos/30-tecnologias/542-gasificador-biomasa>
- [25]. Plastics Europe. *The Compelling Facts About Plastics 2007. An analysis of plastics production, demand and recovery for 2007 in Europe* (Published in October 2008). Available in <http://www.plasticseurope.org>
- [26]. Arena U, Zaccariello L, Mastellone ML, *Fluidized bed gasification of waste-derived fuels*, Waste Management 30 (2010) 1212–1219
- [27]. Mallestone M.L., Arena U., *Olivine as tar removal catalyst during fluidized bed gasification of plastic waste*, AIChE Journal, 54: 1656–1667 (2008)
- [28]. Xiao R., Jin B., Zhou H., Zhong Z., Zhang M., *Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier*, Energy Conversion and Management 48 (2007) 778–786
- [29]. Sancho J.A., Aznar M.P., Toledo J.M., *Catalytic Air Gasification of Plastic Waste (Polypropylene) in Fluidized Bed*. Part I: Use of in-Gasifier Bed Additives, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 1005–1010
- [30]. Borgianni C., De Philipps P., Pochetti F., Paolucci M., *Gasification process of wastes containing PVC*, Fuel 81 (2002) 1827–1833
- [31]. Pohorely M., Vosecky M., Hejdova P., Puncoschar M., Skoblja S., Staf M., Vosta J., Koutsky B., Svoboda K., *Gasification of coal and PET in fluidized bed reactor*, Fuel 85 (2006) 2458–2468
- [32]. Xiao G., Ni M.J., Cen K.F., *Low-temperature gasification of waste tire in a fluidized bed*, Energy Conversion and Management 49 (2008) 2078–2082
- [33]. Leung D.Y.C., Wang C.L., *Fluidized-bed gasification of waste tyre powders*, Fuel Processing Technology 84 (2003) 175– 196
- [34]. Rao M.S., Singh S.P., Sodha M.S., Dubey A.K., Shyam M., *Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues*, Biomass and Bioenergy 27 (2004) 155 – 171
- [35]. Ahrenfeldt J, Henriksen U, Jensen TK, Gøbel B, Wiese L, Kather A, Egsgaar H, *Validation of a continuous combined heat and power (CHP) operation of a two-stage biomass gasifier*, Energy & Fuels 2006, 20, 2672–2680
- [36]. Bladel BTG - www.btgworld.com
- [37]. INERCO - www.inerco.es
- [38]. Energy Products of Idaho - www.energyproducts.com
- [39]. Eqtec Movialsa - www.eqtec.es
- [40]. GUASCOR Enamora - www.guascor.com/gasificacion_biomasa.php
- [41]. Carbona Andritz - www.andritz.com

- [42]. Varnåmo - www.vvbgc.se
- [43]. Güssing RepoTec - www.repotec.at
- [44]. Oberwart BIOS - www.bios-bioenergy.at/en/electricity-from-biomass/biomass-gasification.html
- [45]. Villach Griesser Holding - www.griesserholding.at
- [46]. CPC Biomax - www.gocpc.com
- [47]. Infinite India - www.infiniteenergyindia.com/
- [48]. Xylowatt - www.xylowatt.com
- [49]. Pyroforce - www.pyroforce.ch
- [50]. Taim Weser - www.taimweser.com
- [51]. Bioampere Bioenergy Systems - www.be-sys.com
- [52]. Weiss DTU - www.weiss-as.dk
- [53]. Stirling - www.stirling.dk
- [54]. Babcock Wilcox Vølund - www.volund.dk/en
- [55]. Nexterra - www.nexterra.ca
- [56]. Maxam Energy - www.maxam.net/
- [57]. GreenE - www.greene.es/seccion/tecnologia/gasificacion-8.html
- [58]. Heidenreich S, Foscolo PU, *New concepts in biomass gasification*, Progress in Energy and Combustion Science (2014), dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002
- [59]. Bocci E, Sisinni M, Moneti M, Vecchione L, Di Carlo A, Villarini M, *State of art of small scale biomass gasification power systems: a review of the different typologies*, Energy Procedia 45 (2014) 247 – 256
- [60]. Dornburg V, Faaij APC, *Efficiency and economy of wood-fired biomass energy systems in relation to scale regarding heat and power generation using combustion and gasification technologies*, Biomass and Bioenergy 21 (2001) 91–108
- [61]. Adams PWR, McManus MC, *Small-scale biomass gasification CHP utilisation in industry: Energy and environmental evaluation*, Sustainable Energy Technologies and Assessments 6 (2014) 129-140
- [62]. Wang L., Weller C.L., Jones D.D., Hanna M.A., Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production, Biomass and Bioenergy 32 (2008) 573 – 581
- [63]. Arena U., Zaccariello L., Mallestone M.L., Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste, Waste Management 29 (2009) 783–791
- [64]. Lapuerta M., Hernández J.J., Pazo A., López J., Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions, Fuel Processing Technology 89 (2008) 828-837
- [65]. Pan Y.G., Velo W., Roca X., Manyà J.J., Puigjaner L., Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production, Fuel 79 (2000) 1317-1326
- [66]. Li K., Zhang R., Bi J., Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 2752-2726
- [67]. Kumabe K., Hanaoka T., Fujimoto S., Minowa T., Sakanishi K., Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam, Fuel 86 (2007) 684–689
- [68]. Pinto F., André R.N., Franco C., Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes, Fuel 81 (2002) 291-297
- [69]. Pinto F., André R.N., Franco C., Lopes H., Gulyurtlu I., Cabrita I., Co-gasification of coal and wastes in syngas treatment to achieve tar abatement, Fuel 88 (2009) 2392–2402
- [70]. Mallestone M.L., Zaccariello L., Arena U., Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor – Fuel 89 (2010) 2991-3000
- [71]. Ahmed I.I., Nipattummakul, Gupta A.K., Characteristics of syngas from co-gasification of PE and woodchips, Applied Energy (2010) Applied Energy 88 (2011) 165–174
- [72]. García-Bacaicoa P., Mastral J.F., Ceamanos J., Berrueto C., Serrano S., Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier, Bioresource Technology 99 (2008) 5485-5491
- [73]. Van Kasteren J. M.N., Co-gasification of wood and polyethylene with the aim of CO and H₂ production, J Mater Cycles Waste Manag (2006) 8:95–98
- [74]. Pinto F., Franco C., André R.N., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system, Fuel 82 (2003) 1967-1976
- [75]. Gómez-Barea A., Campoy M., Ollero P., Fernández-Pereira C., Pilot plant experiences with fluidised bed gasification of orujillo and MBM, Proceedings of 19th International Conference of Fluidised Bed Combustion. Vienna 20-24 May 2006. Paper 66

CAPÍTULO 2.

Evaluación experimental de la gasificación de plásticos

1. INTRODUCCIÓN	16
1.1. Objetivos de la experimentación.....	16
1.2. Caracterización preliminar de la gasificación de plásticos...	17
2. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
2.1. Diseño y puesta en marcha de la instalación.....	20
2.1.1. Consideraciones preliminares	20
2.1.2. Descripción de la instalación	21
2.2. Caracterización de los materiales.....	24
2.3. Procedimiento experimental.....	26
3. ANÁLISIS DEL PROCESO	27
3.1. Resultados principales de la gasificación.....	27
3.2. Influencia del ratio de equivalencia.....	29
3.3. Análisis de la viabilidad operacional del proceso.....	32
3.3.1. Dinámica térmica	32
3.3.2. Alimentación del combustible plástico	33
3.3.3. Residuos sólidos	33
3.3.4. Residuos líquidos	35
4. CONCLUSIONES A LA VIABILIDAD OPERACIONAL DEL PROCESO	36
5. REFERENCIAS AL CAPÍTULO 4	37

CAPÍTULO 2.

Evaluación experimental de la gasificación de plásticos

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos de la experimentación

El objeto de investigación de la presente tesis es determinar el potencial de la co-gasificación de residuos plásticos y de biomasa, proporcionando una herramienta de análisis que permita despejar la incertidumbre sobre su viabilidad e interés. Para ello, resulta imprescindible definir científicamente los procesos de gasificación de la biomasa y de los materiales plásticos.

El primero ha sido objeto de un amplio número de investigadores en los últimos años, como producto del interés global por desarrollar fuentes de energía alternativas de carácter renovable. En este trabajo, tal como se ha descrito en la exposición de los objetivos incluida en el capítulo anterior, se va a centrar la atención en un residuo de biomasa en particular, las astillas de madera. Ya que se trata de un residuo frecuente, renovable y relativamente fácil de tratar, se han identificado en la bibliografía científica numerosos trabajos experimentales basados en él, muchos de los cuales implican gasificadores de lecho fluido como los que aquí se desean modelar. Los resultados extraídos de estas publicaciones se han recogido, analizado y empleado como base para profundizar en la comprensión del proceso, así como para validar el modelo de gasificación de biomasa construido en el capítulo 3 de esta tesis.

En contraste, la gasificación de residuos plásticos es un proceso menos conocido, y sólo se dispone de algunas investigaciones realizadas para distintos materiales en instalaciones de naturaleza diversa. Por este motivo, y con objeto de identificar la viabilidad real y las limitaciones operacionales de proceso de co-gasificación, se consideró necesario realizar un conjunto de pruebas experimentales propias de gasificación de materiales plásticos en lecho fluido.

Con todos estos objetivos, se construyó y se puso en marcha en la Fundación CIRCE una instalación de gasificación de sólidos en lecho fluido, en la cual se realizaron los análisis experimentales de residuos plásticos que se recogen en esta investigación. Este trabajo experimental se llevó a cabo dentro del marco del proyecto PROQUIPOL, que se enmarca en el Subprograma de Centros Tecnológicos dentro del Programa Nacional de Proyectos de Investigación Aplicada (convocatoria de 2009, número de expediente PID-560620-2009-4). Los resultados experimentales obtenidos a raíz de esta investigación se publicaron en sendos artículos en revistas científicas [1,2].

En este capítulo se describen en detalle el diseño, la puesta en marcha y el empleo de la instalación para la gasificación de residuos en lecho fluido, y se analizan en profundidad los resultados obtenidos con los siguientes objetivos específicos:

- Identificar las diferencias de los materiales y del proceso con respecto a la gasificación de biomasa o de otros materiales, con objeto de orientar las necesidades del modelo de simulación aplicado al uso de plásticos

- Evaluar los resultados globales del proceso y verificar su adecuación para la aplicación final seleccionada, examinando su respuesta para las condiciones de operación establecidas
- Examinar la viabilidad técnica del procesamiento de residuos plásticos y analizar las exigencias del diseño con respecto a instalaciones más convencionales

Adicionalmente, los resultados obtenidos en los experimentos serán una de las bases para la validación del modelo de gasificación de plásticos desarrollado en el capítulo 4 de este documento, junto con datos de otras publicaciones científicas. De esta manera, se permite validar el modelo bajo distintas condiciones e instalaciones, asegurando su fiabilidad y robustez.

1.2 Caracterización preliminar de la gasificación de plásticos

En la literatura científica existen diversas publicaciones en relación a experimentos de gasificación: de materiales plásticos tales como poliestiereno [3,4], polietileno [5,6] y polipropileno [4,7,8], de residuos plásticos y combustibles derivados de residuos [9,10], así como experimentos de co-gasificación de plásticos con otros combustibles [11,13]. Estos estudios sugieren el potencial del proceso, y permiten realizar algunas observaciones preliminares acerca de las particularidades de los plásticos como combustibles para procesos térmicos.

En primer lugar, muestran un comportamiento notablemente diferente a los combustibles convencionales (como carbón y biomasa) en condiciones de temperatura moderadas. Los polímeros presentan habitualmente puntos de reblandecimiento y fusión muy bajos, lo cual puede plantear dificultades operacionales para sistemas de alimentación habituales, como se discutirá más adelante en este capítulo. De esta manera, si éstos entran en contacto con ambiente a alta temperatura, existe el riesgo de que parte del material se funda en su interior y bloquee el sistema [11]. Por ello, debe prestarse una especial atención al diseño del sistema de alimentación en estos equipos.

Por su parte, el análisis inmediato de los materiales plásticos resulta una característica clave en sus ventajas como combustible. Polímeros como el polietileno o el polipropileno muestran contenidos mínimos o nulos en cenizas, humedad y carbono fijo, de manera que se componen prácticamente de volátiles [14]. La devolatilización tiene lugar a temperaturas algo superiores que la madera, y se han identificado algunas diferencias en la reactividad de ambos [9,15,16]. Los plásticos se degradan mediante craqueo térmico basado en depolimerización radicalaria, que se produce principalmente por escisiones aleatorias de las cadenas alifáticas [17]. A causa de éste, se genera una mayor proporción de hidrocarburos en el gas resultante que con otros combustibles, lo cual implica además una mayor producción de alquitranes residuales que deben ser eliminados antes de la valorización del gas en motores alternativos de combustión interna [11-13].

Con objeto de realizar una comparación preliminar de los resultados típicos de la gasificación de biomasa y de plástico, las Figuras 1 a 4 muestran algunos datos de los experimentos en lecho fluido con madera de Gómez-Barea et al. [18] y con polietileno de alta densidad de Arena et al. [19]. Antes de proceder a su análisis, conviene señalar que éste sólo debe considerarse en términos cualitativos, ya que ambas instalaciones y condiciones presentan considerables diferencias. Sin embargo, ambos trabajos presentan características típicas de cada tipo de combustible, que resulta de gran interés para este trabajo.

La Figura 1 muestra la composición de los gases, expresada como porcentaje en volumen en condiciones normales, en base seca y sin nitrógeno. En ella se advierte una producción de CO₂ y de H₂ comparable para ambos combustibles. Por el

contrario, la concentración de CO es muy inferior en el caso del gas de plástico, que sin embargo contiene muchos más hidrocarburos ligeros.

Naturalmente, las diferencias en la composición se reflejan en el poder calorífico del gas resultante, dando lugar a un gas de biomasa con un PCI bastante inferior al de plástico, tal como se refleja en la Figura 2. Este nivel de poder calorífico es apropiado para aplicaciones de generación de energía basados en motores de gas o, en su caso, sistemas de turbinas de gas.

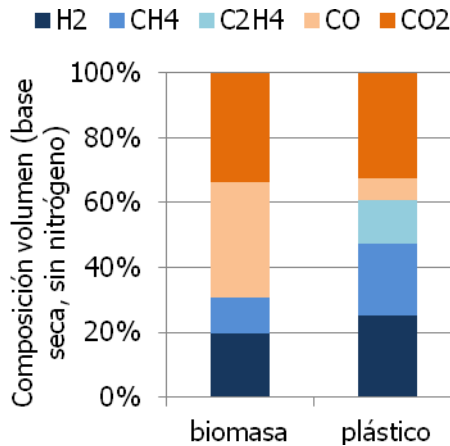


Figura 1. Composición del gas de síntesis (en porcentaje volumétrico en condiciones normales) en base seca y sin nitrógeno, para experimentos con biomasa [18] y con plástico [19]

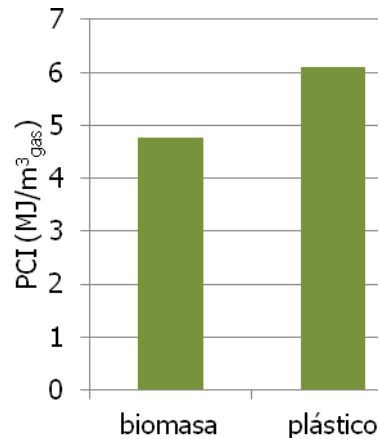


Figura 2. Poder calorífico inferior (PCI) del gas de síntesis para experimentos con biomasa [18] y con plástico [19]

La Figura 3 indica que también la producción específica de gas de plástico es superior a la del proceso con biomasa, del orden del doble a pesar de que éste presenta generaciones de alquitrán muy superiores. En efecto, la Figura 4 muestra la gran diferencia entre la producción de residuos de alquitrán de ambos combustibles. La elevada tasa que genera la degradación de los plásticos tiene su origen, por un lado, del proceso radicalario de escisión de las cadenas de polímero, que da lugar a un abanico muy amplio de hidrocarburos de distintos tamaños, y por otro de la tendencia a la aromatización que presentan algunos de estos hidrocarburos como el etileno [20].

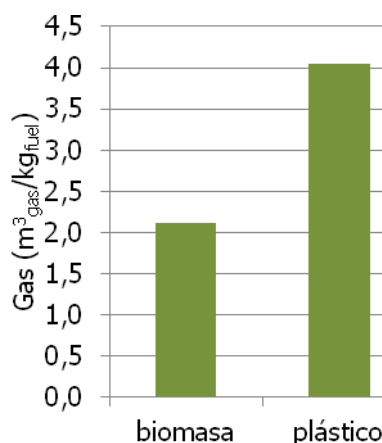


Figura 3. Producción específica de gas de síntesis en experimentos con biomasa [18] y con plástico [19]

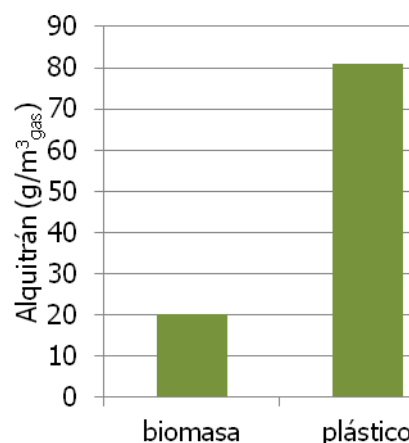


Figura 4. Producción de alquitrán para experimentos con biomasa [18] y con plástico [19]

Por último, se examinan las consecuencias de estos datos en términos de dos parámetros de eficiencia. El primero, la conversión de carbono, se define en la Ec. 1 como la relación entre los moles de carbono que han pasado a la fase gaseosa y aquellos que han entrado con el combustible de entrada, de modo que proporciona

información tanto de la conversión del sólido como de la conversión de los alquitranes generados. Por su parte, la eficiencia de gas frío (CGE, en la Ec. 2) informa de la relación entre el poder calorífico específico del gas de salida y aquel del combustible alimentado.

$$CCE = n_{C,g} / n_{C,fuel} \quad \text{Ec. 1}$$

$$CGE = PCI_g [MJ/m^3] \cdot Y_g [m^3/kg] / PCI_{fuel} [MJ/kg] \quad \text{Ec. 2}$$

La Figura 5 muestra los resultados de eficiencia obtenidos para los ejemplos con biomasa y con el material plástico. En ella se advierte que la conversión de carbono es algo superior en el caso de la biomasa (en particular, en el caso del mayor ER) pese a que su contenido en carbono fijo, sujeto a reacciones de gasificación heterogénea

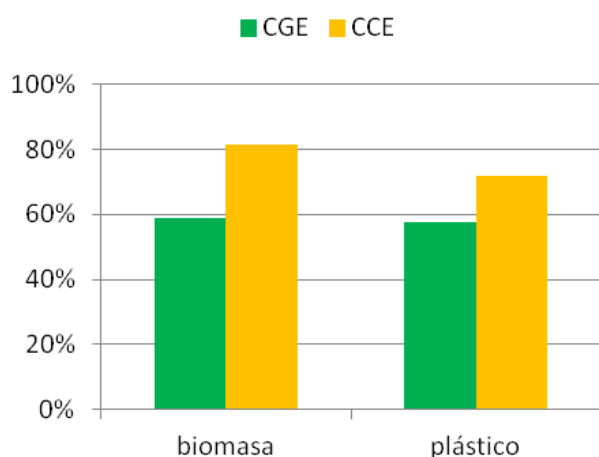


Figura 5. Comparación de las eficiencias de gas frío (CGE) y de conversión de carbono (CCE) alcanzadas en la gasificación en lecho fluido de madera [18] y de polietileno [19]

lentas, podría llevar a esperar una conversión inferior. En todo caso, la proporción de carbono fijo es pequeña y las conversiones del alquitrán de biomasa son mucho más elevadas que las de plástico, de modo que en términos globales pasa a la fase gaseosa una proporción del carbono de la madera superior a la que se transforma en el caso del plástico.

En cuanto a la eficiencia de gas frío (CGE), es comparable en ambos casos, aunque ligeramente superior en los experimentos con madera. Esto parece contradecir el hecho de que el gas de plástico tiene una

producción específica de energía mayor que la biomasa (ya que tanto su poder calorífico como la producción de gas son más elevados). Sin embargo, el poder calorífico del combustible plástico original era también notablemente mayor (puede alcanzar valores superiores a 40 MJ/kg), el resultado de eficiencia neta (que indica la relación entre la energía del gas y la del combustible) da lugar a resultados comparables.

De acuerdo con este análisis preliminar, se concluye que la gasificación de plásticos puede llevarse a cabo con una eficiencia global similar a un proceso equivalente de biomasa (a un ratio de equivalencia y condiciones de operación análogas). El gas que se obtiene a partir de plásticos está más concentrado en hidrocarburos que el de madera, lo que le confiere un poder calorífico superior. Además, la producción específica de gas es mayor, si bien también lo es la de alquitrán, que constituye una de las mayores desventajas del proceso con respecto a la operación con biomasa. En efecto, se tiene una concentración de alquitrán a la salida varias veces superior, lo cual supone una penalización en la conversión de carbono, y hace que en términos netos la eficiencia del proceso no sea mejor a la de biomasa a pesar de la calidad del gas producido.

En términos globales, se deduce que la gasificación de residuos plásticos puede tener interés como fuente alternativa de generación de energía, ya que los resultados globales son comparables a los procesos, ya probados, de gasificación de madera en lecho fluido. A lo largo de los siguientes apartados se presenta la evaluación experimental que se realizó del proceso de gasificación de polímeros para examinar su

viabilidad efectiva y determinar los principales aspectos a tener en cuenta de cara al diseño y operación de plantas reales de valorización de plásticos.

2 INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Diseño y puesta en marcha de la instalación

2.1.1 Consideraciones preliminares

La instalación fue concebida con el propósito de analizar la gasificación de residuos plásticos diversos a escala de laboratorio, considerando el rango de parámetros de diseño que se muestra en la Tabla 2. Dentro de la presente investigación, se llevó a cabo la instrumentación y puesta en marcha de la planta, así como la propuesta y ejecución de diversas mejoras en el diseño para garantizar su funcionamiento para los experimentos que aquí se presentan. A continuación se describen los aspectos más relevantes en cuanto a su diseño, configuración y procedimiento experimental.

Tabla 2. Parámetros de diseño de la instalación de gasificación de plásticos

<i>Temperatura del lecho</i>	600 - 850	°C
<i>Ratio de equivalencia</i>	0.20 - 0.40	-
<i>Caudal del aire</i>	20 - 100	lN/min
<i>Alimentación de combustible</i>	0.5 - 2	kg/h
<i>Velocidad superficial</i>	0.4 - 1.2	m/s

El dimensionado del sistema requiere de algunas consideraciones adicionales a tener en cuenta. En primer lugar, todo lecho fluido requiere una estimación del rango de velocidades de fluidización con los que se desea operar, para lo cual es preciso definir el material del lecho. Ya que el objetivo es caracterizar el proceso térmico, se escogió arena de sílice inerte con un tamaño de partícula habitual en este tipo de instalaciones (aquí, en torno a 500 μm).

Los gasificadores comerciales requieren un diseño que garantice la operación autoterma. Sin embargo, ésta es muy difícil de garantizar en plantas piloto, sometidas a pérdidas de calor específicas muy superiores a aquellas, pese a que se aislaron todos los conductos y zonas calientes con diversos elementos de fibra de vidrio. Es por ello que se considera necesario contar con calefactores eléctricos alrededor del cuerpo del reactor, con funcionamiento independiente entre la zona del lecho en la base y la zona superior del freeboard. Estos calefactores pueden tanto asistir el precalentamiento del sistema como garantizar la estabilidad de la temperatura en el reactor en caso de pérdidas excesivas.

Los materiales plásticos presentan contenidos muy elevados en materia volátil, que además se caracteriza por una proporción considerable de alquitranes condensables. Todo esto sugiere que las reacciones en el freeboard presentan una importancia notable en el resultado final del proceso, por lo que éste debe diseñarse con unas dimensiones que garanticen tiempos de residencia elevados. Pese a ellos, resulta inevitable obtener una carga notable de alquitranes en el gas producto, lo cual hace imprescindible instalar un sistema intensivo de limpieza de gases.

Otra de las dificultades que presenta el trabajo con materiales plásticos deriva de sus bajos puntos de reblandecimiento y fusión, que pueden causar bloqueos en el sistema

de alimentación en caso de calentamiento. En reactores continuos, los sistemas de alimentación suelen basarse en tornillos sinfin o dispositivos rotativos que transportan el material desde las unidades de almacenamiento hasta el interior del reactor. Ya que éstos se encuentran en contacto con el aire caliente que proviene de éste, el combustible puede someterse a calentamiento y potencial reblandecimiento, tal como ha sido ya informado por otros autores en publicaciones previas [11,12]. Con objeto de evitar esto, se suelen instalar camisas de refrigeración alrededor de los conductos de entrada al reactor. Sin embargo, esta medida puede resultar insuficiente si es el propio eje del tornillo de alimentación el que se calienta hasta las temperaturas críticas, situadas entre 100 y 200°C para los materiales que aquí se contemplan [2].

2.1.2 Descripción de la instalación

Bajo todas las consideraciones descritas, se diseñó y construyó la planta de gasificación de sólidos en lecho fluido burbujeante de 1 kg/h cuya imagen se muestra en la Figura 6.



Figura 6. Imagen de la instalación experimental de gasificación de plásticos en CIRCE

El diagrama de la planta puede consultarse en la Figura 7, donde se indican tanto sus principales componentes como los elementos de instrumentación y medida instalados.

El reactor es de acero inoxidable AISI 310, y presenta dos zonas diferenciadas. La base, dentro de la cual va alojado el lecho burbujeante, tiene una altura de 70 cm y un diámetro interno de 8 cm, mientras que la zona superior o *freeboard* se ensancha hasta los 13 cm de diámetro y tiene 120 cm de altura. Por los motivos arriba expuestos, ambos cuerpos se encuentran rodeados por sendas resistencias eléctricas

capaces de mantener los niveles de temperatura en cada zona de forma independiente, y constan de un aislamiento de unos 15 cm de espesor.

El agente gasificante es aire a presión muy cercana a la atmosférica, que accede al reactor tras ser precalentado en un dispositivo eléctrico a una presión y un caudal que pueden ser regulados mediante controladores manuales. El aire puede dividirse en las entradas primaria y secundaria; mientras que la primera es la responsable de la fluidización del lecho y accede al reactor por su base, la entrada de aire secundario se encuentra en la zona inferior del *freeboard*, a unos 50 cm de la placa distribuidora.

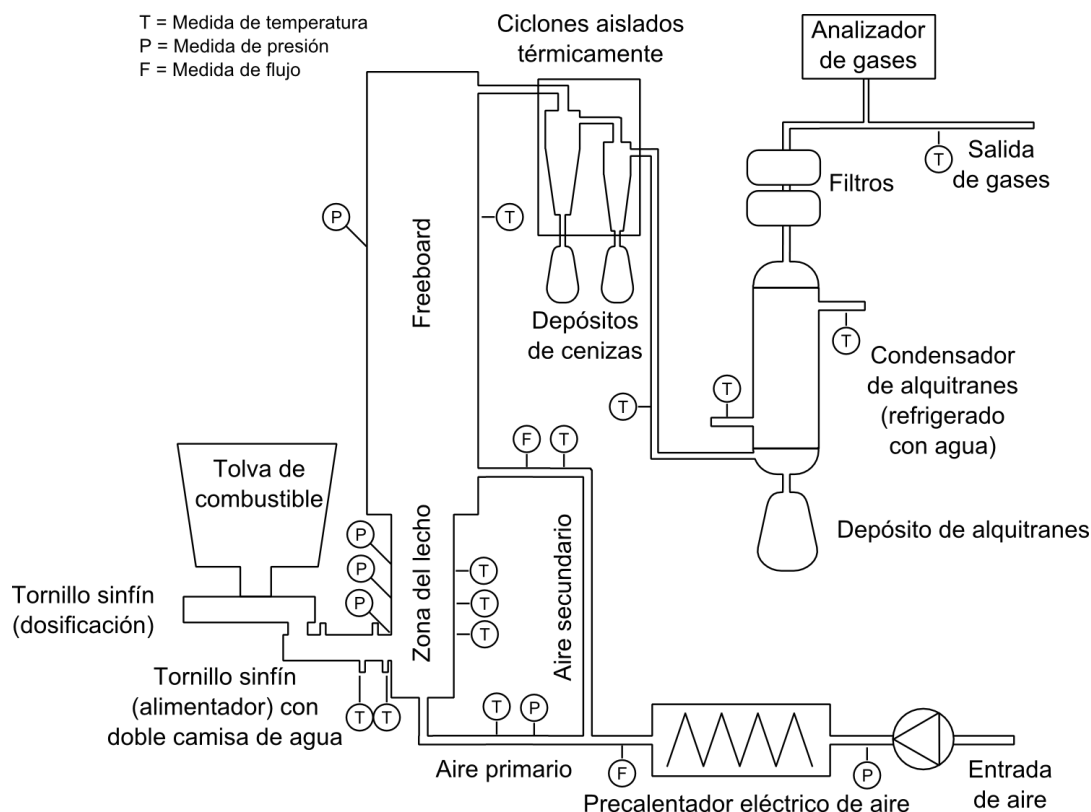


Figura 7. Diagrama de la instalación de gasificación en lecho fluido

Conviene señalar que, con objeto de garantizar una fluidización uniforme, antes de acceder a la placa distribuidora al aire atraviesa una cámara de aire (o *plenum*) de 25 cm de altura. Por su parte, la placa se diseñó para proporcionar una caída de presión entre el 20 y el 40% de la existente a lo largo del lecho fluido. Los orificios a través de los cuales el aire accede al lecho se encuentran perforados en las paredes verticales de las toberas, y tienen un diámetro mínimo de 2 mm por razones técnicas. Considerando velocidades de orificio entre 30 y 40 m/s, se diseñó una placa con 0.25 toberas/cm² y 4 orificios por cada una. Los experimentos de fluidización realizados en frío y en caliente con lechos de arena inerte permitieron verificar la estabilidad de la fluidización del lecho, tal como se muestra en la curva experimental de fluidización de la Figura 8.

El sistema de alimentación está formado por una tolva de 20 litros (dimensionada para permitir unas seis horas de operación continua) y dos tornillos sinfín conectados en serie. La velocidad de ambos puede ser controlada automáticamente, hasta los 30 rpm en caso del dosificador y hasta 200 rpm el tornillo alimentador. Este valor es más elevado de lo habitual, y fue seleccionado para minimizar el tiempo de residencia del combustible en el tornillo y así prevenir su calentamiento y potencial fusión en caso del plástico. Con el mismo objeto, el conducto está provisto además de dos camisas de agua refrigeradas de forma independiente, y el tornillo presenta una disminución del diámetro en la punta desde 3 hasta 2.2 cm, para prevenir el bloqueo de la

alimentación en caso de aglomeración parcial de material fundido. La entrada de combustible se realiza a 3 cm sobre la placa distribuidora.

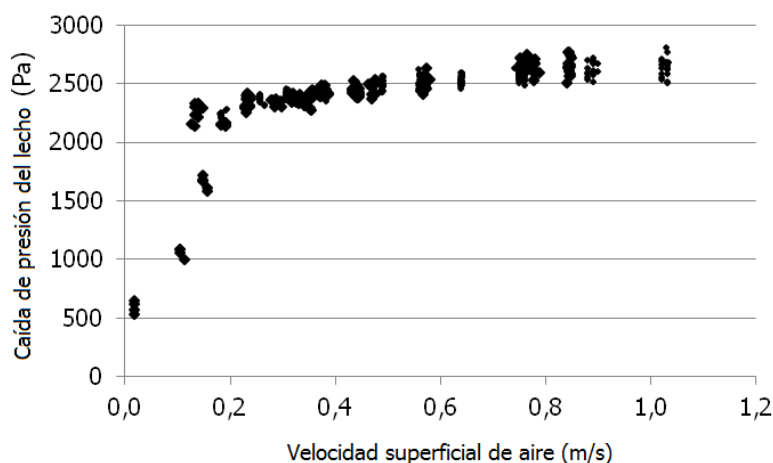


Figura 8. Curva de fluidización del lecho (caída de presión frente a velocidad superficial)

El gas generado puede contener cantidades significativas de alquitranes o de partículas, que deben ser extraídas antes de introducirlo en el analizador. El sistema de captura de partículas está compuesto por dos ciclones Stairmand de alta eficiencia en serie. Ambos constan de sendos depósitos de cenizas y se encuentran aislados térmicamente, con objeto de evitar el posible condensado del alquitrán. Por el mismo motivo, también se encuentran aislados con lana de vidrio los conductos posteriores, que conducen el gas hasta el condensador indirecto refrigerado con agua, en el cual se somete el gas a una brusca bajada de temperatura que produce la condensación súbita de los alquitranes y de la humedad contenida en el gas producto. Si bien se produce una condensación total y la mayor parte queda almacenada en el depósito de residuos líquidos, en las primeras pruebas se detectó que una fracción de los condensados es arrastrada por la corriente de gas en forma de aerosol. Para evitar que los condensados llegaran al analizador de gases, fue precisa la selección e instalación de diversos elementos en serie: una malla de 3 mm, un serpentín de plástico y dos dispositivos de filtrado: un recipiente de colección de condensados y un filtro coalescente.

El gas limpio está principalmente compuesto por nitrógeno, hidrógeno, óxidos de carbono y cierta proporción de hidrocarburos ligeros. La composición se cuantifica en esta instalación mediante un microcromatógrafo de gases Varian-490 de dos canales, respectivamente con una columna de tipo tamiz molecular de 5 Å para el análisis de gases permanentes (H_2 , CO y, en su caso, O_2) y una PoraPlot Q para la evaluación del dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros. Se realizaron varias pruebas de calibrado para mezclas estandarizadas de los compuestos objetivo.

La monitorización y el control del proceso se llevan a cabo mediante diversas sondas de temperatura, presión y caudal, cuya localización se indica en el diagrama indicado en la Figura 7. Se instalaron termopares de tipo K y transductores de presión diferencial en los circuitos de aire primario y secundario, a lo largo de la altura del reactor y a lo largo de los conductos de salida de humos. Adicionalmente, se cuenta con termopares de tipo T en los circuitos de agua de refrigeración de las camisas del tornillo de alimentación y del condensador de alquitranes. Los caudales de aire primario y secundario se evalúan en línea mediante caudalímetros térmicos automáticos, mientras que la medida del gas de salida se realiza a través del método del componente enlazado (*tie component method*, empleado por otros autores como [5]), que consiste en deducirlo a través del balance al nitrógeno. Todas las señales automáticas se gestionan a través del sistema de adquisición de datos cuya puesta en marcha se llevó a cabo también en el marco de la presente investigación, el cual permite monitorizar, controlar y almacenar datos para todas las variables medidas.

Los datos de la composición del gas también pueden controlarse y almacenarse en línea mediante el software del cromatógrafo de gases.

2.2 Caracterización de los materiales

Los experimentos de gasificación de plástico deben servir para verificar la viabilidad del proceso con residuos reales, por lo que se ha seleccionado como material representativo uno de los residuos plásticos más comunes: el film de bolsas y embalajes. Se extrajo de uno de las corrientes de rechazo de una planta de recuperación de residuos situada en Valencia; esta corriente la componen los restos de plástico film que son descartados como candidatos para el reciclaje mecánico, ya que se encuentran particularmente degradados, o bien tienen una dimensión tan pequeña que su separación de otros materiales resulta inviable. Adicionalmente, se gasificaron dos polímeros vírgenes de referencia: polietileno de baja densidad y polipropileno.

Los tres materiales fueron triturados hasta diámetros cercanos a 1 mm, y se sometieron a un proceso de caracterización experimental compuesto por experimentos de medida de análisis inmediato y elemental, medida de la densidad real y la aparente, calorimetría de escaneo diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) en atmósferas inerte y oxidante. La Tabla 3 muestra algunos de los resultados obtenidos en este análisis.

Tabla 3. Resultados principales de la caracterización experimental de los tres materiales plásticos

	PE puro	PP puro	Residuo film
Densidad real (kg/m ³)	915	913	901
Densidad aparente (kg/m ³)	538	535	71
PCS (kJ/kg)	45,351	45,351	40,439
Temperatura de fusión (°C)	128	166	128
Temperatura del craqueo (°C)	415	420	470
Residuo de degradación	0%	0%	2%
Cenizas	0%	0%	2.2%

El análisis elemental (ver Tabla 4) muestra en todos los casos contenidos predominantes de carbono (entre 82 y 86%) y de hidrógeno (entre 12 y 14%), y una práctica ausencia de oxígeno u otros elementos. Esta composición muestra la ausencia de fuentes de contaminación frecuentes como nitrógeno (sólo presente en pequeña proporción en el residuo real), azufre o compuestos clorados. En cuanto al poder calorífico de las muestras (que puede consultarse en la Tabla 3), es muy elevado y de magnitud similar para las tres muestras, y sólo ligeramente inferior en el caso del residuo film (40 MJ/kg) en comparación con el de los plásticos vírgenes (45 MJ/kg). Todos estos valores son muy superiores a los que muestran típicamente los combustibles biomásicos (entre 15 y 25 MJ/kg [21]), y de hecho es comparable al del gas natural u otros combustibles convencionales.

Tabla 4. Análisis elemental del residuo film (experimental) y de los polímeros puros (bibliografía)

	C	H	O	N	S
Fracción film (experimental)	82.1%	14.2%	1.4%	2.2%	<0.02%
Polietileno virgen [19]	85.0%	14.1%	0%	0%	0%
Polipropileno virgen [7]	86.4%	12.3%	0%	0.7%	0.2%

La densidad real del combustible se midió con un picnómetro, mientras que la aparente se cuantificó con una probeta estándar, relacionando el peso y el volumen de diversas muestras. Los experimentos muestran que, aunque las densidades reales son muy similares para los tres materiales (entre 900 y 915 kg/m³), la densidad aparente del residuo film es muy inferior (71 kg/m³) a la de los polímeros vírgenes (535 y 538 kg/m³). Esta diferencia es razonable si se tiene en cuenta que el residuo está compuesto por película de plástico y restos de bolsas triturados, de manera que las partículas resultantes son en realidad fragmentos muy ligeros de film de muy bajo espesor.

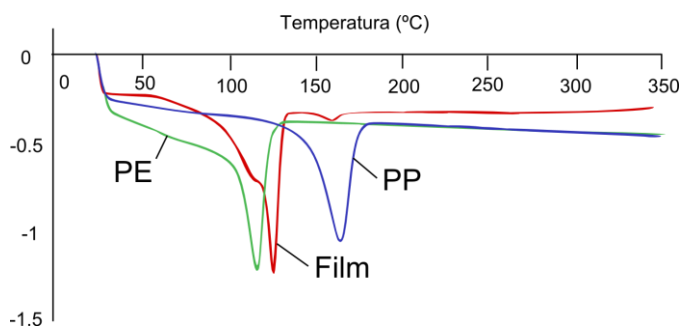


Figura 9. Resultados de los experimentos de DSC para los tres materiales plásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP) y residuo film (Film)

Los experimentos de calorimetría de escaneo diferencial (DSC) buscan evaluar la estabilidad térmica de los materiales poliméricos. La Figura 9 muestra el comienzo de fusión en 128°C para el polietileno virgen y en 166°C para el polipropileno. Aunque el residuo film muestra un perfil de fusión muy similar al del polietileno, el pico principal está ligeramente orientado hacia temperaturas algo superiores, a causa de diferencias

estructurales. Además, muestra un pequeño pico que sugiere la presencia de polipropileno en la muestra, aunque en una proporción muy inferior

Se realizaron experimentos de termogravimetría (TGA) en atmósferas inerte y oxidativa para los tres materiales, los cuales mostraron perfiles muy similares entre sí. La Figura 10 muestra el comportamiento del residuo film, el cual se descompone mediante craqueo térmico a 470°C en una única etapa.

Esta temperatura es algo superior a la de los materiales de referencia, probablemente debido a la ruptura de enlaces durante el procesamiento del film. Al final de la descomposición, queda un residuo de 2.20%. Cuando se analiza su degradación en atmósfera oxidante, se

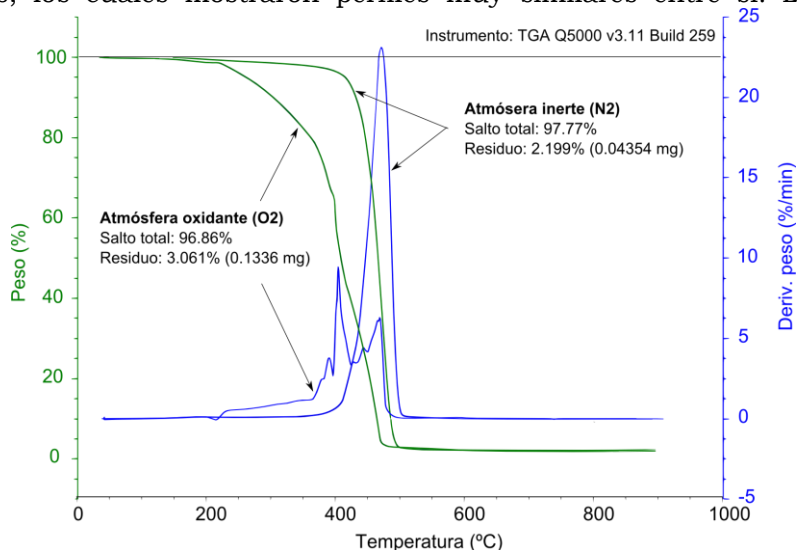


Figura 10. Resultados de los experimentos de TGA para el residuo film, tanto en atmósfera inerte como oxidante

encuentra una proporción de residuo muy similar a esta, lo cual sugiere que el residuo está formado en ambos casos de la reducida cantidad de cenizas presente en los materiales, y que por tanto éstos carecen de carbón fijo en su composición. En los polímeros puros se encuentra un comportamiento análogo, aunque en este caso la proporción de cenizas es prácticamente despreciable. La conclusión que se extrae, por tanto, es que los materiales plásticos que aquí van a considerarse están compuestos fundamentalmente por volátiles. En consecuencia, el patrón de reacción química será

muy diferente al de otros combustibles sólidos, para los cuales las reacciones heterogéneas de gasificación son una parte esencial del proceso [22].

En conclusión, las propiedades térmicas y mecánicas del residuo film son muy similares a las de los polímeros de referencia en términos de comportamiento de pirólisis y oxidación, densidad real, patrón de fusión, contenido en volátiles y carbono fijo y temperaturas de degradación. Sin embargo, muestra ligeras diferencias en cuanto al poder calorífico (con un valor un 10% inferior al de los materiales puros) y el contenido en cenizas, además de una densidad aparente muy inferior.

2.3 Procedimiento experimental

El residuo film y los dos materiales plásticos vírgenes se sometieron a gasificación con aire a presión atmosférica y temperaturas en torno a 750°C, en las condiciones que se resumen en la Tabla 5. El lecho fluidizado estaba formado por 1.2 kg de arena de sílice con un diámetro medio de 500 μm , de acuerdo con la caída de presión de diseño de 2100 Pa.

Tabla 5. Condiciones de operación en los experimentos de gasificación realizados

<i>Temperatura del lecho</i>	750	°C
<i>Ratio de equivalencia</i>	0.25 – 0.30 – 0.35	-
<i>Caudal del aire (c.n.)</i>	50 – 60	l/min
<i>Alimentación de combustible</i>	13 – 20	g/min
<i>Arena en el lecho</i>	1.2	kg

El procedimiento experimental comienza con el precalentamiento del sistema con ayuda de los calefactores eléctricos del aire de entrada y de las dos zonas del reactor, como se puede apreciar en la curva de calentamiento de la Figura 11. Cuando la temperatura del lecho alcanza unos 400°C, se comienza a alimentar combustible en condiciones de combustión, esto es, manteniendo el ratio de equivalencia entre 1 y 1.2, de modo que la temperatura se va incrementando hasta alcanzar la que se desea mantener en el experimento. En ese momento, la alimentación de combustible se va incrementando gradualmente sin cambiar el caudal de aire, hasta alcanzar el ratio de equivalencia objetivo.

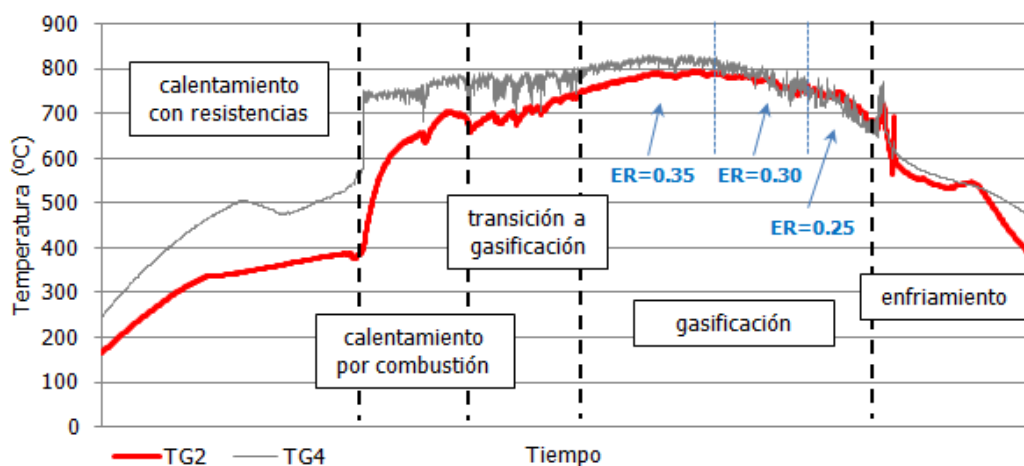


Figura 11. Curva de calentamiento del reactor de gasificación. TG2 es la temperatura en el interior del lecho fluido, y TG4 en la zona de *freeboard*

Durante este proceso, es especialmente importante vigilar la caída de presión en el lecho, para evitar la aglomeración y la defluidización. Con objeto de garantizar la

estabilidad de la fluidización, las variaciones del ratio de equivalencia se llevaron a cabo en todos los casos manteniendo el caudal de aire y variando el de combustible de forma gradual. Además, los calefactores eléctricos tienen la función de mantener la temperatura de consigna tanto en el lecho como en el *freeboard*.

La composición del gas se mide al final de la línea de gas, tras su limpieza en los ciclones, el condensador y el sistema de filtrado. Los datos obtenidos del muestreo son concentraciones volumétricas de N₂, H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄; a partir de la primera, se deduce la cantidad de gas limpio a la salida (ya que el combustible no presenta nitrógeno en su composición), mientras que los balances elementales de oxígeno y de hidrógeno permiten deducir la cantidad de agua y alquitrán que han sido retenidos en las etapas de limpieza. Además, los resultados de la composición del gas se emplean para estimar su poder calorífico y la eficiencia del proceso. Ésta se mide a través de dos indicadores diferentes: la eficiencia de gas frío (CGE) y la eficiencia de conversión de carbono (CCE), que han sido definidas previamente en este capítulo.

3 ANÁLISIS DEL PROCESO

3.1 Resultados principales de la gasificación

Se realizaron experimentos de gasificación con cada uno de los combustibles considerados en las condiciones de operación especificadas en la Tabla 5. Uno de los parámetros cuya influencia se desea examinar es el ratio de equivalencia, de modo que todos los materiales fueron gasificados con tres valores diferentes de este parámetro: 0.25, 0.30 y 0.35. La Tabla 6 resume los resultados obtenidos en los experimentos en términos de distribución de productos, composición y poder calorífico (PCS) del gas resultante y eficiencias del proceso (CGE y CCE), donde todas las variables volumétricas se refieren a condiciones normales de presión y temperatura.

Tabla 6. Resultados obtenidos en los experimentos de gasificación de plásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP) y residuo film (F)

Comb.	ER	Gas (g/g _{fuel})	Alquitrán (g/g _{fuel})	%H ₂	%CH ₄	%CO	%CO ₂	PCS (MJ/m ³)	CGE (%)	CCE (%)
PE	0.25	3.81	0.50	2.97	9.77	6.46	8.18	5.09	39.7	44.2
PE	0.30	4.57	0.47	2.71	6.99	6.13	8.82	3.90	35.8	46.8
PE	0.35	5.31	0.41	2.59	6.55	5.59	9.03	3.65	38.7	52.2
PP	0.25	3.83	0.46	3.29	10.64	7.53	7.42	5.61	44.4	47.1
PP	0.30	4.63	0.44	2.57	8.18	5.77	8.91	4.31	40.2	49.6
PP	0.35	5.12	0.42	2.29	7.22	5.18	9.40	3.82	39.0	51.7
F	0.25	3.91	0.48	3.06	8.59	9.25	7.77	4.98	39.8	47.5
F	0.30	4.65	0.39	3.00	8.68	8.69	7.39	4.94	47.0	54.7
F	0.35	5.25	0.25	2.99	10.12	9.87	6.51	5.66	61.5	66.9

Los experimentos mostraron una conversión completa para todos los materiales, ya que no se encontraron restos de material no convertido en el lecho ni en los depósitos de cenizas de los ciclones. La ausencia de carbono fijo en el material plástico

constituye una ventaja sobre otros materiales en cuanto a velocidad de reacción global y conversión final del combustible, ya que las reacciones heterogéneas de transformación del char son mucho más lentas que las homogéneas [22]. Además, presentan una proporción de cenizas mínima (en caso del residuo film) o prácticamente nula (en caso de los polímeros puros), por lo que la gestión del lecho es más sencilla.

Como se aprecia en la Figura 12, todos los combustibles produjeron tasas de gas muy similares, en torno a 4.5 g/g_{fuel}, lo cual corresponde a una generación específica de gas en condiciones normales de unos 3.7 m³ por cada kg de combustible. La relación entre producción de gas y alquitrán fue también muy similar en todos los casos, aunque ligeramente superior para el residuo plástico (92.5%) que para el polietileno (90.8%) y el polipropileno (91.1%). Conviene destacar que el proceso de descomposición de las poliolefinas tiene lugar a través de mecanismos radicalarios de rupturas aleatorias de las cadenas poliméricas, por lo que puede dar lugar a proporciones muy superiores de alquitranes y ceras para determinadas condiciones de operación [6]. La generación de cierta cantidad de residuos líquidos es inevitable sin el empleo de catalizadores; sin embargo, un diseño apropiado del reactor y la combinación de tiempos de residencia elevados con temperaturas elevadas pero no excesivas son factores decisivos para la obtención de elevadas tasas de conversión [5].

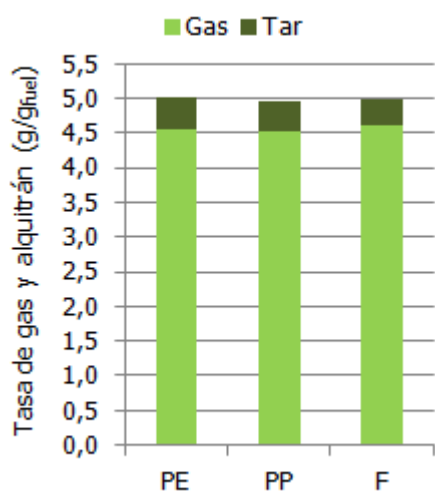


Figura 12. Producción de gas y alquitranes para los experimentos con polietileno (PE), polipropileno (PP) y el residuo film (F)

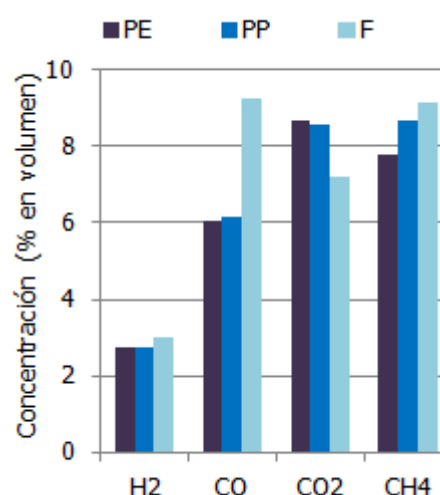


Figura 13. Composición volumétrica principal para los experimentos con polietileno (PE), polipropileno (PP) y el residuo film (F)

La composición del gas resultante del proceso determina su poder calorífico, y a través de él la eficiencia del proceso. La Figura 13 representa la concentración volumétrica media de los componentes mayoritarios del gas en los experimentos con los distintos combustibles, referida a condiciones normales en base seca. Mientras que la producción de hidrógeno fue muy similar en todos los casos, la concentración de metano fue ligeramente superior para el polipropileno que para el polietileno, y algo mayor incluso para el residuo film. Algunos autores apuntan que las reacciones de generación de metano son considerablemente más lentas que el resto [16,22], y de hecho en la gasificación de la biomasa la producción final de metano suele ser muy similar a la generada en la pirólisis. Sin embargo, los procesos de degradación térmica de las poliolefinas implican etapas de escisión de las cadenas poliméricas, que cuando suceden en sus extremos implican la generación de metano [17]. En cuanto al monóxido y al dióxido de carbono, su concentración es muy similar para los dos plásticos vírgenes, pero aparecen diferencias significativas en los experimentos con el residuo film. En éstos se obtiene un 50% más de CO y un 15% menos de CO₂ que en los otros experimentos, incrementando así el ratio entre ellos de 0.70 a 1.28.

De este modo, la gasificación de residuo film da lugar a mayores concentraciones en gas combustible; este resultado resulta llamativo, y puede estar relacionado con una mayor tasa de conversión del alquitrán, cuyo craqueo genera como componentes principales tanto monóxido de carbono como metano [24,25]. El origen de esta tasa superior de craqueo de los alquitranes podría estar en la presencia de cenizas, cuyo contenido en metales ha demostrado tener un efecto catalítico sobre su descomposición [11,26].

La Figura 14 proporciona información acerca del poder calorífico del gas de síntesis para cada material gasificado. Éste último fue de 4.3 MJ/m³ en el caso del polietileno, 4.5 MJ/m³ en el polipropileno y 5.2 MJ/m³ en los experimentos con el residuo film. Estos resultados indican que el gas producido sería apropiado para la generación de electricidad en un motor de gas, si se garantiza una captura apropiada de la humedad y el alquitrán. En la Figura 14 se indica también la generación específica de gas, que fue muy similares en todos los casos: en torno a 3.7 m³ por kg de combustible alimentado.

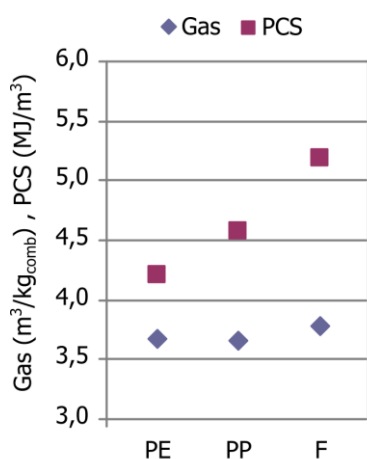


Figura 14. Producción específica (Gas) y poder calorífico superior (PCS) del gas de síntesis para los experimentos con polietileno (PE), polipropileno (PP) y el residuo film (F)

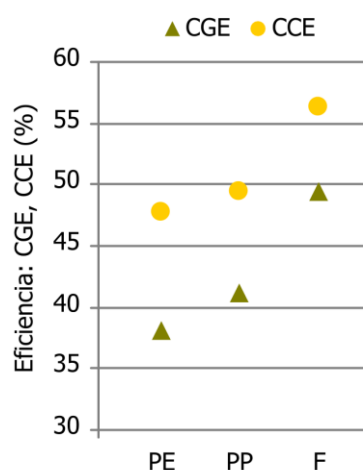


Figura 15. Eficiencia de gas frío (CGE) y de conversión de carbono (CCE) en los experimentos con polietileno (PE), polipropileno (PP) y el residuo film (F)

Combinando la producción de gas con su valor calorífico, es posible estimar la eficiencia de gas frío definida en la ecuación 2. En la gráfica de la Figura 15 se puede ver que, en consecuencia, la máxima CGE se obtiene para el residuo film (49%), mientras que para los materiales vírgenes se tienen eficiencias de 41% para el PE y del 38% para el PP. En general, estas eficiencias son algo bajas en comparación con el potencial teórico del proceso, y pueden explicarse en parte analizando la eficiencia de conversión del carbono, que muestra una tendencia similar, descendiendo desde la obtenida con el residuo film (56%) a la del polipropileno (50%) y el polietileno (48%). Estos valores indican que del orden de la mitad del carbono contenido originalmente en el combustible no ha pasado a la fase gaseosa, sino que se ha retenido en forma de moléculas orgánicas pesadas en los alquitranes. Esto es consistente con las producciones de alquitranes estimadas, que reflejaban los valores mínimos para el film (102 g/m³). Por lo tanto, resultaría preciso potenciar la conversión del alquitrán para poder mejorar estas eficiencias.

3.2 Influencia del ratio de equivalencia

El ratio de equivalencia (ER) se define como la relación existente entre el oxígeno que se introduce en el proceso y aquel que sería preciso para una combustión del material en condiciones estequiométricas, de modo que define la proporción entre la extensión de las reacciones de oxidación y las de gasificación.

Evidentemente, esto afecta de manera directa a la composición del gas resultante, pero también de forma indirecta influyendo sobre los balances de energía y la temperatura del proceso, ya que las reacciones de combustión tienen un marcado carácter exotérmico, mientras que las asociadas a la gasificación dan lugar a un balance endotérmico. Analizando individualmente los parámetros que contribuyen a la eficiencia del proceso, cabe esperar que aumentar el valor de ER genere más gas y menos alquitrán (la conversión de éste aumenta), pero también puede reducir el poder calorífico del gas resultante a través de la disminución del ratio $\text{CO}:\text{CO}_2$ y de la producción de agua. Por lo tanto, la predicción de la influencia neta del ER sobre la eficiencia final del proceso no es trivial, ya que ésta está condicionada por una red de reacciones que se ven afectadas por el ER de forma desigual.

Todos los experimentos muestran un comportamiento análogo en la distribución de productos al mostrado para el polietileno virgen en la Figura 16 cuando se aumenta el ratio de equivalencia, se incrementa la producción de gas y disminuye la de alquitrán. Cuando existe más disponibilidad de oxígeno, las reacciones exotérmicas de oxidación se producen en mayor extensión, destruyendo alquitrán por oxidación y generando un calor que puede impulsar a las reacciones endotérmicas como las de reformado.

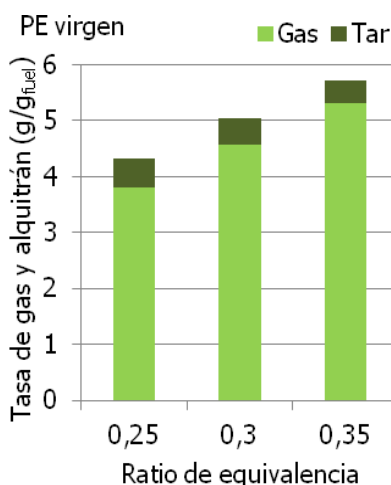


Figura 16. Producción de gas y residuos líquidos para los experimentos con polietileno (PE) a distintos ER

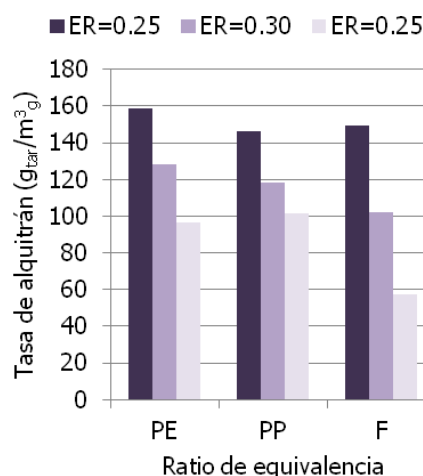


Figura 17. Concentración de alquitrán en el gas de salida para los distintos combustibles en función del ratio de equivalencia (ER)

La Figura 17 muestra, además, que esta disminución es algo superior para el PE que para el PP, y que es máxima en el caso de los experimentos con el residuo film. Estas diferencias se deben probablemente a las diferencias estructurales entre los materiales; entre el PE y el PP a causa de la composición de su red polimérica (lo que sugiere una descomposición más veloz [14]), y entre el film y el PE a causa de la morfología de las partículas (el film expone una superficie muy superior). En cuanto al efecto del ratio de equivalencia sobre la composición de gas, reveló diferencias adicionales de comportamiento entre el residuo film y los materiales poliméricos puros.

En la Figura 18, se compara la influencia en las pruebas con polietileno (a la izquierda) con las realizadas para el residuo (a la derecha). En las primeras, el ratio de equivalencia da lugar a disminuciones de la concentración del hidrógeno, el monóxido de carbono y del metano, mientras que aumenta la del CO_2 , lo cual es consistente con un incremento de la extensión de las reacciones de combustión.

Por el contrario, la gasificación del residuo real parece sufrir el efecto contrario, mostrando un incremento de la relación entre CO y CO_2 cuando sube el ratio de equivalencia. Este ratio depende tanto de las reacciones de oxidación (que dan lugar a

ambas especies, en una proporción que depende de la competencia por el oxígeno de los diversos compuestos) como la reacción reversible de intercambio agua- gas, que depende tanto de la temperatura como de la concentración de las restantes especies gaseosas.

Las reacciones de conversión del alquitrán (que, como se ha visto, se dan en mayor medida para el residuo film) pueden afectar sensiblemente a ambas reacciones: por un lado, a través de su oxidación parcial y, por otro, a través de la modificación del equilibrio agua-gas mediante la producción de CO (producto de dicha oxidación) o del hidrógeno (que resulta de su degradación térmica). El mecanismo del craqueo térmico del alquitrán es además del responsable del aumento en la producción de metano de modo que, ya que la destrucción de estas especies es superior en los experimentos con el film, es natural que la producción de metano también lo sea.

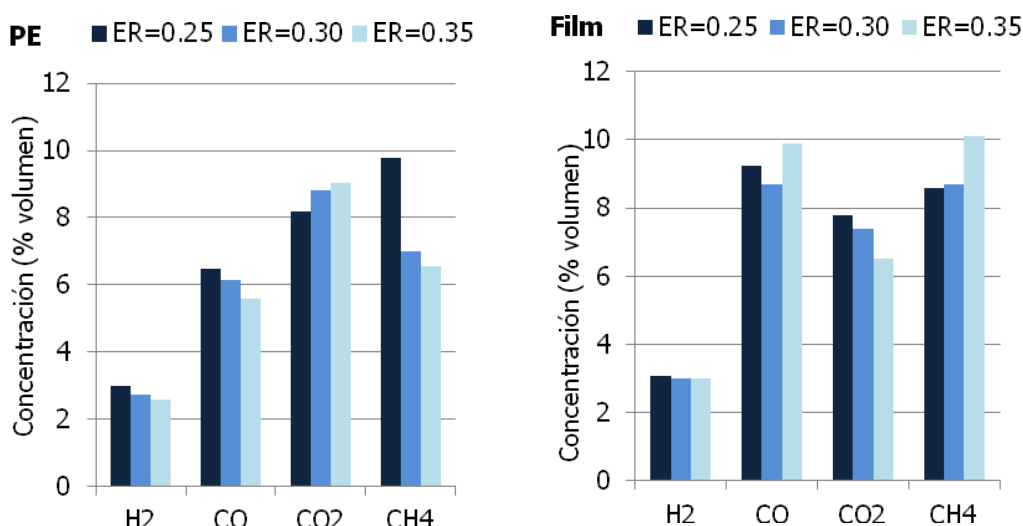


Figura 18. Composición del gas producto para el polietileno puro (PE, a la izquierda) y el residuo (Film, a la derecha) en función del ratio de equivalencia (ER)

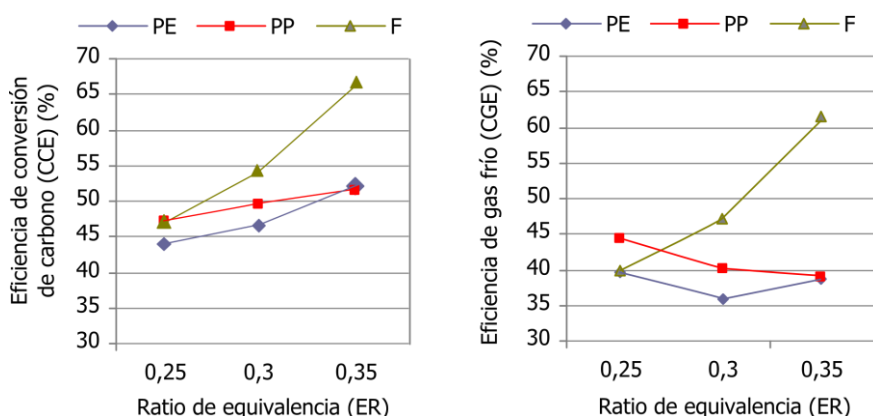


Figura 19. Eficiencias en función del ratio de equivalencia (ER): eficiencia de conversión de carbón a la izquierda y de gas frío a la derecha

En todos los casos, el incremento del ratio de equivalencia dio lugar a un aumento de la eficiencia de conversión de carbón, como resultado de la mayor extensión de la oxidación y de craqueo del alquitrán. Esta tendencia se ilustra en la gráfica izquierda de la Figura 19, donde se advierte que la tendencia es mucho más pronunciada para los experimentos con residuo film que para los realizados con los polímeros puros. Por su parte, la eficiencia gas frío muestra una tendencia menos clara; en efecto, mientras que en el caso del residuo film el incremento de la conversión del alquitrán, el

aumento en la producción de gas y en su poder calorífico dan lugar a un claro crecimiento de la CGE desde un 40 a un 61%, para el polipropileno sufre una disminución de la misma de un 45 a un 40%, y para el polietileno oscila en el intervalo de 36 a 40%. En estos casos, la disminución en el poder calorífico del gas contrarresta el efecto positivo de aumento de su caudal y de la conversión del carbón, de modo que en términos netos estos efectos no se traducen en un incremento de la eficiencia global.

3.3 Análisis de la viabilidad operacional del proceso

Como uno de los objetivos principales de los experimentos de gasificación de plástico es identificar las diferencias de operación con respecto a combustibles más comunes y constatar las mayores dificultades operacionales que pueden aparecer en este proceso, a continuación se examinan los aspectos más relevantes que se identificaron durante los experimentos realizados.

3.3.1 Dinámica térmica

El primer aspecto a tener en cuenta, la dinámica térmica del proceso, no es exclusivo de la operación con plástico, sino que es relevante a todas las instalaciones de gasificación. Este proceso involucra tanto reacciones exotérmicas (como las de combustión) como endotérmicas (como las de reformado húmedo), de modo que el carácter térmico global del proceso depende de la relación entre ambas. En instalaciones de lecho fluido convencionales destinadas a la generación de energía, lo habitual es diseñar el sistema con ratios de equivalencia que permitan la operación autoterma del sistema, de modo que el calor preciso para generar un gas de síntesis de calidad suficiente provenga de la combustión de parte del material alimentado.

Sin embargo, en instalaciones de laboratorio es difícil garantizar la operación autoterma, ya que la inercia térmica del lecho fluido es muy inferior que en instalaciones mayores, y las propias dimensiones de la instalación hacen que las pérdidas de calor en paredes y conductos desequilibren el balance térmico. Los experimentos de gasificación de plásticos realizados en esta investigación no fueron realizados en condiciones perfectamente autotermas, como se aprecia en la curva de temperatura de la Figura 11, donde se ve que en la fase de gasificación la temperatura cae progresivamente (conforme se disminuye el ratio de equivalencia).

Por otra parte, resulta interesante observar las diferencias entre la temperatura del lecho fluido (representadas en la Figura por TG2) y en el freeboard (TG4). Así, durante la fase de combustión, la temperatura en el freeboard es superior a la del lecho, de donde se deduce que una parte importante del material se quema en forma de gases volátiles. Como se ha visto, los materiales plásticos no presentan carbono fijo en su composición, de manera que todo el combustible se transforma en sustancias volátiles, que ascienden rápidamente y siguen quemándose en su ascenso. En contraste, durante la fase de gasificación las diferencias son mínimas en el caso del ratio de equivalencia más elevado ($ER = 0.35$), y desaparecen para los inferiores. A la vista de los resultados, en condiciones de gasificación el oxígeno del aire se consume rápidamente, y el balance térmico de las reacciones en el freeboard es muy similar al del lecho.

En instalaciones de energía de escala completa es preciso diseñar con cuidado la dinámica térmica de la operación. Esto es particularmente importante en caso de operación con mezclas variables de combustibles diferentes, ya que el balance térmico global de las reacciones en el lecho y en el reactor puede variar significativamente de un combustible a otro a causa de las diferencias de poder calorífico, contenido en

carbono fijo o carácter de los productos de pirólisis. Estos aspectos se analizarán en detalle gracias al modelo de reacción que se describirá en capítulos posteriores.

3.3.2 Alimentación del combustible plástico

Una de las mayores dificultades en el tratamiento térmico de combustibles plásticos es, como se ha comentado, el proceso de reblandecimiento y fusión que experimentan cuando se les somete a temperaturas entre 100 y 200°C. En sistemas de alimentación en continuo convencionales, tales como tornillos sinfin o válvulas rotatorias, la aglomeración de plástico fundido puede suponer el bloqueo de la entrada de combustible al reactor y, finalmente, el atasco del sistema.

Este problema fue experimentado durante los experimentos de gasificación con los tres combustibles plásticos empleados (polietileno, polipropileno y residuo film), que se fundían a pocos centímetros de la punta del tornillo, como se ve en las fotografías tomadas tras los experimentos que se muestran en la Figura 20.



Figura 20. Imágenes del tornillo de alimentación tras dos experimentos diferentes, donde se aprecia la aglomeración de plástico cerca del extremo

Para evitar el bloqueo total del sistema durante la experimentación, en esta instalación se adoptaron varias medidas preventivas, algunas de las cuales se han mencionado anteriormente. En primer lugar, se instalaron dos camisas de agua independientes alrededor de la carcasa del tornillo, para mantenerlo refrigerado. Además, se incrementó la velocidad de giro del motor impulsor de la alimentación (desde valores típicos en torno a 30 rpm hasta un máximo de 200 rpm), con objeto de minimizar el tiempo de residencia del plástico en el tornillo. Por otro lado, se aplicó una rebaja progresiva del diámetro del tornillo hacia la punta, para facilitar su salida hacia el reactor.

Estas medidas sirvieron para garantizar la operación del sistema durante todo el tiempo de los experimentos (cuya duración total aproximada era de 8 horas), pero no evitaban la aparición de cierto grado de acumulación de plástico fundido tras la finalización de la prueba. Por ello, en una instalación real de generación de energía estas medidas serían insuficientes, por lo que la operación con combustible plástico puro requeriría realizar un diseño específico del sistema de alimentación para evitar este problema. Por ejemplo, sería preciso impulsar cierto flujo de gas inerte (como nitrógeno) con el flujo de alimentación, para minimizar su tiempo de residencia y ayudar a mantener la temperatura del polímero hasta alcanzar el reactor.

Conviene notar que este problema podría ser mucho más leve en instalaciones de co-gasificación de plástico con otro material que no experimentase fusión, ya que éste ayudaría a evitar que el plástico se pegase a las paredes del sistema de alimentación y por tanto prevendría el bloqueo.

3.3.3 Residuos sólidos

La generación y gestión de residuos es otro de los aspectos importantes de la operación de plantas de gasificación. Existen dos fuentes de residuos sólidos: el propio

lecho fluido (que puede contener sólidos inertes restos de combustible no reaccionado y cenizas) y los dos ciclones en serie situados a la salida del reactor, que recogen los sólidos ligeros que escapan con los gases generados.

En los experimentos realizados en esta investigación, los análisis de descarga del lecho fluido revelan que éste se compone prácticamente sólo de arena inerte, de modo que apenas contiene cenizas y no se observa combustible no reaccionado. Esto es natural si se tiene en cuenta la naturaleza del material, que no presenta char sólido en su composición y una cantidad de cenizas nula en el caso del polímero puro, y muy pequeña en caso de la fracción film. Esto implica que el combustible se devolatiliza casi por completo, de modo que apenas deja restos en el lecho.

Los sólidos ligeros como las cenizas escapan con el gas de salida y quedan atrapados en los ciclones situados a la salida del reactor. Los experimentos con plástico puro y los del residuo film revelaron diferencias considerables en cuanto a los sólidos capturados en los ciclones, como se puede observar en las Figuras 21 y 22. La primera muestra el material recogido en un experimento con polietileno, y en ella se observan cantidades pequeñas de una sustancia que mayoritariamente negra y ligera: un residuo carbonoso denominado coque o soot generado en la descomposición térmica de los polímeros [5,6,20]. El ciclón primario (zona izquierda de la imagen) recoge la mayor parte de este residuo, además de una pequeña cantidad de cenizas de coloración gris, que pueden observarse en la parte superior.



Figura 21. Sólidos extraídos del ciclón primario (izquierda) y secundario (derecha) tras un experimento con polietileno puro



Figura 22. Sólidos extraídos del ciclón primario (arriba) y secundario (abajo) tras un experimento con residuo film

En contraste, los sólidos recogidos en los experimentos con residuo real (Figura 22) son mucho más abundantes, en especial los del ciclón primario (imagen superior). En este caso, se observa un contraste acusado entre el color y la textura de los sólidos recogidos en ambos ciclones; mientras que en el primario la mayor parte son cenizas grises, en el secundario se tiene de nuevo coque negro procedente de los procesos de degradación térmica.

En comparación con los experimentos con biomasa u otros materiales, la cantidad de sólidos generados es muy inferior [11]; sin embargo, la aparición de coque como residuo de salida sugiere una posible pérdida de eficiencia, ya que se trata de carbono no convertido en gas. Además, se trata de un residuo potencialmente valorizable, y con consideraciones medioambientales distintas a las de la ceniza, de modo que las plantas de gasificación de plásticos deberían cuantificarlo y diseñar estrategias específicas de evitar su aparición y de gestionar el residuo.

3.3.4 Residuos líquidos

En el sistema de limpieza del gas que se instala aguas debajo de la salida de gases se recoge una proporción notable de residuos líquidos, compuestos principalmente por agua generada en el proceso y por alquitranes, que son una variada mezcla de hidrocarburos de propiedades diversas. La generación de alquitranes es especialmente relevante en la gasificación de combustibles plásticos, ya que se producen en una proporción muy superior a otros combustibles [5,10,11]. De acuerdo a la experiencia de esta investigación, la gasificación de plásticos genera entre cuatro y ocho veces más alquitranes que la de biomasa.

Existen varios motivos por los cuales los alquitranes constituyen un problema en el proceso y uno de los principales retos a solventar, especialmente en el caso de la gasificación de plásticos. La causa principal, naturalmente, es que suponen la pérdida de poder calorífico que podría haber sido incorporado al gas de síntesis, de modo que es preciso tratar de maximizar su conversión a gas en la medida de lo posible.

Sin embargo y como se verá en capítulos posteriores, es inevitable que siempre exista cierta proporción de hidrocarburos que escapa con el gas de salida. En plantas de experimentación como la que aquí se emplea, es preciso eliminar todas las sustancias condensables antes del acceso del gas al analizador, para lo cual se emplea un condensador y un conjunto de filtros en serie. El primero recoge una mezcla que se compone de una gran parte del agua, así como de cierta proporción de alquitranes (ver condensado en la imagen de la Figura 23).



Figura 23. Líquidos recogidos del depósito de alquitranes en el condensador tras un experimento



Figura 24. Imagen del sistema de captura de alquitranes tras un experimento

Sin embargo, no los elimina por completo, ya que cierta parte de los residuos líquidos son arrastrados por el gas a la salida del condensador en forma de aerosol, de forma que los filtros son responsables de capturar una proporción importante de ellos (ver Figura 24). El dimensionado de los filtros es importante para garantizar una limpieza eficiente durante toda la duración del experimento, y en su diseño conviene tener en cuenta que el sistema puede introducir una pérdida de carga considerable en el proceso. En instalaciones de generación de energía mediante motores alternativos de combustión interna, es imprescindible garantizar que éstos se alimentan con un gas limpio, libre de alquitranes en una operación en continuo, de manera que es preciso diseñar un sistema de dimensiones y eficiencia adecuadas y contar con el coste e inversión, operación y gestión de los residuos que ello conlleva.

Otro aspecto que es preciso considerar en cuanto a los alquitranes es su punto de fusión, ya que pueden condensar por debajo de 300°C [23]. Por ello, resulta de capital importancia aislar o calefactar los conductos de salida del gas, y tratar de mantenerlos

por encima de esa temperatura a lo largo del trayecto. Sin embargo, esto no evita cierta deposición de sustancias alquitranosas en el interior de los conductos (como se ve en la imagen de la Figura 25) o en las juntas de unión entre ellos (ver Figura 26). Si no se realiza un mantenimiento adecuado, estos depósitos pueden acumularse y ofrecer resistencia al paso del gas, o incluso degradar los materiales de la instalación.



Figura 25. Imagen del interior de uno de los conductos de gases, donde se observan alquitranes pegados a las paredes



Figura 26. Imagen de una de las juntas de conductos de la instalación, donde se observa parcialmente obstruida por alquitranes

4 CONCLUSIONES SOBRE LA VIABILIDAD OPERACIONAL DEL PROCESO

La investigación recogida en este capítulo permite extraer algunas conclusiones generales acerca del interés y la viabilidad del proceso de gasificación de plásticos. En primer lugar, estudios experimentales previos apuntan a que es posible desarrollar el proceso con eficiencias similares a sistemas operados con biomasa convencional (madera), y que podría presentar algunas ventajas con respecto a éstas, tales como producciones específicas de gas superiores y mejor poder calorífico, si bien se ve perjudicada por producciones de alquitrán muy superiores.

El análisis empírico realizado a dos polímeros puros y un residuo plástico real (fracción film de rechazo de los vertederos) ha revelado la mínima fracción de cenizas y la ausencia de carbono fijo y humedad en este tipo de materiales, que además presentan poderes caloríficos muy elevados (en torno a 45 MJ/kg los plásticos puros, y 40 MJ/kg el residuo). Los experimentos de gasificación han constatado que, gracias a estas características, la producción de cenizas es muy pequeña y la de material no reaccionado es prácticamente nula.

Las mayores dificultades en la gasificación de plásticos son básicamente dos. En primer lugar y tal como revelan los análisis de calorimetría diferencial, estos materiales tienen un bajo punto de fusión (entre 100 y 200°C), lo cual conduce a problemas de reblandecimiento y bloqueo del sistema de alimentación. Este problema debe abordarse con soluciones específicas en instalaciones a escala completa, si bien con toda seguridad sería considerablemente menos grave en instalaciones de co-gasificación con sólidos no poliméricos.

El segundo obstáculo clave en la gasificación de plásticos con respecto a combustibles más convencionales es la elevada generación de alquitranes (entre cuatro y ocho veces superior), ya que ésta conlleva una pérdida de eficiencia, una amenaza a la operación de la planta en continuo y la necesidad de una inversión extraordinaria en la

instalación y operación de sistemas de limpieza eficientes. A la hora de abordar el diseño de una planta real de gestión de residuos plásticos mediante gasificación, sería necesario tener en cuenta tanto las consideraciones técnicas como económicas de la gestión de los residuos de alquitrán.

En todo caso, el proceso se muestra viable, y permite convertir los residuos en un gas susceptible de ser valorizado en una planta de generación eléctrica mediante motor de gas. Los experimentos realizados en esta investigación con residuo film real han revelado resultados mejores que los polímeros puros en términos de generación de alquitranes, que podrían ser el origen de la mejor producción y poder calorífico del gas resultante. En términos globales, se tienen mejores eficiencias globales de gas frío del proceso en torno a 61%, que podría elevarse aún más optimizando los parámetros de operación.

En cuanto a la influencia del ratio de equivalencia, da lugar en todos los casos a más conversión del alquitrán, más producción de gas aunque de menor poder calorífico. El efecto neto de estas variables sobre la eficiencia de gas frío varía en función de los combustibles, aunque da lugar a un efecto claramente positivo en el caso del residuo real dentro del rango estudiado.

Este estudio ha permitido constatar la viabilidad del proceso, su potencial y su interés. Además, los resultados apuntan a que su combinación con biomasa podría traer beneficios adicionales: con respecto a la operación con madera, se incrementaría la producción y el poder calorífico del gas generado. En comparación con la gasificación de plástico puro, se moderaría la generación de alquitrán y se disminuirían los riesgos de reblandecimiento del combustible en el sistema de alimentación y su potencial bloqueo.

5 REFERENCIAS del capítulo 2

- [1] Martínez-Lera S, Torrico J, Pallarés J, Gil A, *Thermal valorization of post-consumer film waste in a bubbling bed gasifier*, Waste Management 33 (2013) 1640–1647
- [2] Martínez-Lera S, Torrico J, Pallarés J, Gil A, *Design and first experimental results of a bubbling fluidized bed for air gasification of plastic waste*, Journal of Material Cycles and Waste Management 15 (2013) 370–380
- [3] Ahmed II, Gupta AK, *Hydrogen production from polystyrene pyrolysis and gasification: Characteristics and kinetics*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 6253–6264
- [4] Wu C, Williams PT, *Pyrolysis–gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni–Mg–Al catalyst*, Fuel 89 (2010) 3022–3032
- [5] Mastellone ML, Perugini F, Ponte M, Arena U, *Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene*, Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 479–487
- [6] Mastral FJ, Esperanza E, Berruero C, Juste M, Ceamanos J, *Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 70 (2003) 1–17
- [7] Xiao R, Jin B, Zhou H, Zhong Z, Zhang M, *Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier*, Energy Conversion and Management 48 (2007) 778–786
- [8] Sancho JA, Aznar MP, Toledo JM, *Catalytic Air Gasification of Plastic Waste (Polypropylene) in Fluidized Bed. Part I: Use of in-Gasifier Bed Additives*, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 1005–1010
- [9] Wu C, Williams PT, *Pyrolysis–gasification of post-consumer municipal solid plastic waste for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 949 – 957
- [10] Arena U, Zaccariello L, Mastellone ML, *Fluidized bed gasification of waste-derived fuels*, Waste Management 30 (2010) 1212–1219
- [11] Pinto F, Franco C, André RN, Miranda M, Gulyurtlu I, Cabrita I, *Cogasification study of biomass mixed with plastic wastes*, Fuel 81 (2002) 291–297

- [12] Mastellone ML, Zacciarrello L, Arena U, *Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor*, Fuel 89 (2010) 2991–3000
- [13] Ahmed II, Nipattummakul N, Gupta AK; *Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips*; Applied Energy 88 (2011) 165–174
- [14] Aboulkas A, El harfi K, El Bouadili A, *Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms*. Energy Conversion and Management 51 (2010) 1363–1369
- [15] Di Blasi C, *Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars*, Progress in Energy and Combustion Science 35 (2009) 121–140
- [16] Basu P, *Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory*, (2010) Elsevier Inc.
- [17] Ranzi E, Dente M, Faravelli T, Bozzano G, Fabini S, Nava R, Cozzani V, Tognotti L, *Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41 (1997) 305-319
- [18] Gómez-Barea A, Leckner B, *Estimation of gas composition and char conversion in a fluidized bed biomass gasifier*, Fuel 107 (2013) 419-431
- [19] Arena U, Zaccariello L, Mastellone ML, *Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste*, Waste Management 29 (2009) 783–791
- [20] Li C, Suzuki K, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 594–604
- [21] Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho L, Gómez-Barea A, *Characterization and prediction of biomass pyrolysis products*, Progress in Energy and Combustion Science 37 (2011) 611-630
- [22] Gómez-Barea A, Leckner B, *Modeling of biomass gasification in fluidized beds*, Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 444–509
- [23] Milne TA, Evans RJ, Abatzoglou N, *Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion*, NREL/TP-570-25357 (1998)
- [24] Boroson ML, Howard JB, Longwell JP, Peters WA, *Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces*, Energy & Fuels 1989,3, 735-740
- [25] Rath J, Staudinger G, *Cracking reactions of tar from spruce wood*, Fuel 80 (2001) 1379-1389
- [26] El-Rub ZA, Bramer EA, Brem G, *Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction*, Fuel 87 (2008) 2243–2252

CAPÍTULO 3.

Modelo de gasificación de biomasa

1. INTRODUCCIÓN	41
1.1. Planteamiento del modelo de co-gasificación.....	41
1.2. Estructura de la simulación.....	43
2. MODELO FLUIDODINÁMICO	46
2.1. Planteamiento general.....	46
2.2. Caracterización de la fracción gaseosa en el lecho.....	48
2.2.1. Distribución de los gases	48
2.2.2. Transferencia de gases entre fases	50
2.3. Caracterización de la fracción de sólidos en el lecho.....	51
2.4. Caracterización del freeboard.....	52
3. DEVOLATILIZACIÓN PRIMARIA DE BIOMASA	53
3.1. Vista general del proceso.....	53
3.2. Representación del proceso de pirólisis.....	55
3.2.1. Fenómenos de transporte en la partícula	55
3.2.2. Cinética de secado y devolatilización	56
3.2.3. Devolatilización y secado instantáneos	58
3.2.4. Planteamiento adoptado en el modelo	59
3.3. Estimación de la composición de volátiles.....	60
3.3.1. Estrategias de estimación de la composición	60
3.3.2. Análisis de las alternativas	62
3.4. Representación de los alquitranes en el modelo.....	65
3.4.1. Estrategias de representación disponibles	65
3.4.2. Análisis de las alternativas	66
3.5. Definición final del modelo de devolatilización.....	69
4. REACCIÓN DE ESPECIES VOLÁTILES	70
4.1. Vista general de las reacciones de gases ligeros.....	71
4.1.1. Reacciones de oxidación	72
4.1.2. Intercambio agua-gas homogénea	74
4.1.3. Otras reacciones de reformado	75
4.2. Modelo de reacción de gases ligeros.....	75
4.3. Vista general de la generación y reacción de alquitranes...	77

4.3.1. Naturaleza y modelado de los alquitranes	77
4.3.2. Reacciones de oxidación	80
4.3.3. Reacciones de reformado	81
4.3.4. Reacciones de craqueo térmico	81
4.3.5. Aromatización y otras reacciones	84
4.4. Modelo de reacción de alquitranes.....	85
4.4.1. Modelo de oxidación y reformado	85
4.4.2. Modelo de craqueo de alquitranes	86
 5. CONVERSIÓN DEL CHAR	 90
5.1. Vista general del proceso.....	90
5.2. Representación de las reacciones heterogéneas.....	91
5.2.1. Modelos de partícula	91
5.2.2. Reacción de oxidación	94
5.2.3. Reacción de Bouduard	95
5.2.4. Reacción agua-gas heterogénea	96
5.3. Modelo de conversión del char.....	97
 6. VALIDACIÓN DEL MODELO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA	 99
6.1. Vista general de los resultados.....	100
6.2. Predicción del efecto del ratio de equivalencia.....	102
6.3. Predicción del efecto del ratio de vapor.....	104
 7. RESUMEN Y CONCLUSIONES SOBRE EL MODELO DE BIOMASA	 106
 8. REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 3	 107

CAPÍTULO 3.

Modelo de gasificación de biomasa

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de esta investigación es el análisis de los procesos de gasificación y co-gasificación de biomasa y residuos plásticos, para lo cual se ha definido un modelo de simulación global. Éste está compuesto por sendos submodelos de gasificación de madera y de polietileno, que se combinan entre sí para evaluar el proceso combinado.

En este capítulo se presenta en primer lugar el planteamiento global del modelo y el submodelo fluidodinámico del proceso, y a continuación se expone en detalle la descripción del modelo de gasificación de biomasa, incluyendo su validación con datos experimentales. Por su parte, el modelo de gasificación de plásticos se recoge en el capítulo siguiente, mientras que la integración de ambos modelos y los resultados del proceso de co-gasificación se presentan en el capítulo 5 de este documento.

1.1 Planteamiento del modelo de co-gasificación

El modelo de simulación debe ser capaz de predecir el comportamiento global de un sistema de gasificación o de co-gasificación de biomasa y residuos poliméricos en lechos fluidos. Como ya se ha dicho, como materiales representativos de ambos se ha escogido respectivamente madera y polietileno de baja densidad.

Por un lado, las astillas de madera se han elegido como representantes de la biomasa porque es el combustible empleado en la mayor parte de las plantas en operación que se han identificado en la revisión del estado del arte recogida en el Anexo I. Algunas de sus ventajas sobre otras alternativas son su homogeneidad y sencillez de tratamiento, así como la existencia de un mercado internacional que garantiza una elevada disponibilidad a precios estables [1][2].

Por su parte, para evaluar los residuos poliméricos se ha escogido una poliolefina muy común, el polietileno de baja densidad (LDPE). En primer lugar, bajo la consideración de que las poliolefinas constituyen en torno a un 50% del consumo plástico europeo, de modo que su disponibilidad es mayor que la de otros residuos poliméricos. Por otro lado, teniendo en cuenta que, al contrario que otros plásticos comunes como el PVC, el nylon o el poliestireno, resultan de difícil reciclaje directo por métodos sencillos como reextrusión o depolimerización [3] mientras que presentan un elevado poder calorífico, por lo que son particularmente apropiados para valorización térmica de alta eficiencia.

Como se describirá en detalle en el capítulo 5 de esta tesis, destinado al análisis del proceso de co-gasificación, éste se ha definido en esta investigación como un proceso de carácter aditivo. Esto implica que la influencia que la mezcla de combustibles ejerce en los resultados del proceso no proviene de la introducción de parámetros o reacciones adicionales específicas al proceso combinado, sino de la variación en la composición del gas derivado de los distintos comportamientos de pirólisis de la biomasa y el plástico.

Este planteamiento requiere, por tanto, el desarrollo y validación de sendos modelos de gasificación individual consistentes entre sí, para los cuales se han impuesto las siguientes condiciones:

- *Versatilidad:* La versatilidad del modelo es un parámetro clave, considerando que debe ser capaz de analizar el comportamiento de dos tipos de combustibles de naturaleza muy diferente, con diversas mezclas de aire y vapor como agentes gasificantes, para reactores a pequeña escala (entre 10 y 100 kW) temperaturas entre 700 y 900°C, rango habitual en plantas reales de gasificación en lecho fluido [1].
- *Sencillez:* La versatilidad que se exige al modelo, combinada con la novedad del modelo de plásticos y la escasez de datos disponibles sobre su proceso en bibliografía, impone adoptar planteamientos sencillos y robustos, basado en unas pocas suposiciones y fácil de adaptar a distintas condiciones. Las aproximaciones adoptadas y los rangos de validez del proceso serán claramente definidos durante la exposición de su desarrollo.
- *Validez:* Pese a esto, se considera imprescindible demostrar la validez del modelo para el rango de condiciones consideradas, de manera que el proceso de validación se basa en un extenso conjunto de datos de experimentación procedentes de distintas fuentes bibliográficas. De esta manera, el modelo validado puede ser empleado con seguridad para un análisis exhaustivo del proceso global, para obtener información muy valiosa en forma de los parámetros característicos del gas producto (composición, poder calorífico, tasa de alquitranes generados), y del proceso (perfiles de temperatura y concentraciones, eficiencia del proceso...).

La definición de la simulación del proceso se basa en una revisión exhaustiva de las alternativas de modelado que existen para cada uno de los fenómenos que lo componen, y una selección de las más apropiadas de acuerdo a las condiciones y objetivos anteriormente descritos. La primera fase consiste en la definición de la gasificación de biomasa (descrita en este capítulo), a partir de la cual se desarrollará en el capítulo siguiente el modelo adaptado a la gasificación de residuos plásticos. La combinación de ambos se aplicará en el capítulo 5 de este documento para la simulación del sistema de co-gasificación, así como para la comparación de los distintos combustibles entre sí.

En términos generales, dentro del modelo global se pueden distinguir cuatro submodelos:

- *Balances de materia y energía:* Definen la interacción de los diferentes flujos de sustancias y calor, imponiendo simplificaciones a los fenómenos de transporte tanto en cuanto a las condiciones de contorno como con respecto a la evolución del proceso en el interior del reactor. Todas ellas se detallan en la sección 1.2 de este capítulo, que describe la estructura global del modelo.
- *Modelo fluidodinámico del lecho fluido:* Esta parte del modelo es totalmente común para el proceso con biomasa y con plástico, y su desarrollo se detalla en la sección 2 de este capítulo.
- *Modelo de pirólisis primaria:* El resultado de la pirólisis primaria es clave en el proceso final, y depende en gran medida del combustible considerado. Por ello, se han desarrollado submodelos independientes para cada combustible. El correspondiente a la biomasa se describe en la sección 3 de este capítulo, mientras que el del polímero se incluye dentro del capítulo 4.
- *Modelo de reacciones químicas:* Como se verá, el modelo planteado se basa en la estimación de las velocidades cinéticas de las diversas reacciones químicas a lo largo de la altura del reactor, cuya evaluación se expone en los apartados 4 y 5 de

este capítulo. Una parte de las reacciones son comunes a ambos combustibles, mientras que otra se refiere a compuestos específicos de cada proceso.

Dentro del submodelo de reacciones químicas para cada combustible, resulta de especial interés la definición de las especies y la evolución de los hidrocarburos condensables (alquitranes), tanto por su dificultad de definición como por la importancia que tiene de cara al resultado final del proceso.

1.2 Estructura de la simulación

La estructura base del modelo de simulación se muestra en la Figura 27. Las entradas al mismo son, además de la geometría del reactor, las propiedades de los sólidos implicados (combustible y material del lecho) y las condiciones de operación (temperatura T , presión P , ratios de equivalencia ER y de vapor SC , caudal de combustible m_{fuel} y ratio de polímero RPE).

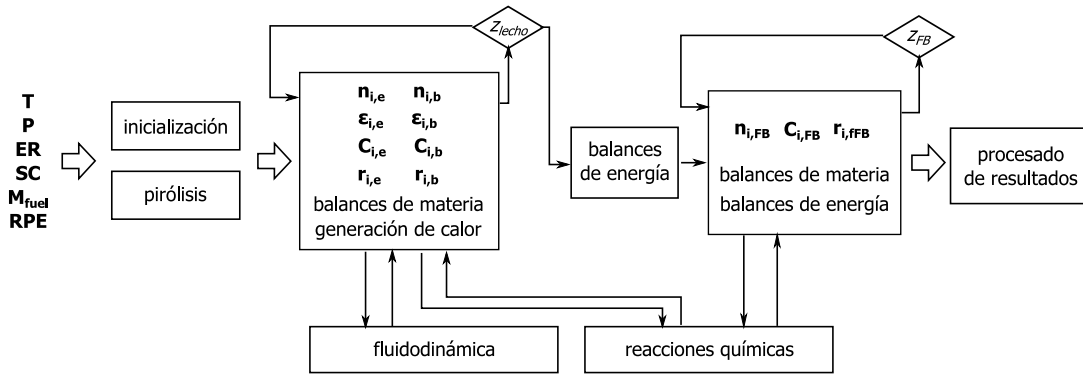


Figura 27. Diagrama de la estructura de simulación

El combustible se define en el modelo a través de su análisis inmediato y elemental y de su poder calorífico, y a cada tipo se asocian, como se verá en el desarrollo de ambos modelos, distintas suposiciones acerca de la devolatilización primaria y el craqueo de alquitranes. En caso de simulación de la co-gasificación, se introduce un ratio de polímero RPE , que expresa la proporción de plástico en masa con respecto al flujo másico de combustible de entrada.

Por su parte, los caudales de cada agente gasificante se definen a través de la combinación de varios parámetros que son entradas del modelo: el caudal de combustible (M_{fuel} , en kg/h), el ratio de equivalencia (ER , definido como la relación molar entre el O_2 que entra con el agente gasificante y el que se tendría en una combustión estequiométrica) y la relación molar entre vapor y combustible en condiciones de recepción (SC). Conocidos estos parámetros y la temperatura (T), el primer paso de la simulación consiste en inicializar las variables que determinan las condiciones del agente gasificante y del combustible a su ingreso del reactor, incluyendo el proceso de devolatilización del combustible a su entrada (que se explicará en secciones posteriores).

La simulación se realiza de forma secuencial ascendente mediante una discretización axial, de modo que se asume que no existen variaciones radiales de concentración ni temperatura. La malla divide el lecho fluido en 1500 rodajas, la zona estrecha del reactor libre de sólidos en 500, y la zona ancha (o *freeboard*) en otras 500. En el interior de los volúmenes de control se asume que existe una mezcla perfecta, y en cada uno de ellos las velocidades de reacción se evalúan con respecto a las concentraciones de salida calculados en la rodaja inferior. La rodaja de la base se calcula con respecto a las condiciones de entrada del agente gasificante que han sido

inicializadas, mientras que se considera que los productos de pirólisis del combustible aparecen sólo a la altura del alimentador que se especifica en la geometría del reactor.

El submodelo fluidodinámico del lecho se explica en detalle en el apartado 2 de este capítulo, pero aquí se resumen a continuación las principales aproximaciones adoptadas en su desarrollo. Los sólidos del lecho fluido se consideran perfectamente mezclados, mientras que los gases siguen un movimiento ascendente de flujo pistón. Además, se consideran dos fases diferenciadas: la emulsión, que contiene tanto las partículas sólidas (de material de lecho y de char) como el gas intersticial entre ellas, y las burbujas, que se asumen libres de partículas. Existe intercambio de materia entre ambas fases a través de dos fenómenos: una corriente de transferencia de materia por difusión (regida por los gradientes de concentración), y un flujo neto de los gases generados en la emulsión hacia la fase burbuja, de acuerdo con la propuesta de Yan [4].

De esta manera, los balances de materia en las fases burbuja y emulsión se rigen respectivamente por las Ecuaciones 1 y 2 (que se evalúan de forma independiente a cada una de las especies gaseosas consideradas), que engloban los siguientes términos (todos ellos en unidades de kmol/s)

$$n_{b,out} = n_{b,in} + n_{neto} + \sum r_{b,hom} \quad \text{Ec. 3}$$

$$n_{e,out} = n_{e,in} + n_{pirólisis} - n_{neto} + \sum r_{e,hom} + \sum r_{e,het} \quad \text{Ec. 4}$$

- $n_{b,out}$ y $n_{e,out}$ son los flujos molares que salen respectivamente de la fase burbuja y emulsión de un volumen de control del lecho, y que entran al inmediatamente superior. Para evaluarlo, al flujo molar que asciende de la rodaja anterior se añaden las distintas contribuciones que a continuación se detallan.
- $n_{b,in}$ y $n_{e,in}$ son los flujos molares que acceden desde la fase burbuja y emulsión de la rodaja anterior
- n_{neto} es el flujo molar de gases que se han generado en las reacciones heterogéneas, y que se transfieren de forma neta a la fase burbuja (ver punto 2.2)
- $n_{pirólisis}$ es el flujo molar de gases procedentes de la devolatilización instantánea del combustible entrante (ver 3.2.3)
- $r_{b,hom}$ y $r_{e,hom}$ son la contribución molar de las reacciones homogéneas que tienen lugar respectivamente en la fracción burbuja y emulsión de la rodaja (ver sección 4.2), cuya velocidad de reacción se evalúa a partir de la concentración de especies en la rodaja inmediatamente anterior
- $r_{e,het}$ es la contribución molar de especies gaseosas generadas o consumidas en las reacciones heterogéneas que tienen lugar en la rodaja (ver sección 5.3), cuya velocidad de reacción se evalúa a partir de la concentración de char (que se considera perfectamente mezclada a su entrada en el reactor) y la de especies gaseosas en la rodaja inmediatamente anterior

Además, en cada rodaja se evalúa el consumo de carbono sólido mediante las reacciones heterogéneas, tal como se muestra en la Ec. 5. Por su parte, en las zonas del reactor que están libres de sólidos, los balances de materia sólo tienen en cuenta los términos de entrada, salida y reacciones homogéneas del volumen de control.

$$n_C = n_{C,in} - \sum r_{het} \quad \text{Ec. 5}$$

Los balances de energía consideran, la combinación de la generación o consumo de energía derivado de las reacciones químicas y los fenómenos de transporte asociados a la convección de gases y a las pérdidas térmicas en las paredes. La Ec. 6 muestra los términos considerados (en kW), que se describen a continuación:

$$\Delta Q_{\text{lecho}} = Q_{g,\text{in}} - Q_{g,\text{out}} + Q_{\text{gasificación}} - Q_{\text{pared}} \quad \text{Ec. 6}$$

- $Q_{g,\text{in}}$ es el calor sensible que entra en el lecho con el combustible y el agente gasificante
- $Q_{g,\text{out}}$ es el calor sensible que escapa del lecho con los gases ascendentes
- $Q_{\text{gasificación}}$ engloba las distintas entalpías de los procesos químicos que tienen lugar en el lecho: el secado y la devolatilización del combustible, y el balance de entalpías de las reacciones homogéneas y heterogéneas. Tiene signo positivo si el balance es exotérmico, y negativo si es endotérmico
- Q_{pared} considera las pérdidas térmicas que se dan a través de las paredes del reactor.

En la zona inferior que el reactor, se tiene en cuenta que el lecho fluido está perfectamente mezclado y, de acuerdo además con las propias observaciones experimentales, se asume que la temperatura en el lecho es uniforme. Por lo tanto, el balance no se realiza por volúmenes de control sino de manera global a todo el volumen del lecho. En cambio, ya que la zona superior del reactor está libre de sólidos y por tanto carece de inercia térmica, en ellas sí se evalúan balances de energía para cada volumen de control, de modo que en el *freeboard* el modelo arroja un perfil axial de temperatura.

En un proceso autotermo ideal, que es la estrategia habitual para reactores de gasificación con aire [5], el calor aportado por las reacciones exotérmicas del lecho debería compensar todos los restantes procesos (tanto los fenómenos químicos endotérmicos como las pérdidas de calor). Sin embargo, los reactores de laboratorio y a escala piloto se diseñan para operar en un amplio rango de condiciones y no siempre operan en modo autotermo, por lo que suelen disponer de mecanismos para aportar o disipar calor y así operar en condiciones controlables. Bajo esta suposición, el modelo opta por identificar las necesidades térmicas de cada proceso mediante el cálculo del balance global de calor en el lecho fluido. Si se deseara caracterizar el proceso autotermo, bastaría con realizar simulaciones iterativas con objeto de identificar la temperatura final del proceso en estado estacionario.

Cuando termina la simulación, se realiza el procesado final de los resultados para proporcionar los resultados finales. Los principales datos de salida de la simulación son, como se muestra en la Tabla 7, diversos perfiles axiales del interior del reactor, las propiedades del gas de síntesis, el balance térmico del proceso y una serie de parámetros globales que permiten evaluar su eficiencia en términos globales.

Tabla 7. Resumen de resultados del modelo

PERFILES ALTURA	GAS DE SÍNTESIS	BALANCE TÉRMICO	EFICIENCIA
Concentraciones	Concentración final	Calor neto lecho	Eficiencia de gas frío
Temperaturas	Poder calorífico	Entalpías reacción	Conversión de carbono
Velocidades de gas	Concentración alquitrán	Calor sensible gas	Conversión del char
Fracciones de vacío	Temperatura final	Pérdidas paredes	Tasa de gas
Presión en el lecho			Tasa de alquitrán
Tasas de reacción			Composición alquitrán
Transferencia entre fases			

2 MODELO FLUIDODINÁMICO

En los reactores de lecho fluido, el combustible en reacción se encuentra inmerso en un lecho compuesto por una base de material inerte (habitualmente, arena de sílice) y, eventualmente, cierta fracción de catalizador sólido. La entrada de agente gasificante por la base del reactor da lugar a un estado de fluidización burbujeante en el lecho de partículas. Este estado garantiza un elevado grado de contacto y mezcla entre los reactivos, así como una gran homogeneidad en la temperatura. Todo esto da lugar a eficiencias altas incluso para combustibles de bajo rango o de características variables, por lo que los lechos fluidos son muy adecuados para la conversión de combustibles de carácter residual como los que aquí se contemplan.

Cuando el agente gasificante atraviesa el lecho con una velocidad superficial suficiente, provoca un movimiento en las partículas que lo hacen comportarse como un fluido, con una caída de presión proporcional a la altura del lecho y la generación de burbujas de gas ascendentes. Como existe gas tanto en las burbujas como en los espacios intersticiales de la fase de partículas, el agente gasificante puede participar tanto en reacciones homogéneas gas-gas como en reacciones heterogéneas gas-sólido.

La velocidad de cada una de estas reacciones (y por tanto las tasas de producción y consumo de las distintas sustancias) es función de la concentración local de las distintas especies, así como de las condiciones de presión y temperatura en cada punto. Por ello, para predecir el resultado del proceso resulta imprescindible conocer la distribución y el movimiento de sólidos y gases en el reactor. El cálculo exacto de las trayectorias de partículas y gases requiere la resolución de modelos complejos que incluyen las ecuaciones de momento junto con el resto de los balances, que requieren el empleo de técnicas de fluidodinámica computacional de elevada complejidad y elevado consumo de recursos. Como alternativa a este planteamiento, es frecuente recurrir a modelos semiempíricos de la hidrodinámica del lecho, basados en correlaciones y representaciones derivadas de observaciones. Estos modelos se hallan muy desarrollados en la actualidad, y constituyen una herramienta sólida, precisa y sencilla para predecir el comportamiento de los lechos fluidos.

Existen diferentes alternativas para plantear el modelo de fluidización, así como en torno a las suposiciones adoptadas acerca del movimiento e interacción de los materiales en el lecho. Por ello, para cada uno de los aspectos que componen el modelo fluidodinámico, se han examinado en primer lugar las alternativas más relevantes, y se han seleccionado en cada caso las más apropiadas bajo los objetivos definidos al principio del capítulo.

2.1 Planteamiento general

La representación del comportamiento del lecho puede adquirir distintos grados de complejidad. La opción más sencilla consiste en suponer que los sólidos y los gases se encuentran homogéneamente mezclados dentro del lecho. Sin embargo, esta suposición no se ajusta a las observaciones experimentales efectuadas, en las cuales se ha constatado la importancia de la presencia de burbujas de gas dentro de la emulsión de sólidos y gas.

Una mejora con respecto a esta primera aproximación es el modelo de dos fases desarrollado por Davidson y Harrison [6], que considera la existencia de dos fases: las burbujas y la emulsión de partículas. En él se asume que hay burbujas de diámetro uniforme a lo largo de todo el lecho, formadas por el gas que pasa en exceso con respecto a las condiciones de mínima fluidización. De acuerdo con esta hipótesis, si se hace atravesar un caudal de gas a través de un lecho fijo, éste pasa a través de los espacios intersticiales, provocando un aumento de éstos proporcional al caudal de gas. En el momento en que la velocidad superficial del gas supera la de mínima, todo el gas adicional que se inserta en el lecho pasa a través de él en forma de burbujas. Ya

que las burbujas se consideran libres de sólidos, las reacciones de conversión del combustible tendrían lugar sólo en la fase de emulsión. De acuerdo con la representación descrita, la fracción de vacío de la emulsión se consideraría siempre igual a la de mínima fluidización. Además, existiría transferencia entre fases a consecuencia de un proceso mixto de difusión molecular y transferencia de gas en exceso.

Kunii y Levenspiel [7] partieron de los principios de Davidson et al para desarrollar un modelo apropiado para las partículas más finas. Este considera que las burbujas ascendentes se encuentran rodeadas por una nube de sólidos de características distintas a la emulsión y a la burbuja, y que además arrastran tras de sí una estela de sólidos formada por vórtices de recirculación del gas desde la burbuja. La zona compuesta por la estela y la nube actúa de interfase en la transferencia de materia entre la burbuja y la emulsión, de manera que se disponen coeficientes de transferencia de materia diferenciados entre burbuja y estela, y entre estela y emulsión. La Figura 28 ilustra el movimiento y la transferencia de las especies en esta representación. Bajo la consideración de que la zona de coalescencia es muy pequeña, en el modelo de Kunii se considera también un tamaño uniforme de burbuja, que es un parámetro clave para el cálculo de las dimensiones y las características de la estela y la transferencia de materia entre las tres fases consideradas.

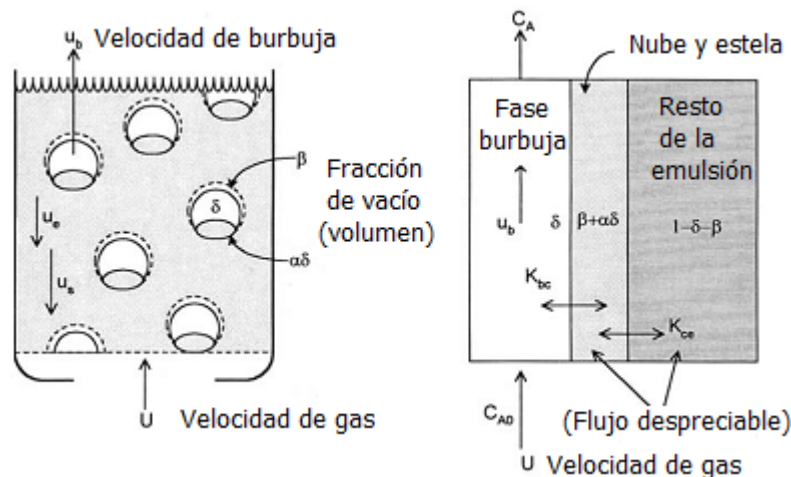


Figura 28. Diagramas correspondientes al modelo fluidización burbujeante de Kunii y Levenspiel (imagen adaptada de [11])

Por su parte, el modelo propuesto por Kato y Wen [8] tiene en común con los anteriores la división del lecho en fases de emulsión, burbuja y una nube que envuelve a éstas. Sin embargo, incluye el crecimiento de las burbujas esféricas con la altura en el lecho. La fase de la emulsión se modela como un reactor de mezcla perfecta, lo que da lugar a la homogeneidad de la temperatura en todo el lecho. Se considera que la fracción de vacío tanto en la emulsión como en la nube igual a la de mínima de fluidización, lo que implica que todo el flujo adicional con respecto al de mínima fluidización atraviesa el lecho en forma de burbujas.

Por último, el modelo de estructura de núcleo y anillo es frecuentemente aplicado para representar la zona del *freeboard* o del *riser* en los lechos fluidos circulantes [9][10]. Esta supone que por la zona central del reactor asciende el gas con cierta fracción de partículas arrastradas desde el lecho. Una parte de estas sufren una recirculación por las paredes del reactor, formando una película de sólidos descendentes a lo largo de su superficie, cuyo grosor disminuye con la altura del reactor y cuya densidad de partículas es superior a la zona central.

Todos estos modelos de fluidización responden a simplificaciones más o menos profundas de la realidad observada experimentalmente, y no presentan diferencias

fundamentales en cuanto al concepto de modelado y simulación. Conviene señalar además que todos los modelos permiten representar con precisión el proceso cuando éste consta de reacciones lentas, pero que la existencia de reacciones rápidas exige la selección adecuada del modelo de flujo [11].

Considerando esto, de los posibles planteamientos descritos, se ha escogido el modelo de lecho fluido burbujeante propuesto por Davidson y Harrison [6], ya que combina una precisión suficiente con un planteamiento sencillo y versátil, apropiado para partículas de tamaño intermedio [7]. Aunque existen planteamientos más detallados, la representación del proceso que proporciona éste es apropiada para los objetivos aquí buscados y se adecúa a los datos disponibles para validar el modelo global.

La definición de la fluidodinámica del lecho requiere el cálculo de la porosidad, el inventario de sólidos y la velocidad de las especies en cada una de las fases contempladas. Las dos próximas secciones detallan cómo se definen y se calculan los parámetros asociados al comportamiento de los gases y de los sólidos en el lecho, mientras que la siguiente describe la evaluación de las zonas vacías superiores.

2.2 Caracterización de la fracción gaseosa en el lecho

2.2.1 Distribución de los gases

El gas presente en los reactores de gasificación está compuesto por el agente gasificante, los productos de la devolatilización del combustible y las especies generadas en las reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. En los lechos fluidos burbujeantes, el gas se distribuye entre las burbujas y los espacios intersticiales que existen en la emulsión.

Al tratarse de una mezcla de compuestos, las propiedades físico-químicas y termodinámicas del gas se evalúan en cada punto en función de su composición y de la temperatura local. La composición del gas en cada fase de cada volumen de control se calcula mediante los balances de materia de las ecuaciones 3 y 4, evaluando el flujo de entrada de cada sustancia desde los restantes volúmenes de control, la generación neta de cada sustancia en función de las tasas de reacciones homo- y heterogéneas y de la tasa de transferencia de materia entre fases.

El cálculo de la distribución de los gases entre la fase emulsión y la burbuja puede realizarse a través de dos planteamientos alternativos. Por un lado, puede suponerse que la velocidad superficial no cambia con la ascensión del gas por el lecho, de manera que se desprecia la contribución al flujo de la formación de burbujas endógenas como consecuencia de la reacción química. En tal caso, se consideraría que la fracción de vacío ocupada por las burbujas no depende de la altura, y se asumiría que la del gas presente en la emulsión es asimilable a la de mínima fluidización.

Esta aproximación puede ser adecuada en ciertos casos, y ha sido adoptada por algunos investigadores en sus modelos [4,21]. Sin embargo, algunos autores [5,12] sugieren que, si bien esta aproximación es válida para lechos de combustión, parece dudoso que pueda aplicarse a los de gasificación, ya que la relación entre el gas generado y el volumen total circulante es muy superior. Por otro lado, imponer a la vez la porosidad de ambas fases predefiniría el volumen de gases en cada rodaja y daría lugar a incongruencias con los balances de materia resultantes de las reacciones químicas.

A raíz de esta consideración, en este modelo se adopta la propuesta alternativa de De Souza-Santos [12], que consiste en asumir la teoría de dos fases sólo como una

condición de contorno en la base del reactor, y a continuación obtener un factor de expansión que completa el cálculo en el resto del reactor. De esta manera, el procedimiento de cálculo de la distribución de especies en las fases queda como sigue:

- a. En primer lugar, para garantizar la operabilidad del lecho, se evalúan cuatro parámetros características de los lechos fluidos:

- la velocidad superficial u_g , definida como la relación entre el caudal volumétrico (v_g) y el área interna del reactor (A),

$$u_g = v_g / A \quad \text{Ec. 7}$$

- la *Transport Disengaging Height* o TDH, que proporciona la altura crítica del lecho para evitar elutriación de las partículas para cierta velocidad superficial en función del diámetro de burbuja, cuya evaluación se define más adelante.

$$TDH = 18.2 \cdot d_b \quad [13] \quad \text{Ec. 8}$$

- la velocidad terminal de las partículas u_t , que determina la velocidad máxima para evitar el arrastre de los sólidos del lecho,

$$u_t = \left(0.072 \cdot g \cdot \frac{d_p^{8/5} \cdot (\rho_p - \rho_g)}{\rho_g^{2/5} \mu_g^{3/5}} \right)^{5/7} \quad [11] \quad \text{Ec. 9}$$

- el umbral de velocidad de mínima fluidización del lecho u_{mf} , para cuya evaluación es preciso calcular los números adimensionales de Arquímedes (Ar) y de Reynolds de mínima fluidización (Re_{mf}).

$$Ar = \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^3 / \mu_g^2 \quad \text{Ec. 10}$$

$$Re_{mf} = (27.2^2 + 0.0408 \cdot Ar)^{1/2} - 27.2 \quad [14,15] \quad \text{Ec. 11}$$

$$u_{mf} = Re_{mf} \cdot \mu_g / d_p \cdot \rho_g \quad \text{Ec. 12}$$

- b. Con estos datos, se calculan los diámetros de burbuja máximo y mínimo ($d_{b,max}$ y $d_{b,min}$) en el lecho, que a su vez permiten determinar el perfil de diámetro de burbuja (d_b) y, con ellos, los perfiles de velocidad ascenso de la burbuja (u_{br}), del gas en la burbuja (u_b) y, por último, la fracción de vacío en la fase burbuja (ε_b) [15].

$$d_b = d_{b,max} - (d_{b,max} - d_{b,min}) \cdot \exp(-0.3 \cdot z/D) \quad \text{Ec. 13}$$

$$d_{b,max} = 2.59 \cdot g^{-0.2} \cdot (A \cdot (u_g - u_{mf}))^{0.4} \quad \text{Ec. 14}$$

$$d_{b,min} = 1.38 \cdot g^{-0.2} \cdot (A \cdot (u_g - u_{mf}) / Or)^{0.4} \quad \text{Ec. 15}$$

$$u_b = u_g - u_{mf} - u_{br} \quad \text{Ec. 16}$$

$$u_{br} = 0.711 \cdot (g \cdot d_b)^{0.5} \quad \text{Ec. 17}$$

$$\varepsilon_b = v_b / (u_b \cdot A) \quad \text{Ec. 18}$$

- c. A continuación, en la rodaja base del lecho se impone que la fracción de vacío relativa de la emulsión es aproximadamente la de mínima fluidización ε_{mf} , lo que permite deducir la de la burbuja mediante la Ec. 20. Gracias a ello, se establece el reparto inicial de gas entre ambas fases del lecho y con él, la fracción de vacío inicial del lecho (ε_{lecho}).

$$\varepsilon_{mf} \quad Ar = Re_{p,mf}^2 \cdot \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi} + Re_{p,mf} \cdot \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^2 \cdot \phi^2} \quad [11] \quad Ec. 19$$

$$\varepsilon_{lecho} = \varepsilon_e + \varepsilon_b \approx \varepsilon_{mf} + \varepsilon_b \quad [12] \quad Ec. 20$$

- d. En las rodajas superiores, en cambio, la porosidad total del lecho ε_{lecho} queda establecida por el factor de expansión f que se calcula en cada rodaja; esta viene impuesta a su vez por la velocidad superficial (u_g) calculada con el caudal total de gas ascendente que se ha evaluado mediante los balances de materia de las Ecs. 1 y 2.

$$\varepsilon_{lecho} = 1 - (1 - \varepsilon_{mf})/f \quad [12] \quad Ec. 21$$

$$f = 1 + (14.314 \cdot (u_g - u_{mf})^{0.738} \cdot d_p^{1.006} \cdot \rho_p^{0.376}) / (\rho_g^{0.126} \cdot u_{mf}^{0.937}) \quad [16] \quad Ec. 22$$

- e. Por último, la combinación de las fracciones de vacío global ε_{lecho} y de burbuja ε_b permiten deducir la correspondiente a la de la emulsión a través de la Ec. 20, que a su vez determina la velocidad del gas en la fase emulsión (u_e):

$$u_e = \text{caudal}_e / \varepsilon_e \cdot A \quad Ec. 23$$

Como es habitual en diversos modelos de esta naturaleza, aquí se supone que tanto los gases del interior de las burbujas como los del espacio intersticial de la emulsión ascienden como un flujo pistón ideal [12,17,18], lo cual implica que no existe movimiento en la dirección radial ni mezcla de sólidos en la dirección axial.

2.2.2 Transferencia de gases entre fases

Cuando coexisten varias fases en alguno de los sectores del reactor, suele considerarse que existe transferencia de materia entre ellas. El modelado de los fenómenos de transferencia entre las burbujas y la emulsión del lecho se modela semi-empíricamente aplicando un coeficiente experimental de transferencia de masa, considerando la superficie de transferencia el área específica de la burbuja y el gradiente de concentraciones [1]. En caso de que el modelo hidrodinámico considere como tercera fase la nube alrededor de la burbuja, es preciso definir coeficientes independientes entre estas dos fases, y entre la emulsión y la nube [7].

El modelo que se ha desarrollado en esta tesis adopta la correlación de transferencia difusiva desde la burbuja a la emulsión correspondiente a un modelo de dos fases dada por Basu [1]. En ella, el coeficiente de transferencia de materia ($K_{b,e}$) entre fases se calcula como sigue:

$$K_{b,e} = \frac{u_{mf}}{4} + \sqrt{\frac{4 \cdot \varepsilon_{mf} \cdot D \cdot u_b}{\pi \cdot d_b}} \quad [19] \quad Ec. 24$$

Además de la transferencia difusiva, este modelo considera la existencia de un *flujo neto* desde la fase emulsión a la burbuja, definido en los términos de la propuesta de Yan [4]. Esta sugiere que, cuando se genera un flujo neto de gas en los alrededores de la partícula, es más probable que se tienda a integrarse en alguna de las burbujas circundantes o incluso a formar burbujas endógenas que a repartirse uniformemente por el gas intersticial de la fase emulsión. Gómez-Barea [5] argumenta además que esto parece especialmente cierto en el caso de la gasificación de materiales con gran proporción de volátiles, ya que el ratio entre éstos y el gas entrante al sistema es muy alto en comparación con otros combustibles o con los reactores de combustión.

El modelo aquí desarrollado se ajusta a estas premisas, por lo que se adopta la estrategia del flujo neto y, en cada rodaja de simulación, se supone que todos los gases producidos generados a partir de las reacciones heterogéneas del char sólido (recogidos en el término n_{neto} de los balances de las Ecs. 3 y 4) viajan instantáneamente a la fase burbuja en la siguiente rodaja de cálculo.

2.3 Caracterización de la fracción de sólidos en el lecho

Entre las partículas sólidas en el lecho fluido se pueden contar el material inerte, el combustible en reacción y, en su caso, de catalizador, las cuales quedan fuera del alcance de esta investigación. De acuerdo con el modelo adoptado, las partículas sólidas se integran en la fracción sólida de la emulsión; aunque algunos autores sugieren considerar una pequeña presencia de partículas en la fase burbuja (por ejemplo, Kunii y Levenspiel le asignan una fracción de vacío de 0.05 [20]), aquí se adopta la estrategia habitual de considerarla libre de sólidos.

El reparto de material inerte a lo largo del volumen del lecho se deriva del cálculo del perfil de densidad del lecho que se ha descrito en el apartado anterior. En cuanto a la distribución del char, caben varias interpretaciones. Una posibilidad consiste en tener en cuenta los fenómenos de recirculación que sufren los sólidos como consecuencia del burbujeo para determinar el perfil de conversión. En este planteamiento se adopta el modelo de retro-mezclado a contracorriente que se muestra en la Figura 29, que asume que en cada rodaja hay una fracción de sólido que asciende y otra que desciende, permitiendo la transferencia de materia entre ellas.

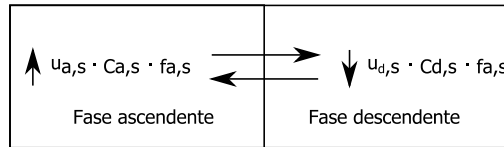


Figura 29. Diagrama del modelo de retromezclado a contracorriente (adaptado de [21])

En este caso, autores como Radmanesh [21] recurren a valores empíricos para definir las velocidades de ascenso $u_{a,s}$ y $u_{d,s}$ (que propone entre 0.03 y 0.07 m/s) y de descenso (entre 0.05 y 0.07), las fracciones de vacío en la fase ascendente $f_{a,s}$, $f_{d,s}$ (entre 0.45 y 0.5), así como correlaciones semiempíricas para los coeficientes de transferencia de sólido entre fases

$$K_{\text{fases}} = 0.081 / (2 \cdot \varepsilon_{mf} \cdot d_b) \quad [22] \quad \text{Ec. 25}$$

$$K_{\text{fases}} = 0.807 \cdot u_b / d_b \quad [23] \quad \text{Ec. 26}$$

En caso de adoptar este modelo de comportamiento del char, es preciso plantear para cada volumen de control balances de la circulación de char de forma independiente para las fases de partículas ascendentes y descendentes, que comprendan los términos de entrada y salida, la transferencia de materia entre fases y de consumo por reacción química.

Como se ve, esta propuesta precisa muchas suposiciones y no presenta ventajas significativas sobre alternativas más simples para los objetivos que aquí se proponen. Por ello, el planteamiento más frecuente [4,18,24,25] asume que el material sólido se distribuye uniformemente en todo el volumen del lecho como en un reactor de mezcla perfecta. El modelo ideal de mezcla perfecta se apoya en las evidencias empíricas de la elevada tasa de mezclado característica de los lechos fluidos, y supone tanto una única temperatura como una conversión global en todo el volumen sólido del lecho. Conviene notar que, en la realidad y de acuerdo con la dinámica descrita para los gases, resulta imposible la existencia de una velocidad de las reacciones heterogéneas

uniforme en todo el lecho, ya que ésta depende de la concentración de las especies gaseosas en cada punto, y esta va evolucionando en su avance ascendente.

La estrategia adoptada en este modelo consiste en asumir una distribución uniforme de las partículas de char en todo el volumen de sólidos del lecho a su entrada al reactor. De esa manera, queda definida la concentración de carbono sólido en cada volumen de control y, dependiendo de lo que asciende de gas desde las rodajas inferiores, se pueden evaluar las velocidades de reacción heterogéneas (r) como se describirá en el apartado 5 de este capítulo. La suma de todas estas proporciona la velocidad total de reacción del sólido r , que se introduce en la Ec. 27 para evaluar la conversión del char (x_c) en esa rodaja.

La Ec. 27 describe la relación típica entre velocidad y conversión en reactores de mezcla perfecta, e incorpora los términos de tiempo de residencia τ_c del char en el volumen y de concentración volumétrica a su entrada. El primero se calcula, como se muestra en la Ec. 28, como la relación entre el volumen de sólidos (relacionado en la Ec. 29 con la porosidad de la rodaja que se ha calculado anteriormente) y el flujo volumétrico de char entrante a la rodaja. Éste se evalúa a su vez (ver Ec. 30) como la masa de char que ha sido homogéneamente repartida a la entrada al reactor, traducida a unidades volumétricas mediante su densidad típica.

$$x_c \text{ [kmol/kmol]} = \tau_c \cdot (-r_c) / C_{C0} \quad \text{Ec. 27}$$

$$\tau_c \text{ [s]} = V_{p,\text{lecho}} / v_c \quad \text{Ec. 28}$$

$$V_{p,\text{lecho}} \text{ [m}^3\text{]} = (h_{z+1} - h_z) \cdot A \cdot (1 - \epsilon) \quad \text{Ec. 29}$$

$$v_c \text{ [m}^3\text{/s]} = m_c / \rho_c \quad \text{Ec. 30}$$

De esta definición se desprende que lechos más grandes darán lugar a mayores tiempos de residencia del sólido y por tanto a conversiones mayores. Sin embargo, dada la lentitud de la cinética de las reacciones heterogéneas de gasificación, con frecuencia resulta inviable lograr conversiones completas, en particular en reactores a escala piloto. La influencia del tiempo de residencia en el proceso será uno de los parámetros estudiados en el análisis del proceso del capítulo 5.

2.4 Caracterización del freeboard

Una vez han atravesado el lecho fluido, los gases continúan ascendiendo por el reactor, a través de la zona superior denominada *freeboard*. La presencia de partículas aquí es con frecuencia despreciable, ya que sólo aparecen partículas arrastradas o impulsadas por la explosión de burbujas en la superficie del lecho. Los gases son, por tanto, protagonistas en esta zona, ya que en su ascenso continúan reaccionando, modificando la composición de forma significativa. Es por ello que se suele diseñar con más diámetro que la base, con objeto de disminuir la velocidad y así incrementar el tiempo de residencia de los gases.

Los balances de materia planteados en el *freeboard* adoptan como condiciones de contorno los resultados obtenidos para el lecho. Algunos autores lo suponen libre de partículas [25,26], en cuyo caso el planteamiento de las ecuaciones de conservación se reduce a rodajas de gas, donde sólo pueden darse reacciones homogéneas. Como se verá, esta aproximación se adoptará también en el presente modelo. Por su parte, autores como Radmanesh [21] sí contemplan el arrastre de sólidos inertes desde el lecho al *freeboard*, pero asume que el char de biomasa se consume principalmente en el lecho bajo la consideración de que el contenido en volátiles de aquella es mucho más importante al de carbono fijo. En este caso, supone que tanto los sólidos como los gases ascienden como en un reactor flujo-pistón en el *freeboard*. Algunos autores, sin

embargo, consideran el arrastre tanto de sólidos inertes como de las partículas de combustible hacia el *freeboard* [24,27], de forma que las reacciones heterogéneas deben ser evaluadas junto con las homogéneas.

Una de las causas del transporte de las partículas al *freeboard* es el descenso de la velocidad terminal de las partículas, a causa de fenómenos de atrición y fragmentación, o bien por consumo químico del char. Por otro lado, la explosión de burbujas ascendentes al llegar a la superficie del lecho, causa el escape desde el lecho de partículas cuya velocidad terminal es inferior a la del reactor [11,13]. En este último caso, gran parte de las partículas elutriadas retornan al lecho por gravedad, fundamentalmente a través de las paredes. Así, se forma una capa fina de partículas descendiendo por la superficie de aquéllas, que puede influir considerablemente en la transferencia de calor con el exterior.

Existe un parámetro hidrodinámico que permite determinar la altura máxima a la cual se espera retorno de partículas, en función de su diámetro. Este parámetro es el TDH (*transport disengagement height*, que puede interpretarse como la altura crítica de recuperación de partículas y cuyo cálculo se muestra en la Ec. 8), y puede determinarse mediante correlaciones empíricas cuyas principales variables son las velocidades superficiales y de mínima fluidización, y diferentes parámetros de burbuja como el diámetro, la velocidad de ascenso, etc.

La concentración media de partículas en cada altura del reactor desciende con la altura a consecuencia de dicho retorno, y sólo una pequeña proporción de partículas muy finas alcanza la salida del reactor. Algunos autores [5] optan por definir el perfil de densidad de partículas con una ley exponencial en función de la altura, de acuerdo con la propuesta de Kunii y Levenspiel [20]:

$$\rho(z) \text{ [kg/m}^3\text{]} = \rho_{\infty} + (\rho_x - \rho_{\infty}) \cdot \exp(-a \cdot (z - H_{FB})) \quad [20] \quad \text{Ec. 31}$$

En ella, ρ_x representa a las partículas que se arrastran desde la superficie del lecho, y ρ_{∞} a las partículas que sufrirían elutriación efectiva en una columna idealmente larga (esto es, mayor que la TDH). Este último parámetro puede calcularse mediante correlaciones del coeficiente de elutriación E_{∞} , mientras que el coeficiente de decaimiento del perfil exponencial (a) puede ser estimado en función de la velocidad superficial:

$$E_{\infty} \text{ [kg/m}^2\text{s]} = 0.011 \cdot \rho_p \cdot (1 - u_{t,i}/u_g)^2 \quad (\text{para } u_{t,i} > u_g) \quad [28] \quad \text{Ec. 32}$$

$$a \text{ [m}^{-1}\text{]} = 4 \cdot u_t / u_g \quad [29] \quad \text{Ec. 33}$$

3 DEVOLATILIZACIÓN PRIMARIA DE BIOMASA

3.1 Vista general del proceso

Cuando una partícula sólida de combustible se calienta lo suficiente, comienza a liberar la humedad retenida en sus espacios intersticiales. Algunos combustibles presentan un contenido significativo de humedad, entre los que se cuentan muchas fuentes de biomasa. El secado de la humedad es un proceso endotérmico que consume 2.26 MJ por cada kg de vapor extraído, lo cual supone una penalización considerable a la eficiencia global del proceso. Es por ello que, frecuentemente, se limita la humedad admisible de combustible a tasas entre 10 y 20% [1].

El proceso de devolatilización comienza, por su parte, a temperaturas algo superiores (cerca de 300°C en la biomasa [1] y sobre los 450°C en poliolefinas [30]), y consiste en la liberación espontánea y progresiva de parte del material del combustible, sin intervención de agentes gasificantes y con un calor de reacción netamente endotérmico. Este proceso se compone en realidad de un intrincado conjunto de reacciones de descomposición y posterior recombinación de especies, gran parte de ellas de naturaleza radicalaria.

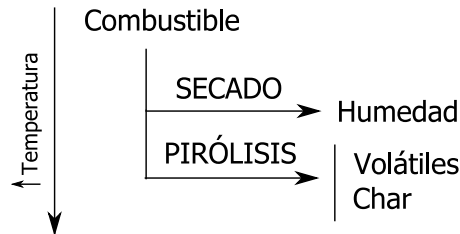


Figura 30. Esquema del proceso de secado y devolatilización

Desde un punto de vista global, todos los productos de la pirólisis pueden clasificarse en tres tipos principales (ver Figura 30):

- gases permanentes,
- vapores de compuestos condensables, llamados alquitranes o *tar*, y
- una fracción sólida o *char*, que contiene mayoritariamente tanto el carbono fijo como las cenizas.

El rango de productos químicos que resultan en fase gas o vapor de la pirólisis es muy amplio, y la distribución relativa de todos ellos depende de muchos factores. Entre los principales se cuentan la naturaleza del combustible, la de la composición del medio en el que se encuentra inmersa, la morfología de la partícula, así como las condiciones térmicas en las que tiene lugar la pirólisis [5,12,31]. Los gases permanentes principales son óxidos de carbono, hidrógeno e hidrocarburos muy ligeros, si bien la proporción entre estos es muy variable en función del tipo de combustible y de las condiciones de pirólisis. Conviene destacar que la composición de los volátiles es especialmente relevante en la gasificación de los combustibles como los que aquí se contemplan, ya que la gran proporción de volátiles de ambos y el peso de las reacciones homogéneas en el proceso condicionan de forma crítica la composición final del gas producto [1,21]. Esto es particularmente cierto en el caso de los hidrocarburos ligeros, ya que existen evidencias empíricas de que la extensión de sus reacciones secundarias es insignificante, de modo que su correcta estimación inicial resulta clave [5].

El char, por su parte, es un material poroso compuesto fundamentalmente por carbono y cenizas, aunque también puede contener pequeñas proporciones de otros elementos como H, O ó N enlazados a dicho carbono [27]. Este sólido puede reaccionar con los gases circundantes a través de diversas reacciones heterogéneas, que en general son más lentas que las principales reacciones homogéneas. Es por ello que, para garantizar una conversión apropiada, el diseño debe tener en cuenta las características físicas y la reactividad del char que resulta del proceso de pirólisis.

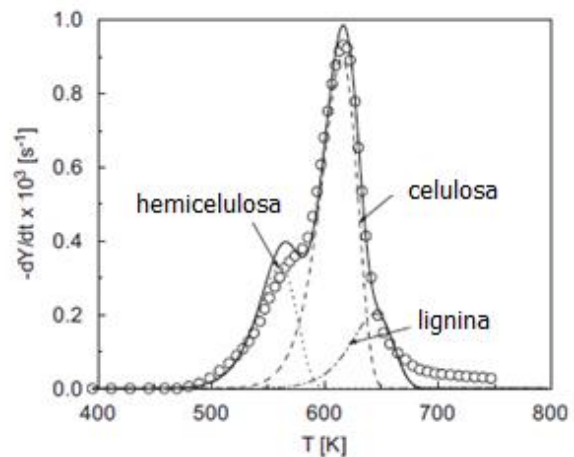


Figura 31. Esquema detallado de los principales procesos de devolatilización (imagen adaptada de [31])

El fenómeno de devolatilización en la biomasa presenta una particularidad frente a otros combustibles. En su composición, es posible identificar tres subcomponentes básicos – celulosa, hemicelulosa y lignina – cuyo comportamiento de pirólisis es muy diverso. La Figura 31 ilustra una curva termogravimétrica de descomposición de biomasa, en la que se aprecian superpuestas las tres curvas correspondientes a cada uno de los denominados *pseudocomponentes*.

A pesar de la relevancia de la pirólisis en el proceso de gasificación, no existe un consenso claro sobre qué modelos son más apropiados para simular la pirólisis de la biomasa. Ante la certeza de que el modelo de pirólisis tiene un efecto muy importante sobre la simulación de la gasificación de los residuos de biomasa y plásticos, uno de los objetivos de esta investigación es comparar y analizar el impacto del modelo de pirólisis adoptado en los resultados finales.

3.2 Representación del proceso de pirólisis

A causa de la complejidad de los mecanismos reales de devolatilización de los combustibles sólidos, resulta inviable determinar con exactitud de qué reacciones se compone y qué parámetros reproducen su comportamiento cinético. Es por ello que su modelado requiere simplificar la representación de especies y reacciones que intervienen, para lo cual es posible adoptar distintas estrategias y aproximaciones. A continuación se describen las principales, indicando cuáles se adoptan finalmente en el presente modelo.

3.2.1 Fenómenos de transporte en la partícula

Si se examina el proceso real que atraviesa una sola partícula en el ambiente del reactor, se observa que no sólo depende de las cinéticas químicas de reacción, sino que los fenómenos de transporte de materia y calor también influyen en el resultado, en especial cuando aumenta el tamaño de partícula. Los sólidos en el lecho sufren un calentamiento progresivo desde fuera hacia adentro. De esta manera, se incrementa primero la temperatura de la superficie, y el calor se va propagando hacia los estratos interiores. Así, este calentamiento progresivo de la partícula puede dar lugar a gradientes de temperatura significativos en dirección radial, de manera que es posible que cierto punto de la partícula haya alcanzado la temperatura de pirólisis, mientras que otro esté todavía en proceso de secado, o bien incluso que permanezca todavía inerte. De esta manera, los modelos más exhaustivos resuelven las dinámicas de transferencia de calor y materia en el interior de la partícula en combinación con las expresiones de las diversas tasas de reacción, adoptando algunos de los esquemas de reacción de partícula más frecuentes.

Por ejemplo, en el modelo de De Souza-Santos [27] se adapta el modelo de núcleo no reaccionado, en el cual se tienen en cuenta las resistencias a la transferencia de masa y de calor impuestas por: la difusión a través de la capa de gas circundante, la difusión a través del material inerte que rodea al núcleo de combustible y el efecto combinado de la difusión a través del núcleo combinado con la cinética de pirólisis. También el modelo de Wurzenberger recurre a los modelos de partícula para estimar tanto la devolatilización como el secado, el cual transcurre hasta el punto de equilibrio entre el líquido intersticial y la fase gas local en el interior de los poros [32]. El modelo de Agarwal et al [33] ha sido empleado por autores como Hamel [34] para calcular la devolatilización y el secado simultáneos en partículas de distintos combustibles.

Los modelos de partícula modelan con detalle los procesos termoquímicos y sus predicciones pueden resultar muy precisas, en caso de que se disponga de datos fiables sobre el comportamiento del combustible. Sin embargo, requieren gran cantidad de datos sobre el mismo (relacionados con sus parámetros químicos y su

estructura y morfología), así como gran esfuerzo de modelado y computación. Es por ello que la mayoría de los modelos examinados recurren a simplificaciones para estimar el proceso la liberación de los volátiles, algunas de las cuales se discuten a continuación.

Una de las posibles simplificaciones consiste en englobar la influencia de los fenómenos de transporte en factores globales que dependen de la conversión, que se discutirán en más detalle en el apartado 5.1 sobre las reacciones heterogéneas. Otra alternativa muy frecuente consiste en suponer que la pirólisis sucede según un modelo de reacción uniforme [4,17,31], de manera que los fenómenos de transporte no controlan el proceso. En el presente modelo no se consideran fenómenos de transporte dentro de la partícula.

3.2.2 Cinética de secado y devolatilización

El proceso de devolatilización es con frecuencia considerablemente más rápido que las reacciones químicas posteriores del lecho, y también que el mezclado de las especies en el lecho fluido. Es por ello que muchos autores suponen que sucede instantáneamente [4,18,35], lo cual evita el modelado de las dinámicas del proceso y simplifica notablemente los cálculos. En la sección siguiente se discutirá bajo qué condiciones algunos autores proponen realizar esta simplificación. En todo caso, existen investigadores [5,31] que no la consideran apropiada para simular procesos de gasificación de biomasa, porque su elevado contenido en volátiles y el empleo de partículas en ocasiones no tan pequeñas ralentiza su liberación y condiciona la distribución espacial de especies en el reactor.

Para tener en cuenta la dinámica del proceso, es posible incluir en el modelo la cinética de descomposición del combustible. Ésta puede plantearse en forma de una única etapa que refleje la progresiva pérdida de material que se tiene en la partícula conforme se eleva la temperatura, o bien a través de un pseudo-mecanismo de descomposición que relacione la interacción entre las distintas especies. La Figura 32 ilustra algunos de los mecanismos de pirólisis más habituales.

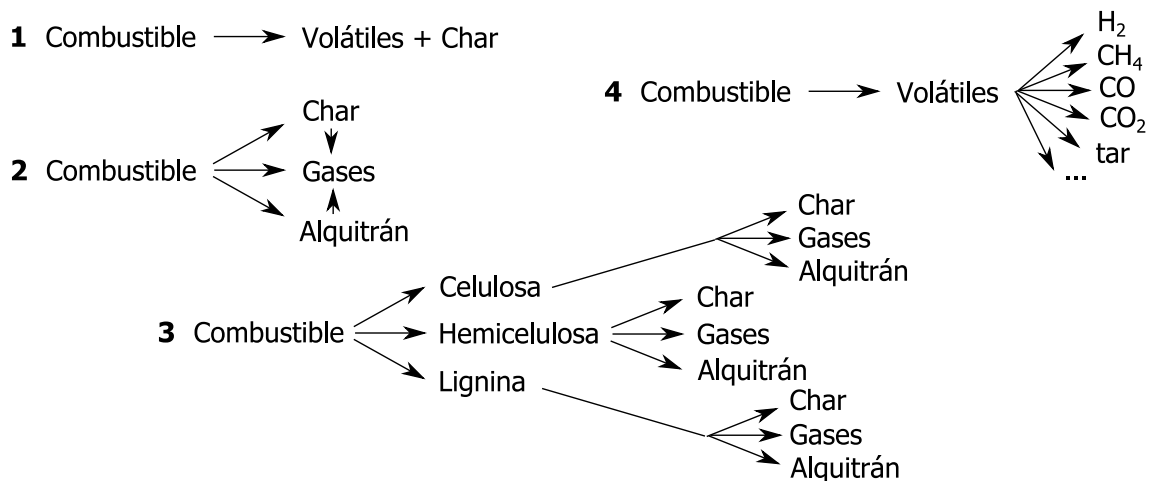


Figura 32. Algunos mecanismos de pirólisis de biomasa

En el mecanismo 1 el proceso consta de una única reacción, que da lugar a una serie de productos cuya distribución viene determinada por la estrategia de distribución de los productos de la pirólisis, que se discutirá en el siguiente apartado. Los parámetros cinéticos que evalúan la velocidad de reacción en esta propuesta se obtienen empíricamente para el combustible de interés. Algunos autores que han adoptado esta estrategia en sus modelos de gasificación son Di Blasi [36] o De Souza-Santos [27].

El mecanismo 2 define ecuaciones independientes para los tres principales productos, con objeto de reflejar las diferentes proporciones entre ellos que surgen en función de la temperatura de descomposición. Algunos sólo consideran la generación de los tres productos pero no la interacción entre ellos [37,38], mientras que otros autores incluyen la posibilidad de que unos subproductos puedan transformarse en otros, como por ejemplo el alquitrán en char y gases [25].

Por su parte, el 3 tiene como objetivo representar los diferentes comportamientos de descomposición que muestran los tres pseudo-componentes de la biomasa que se han identificado en la Figura 31. De esta manera, en primer lugar se proporcionan cinéticas de generación de cada uno de estos (celulosa, hemicelulosa, lignina), y después se define la descomposición de estos de forma independiente. Algunos autores defienden que las diferencias de comportamiento entre estos componentes hacen a esta propuesta más apropiada que un mecanismo global [39]. Sin embargo, alguna crítica [40] sugiere que existe interacción en la descomposición de estas tres sustancias, por lo que su pirólisis no puede considerarse aditiva. Por el contrario, otros autores consideran que es una estrategia eficaz para mantener la validez de los modelos para un rango muy amplio de materiales diversos, lo cual es particularmente útil en caso de combustibles residuales de composición variable. Por ejemplo, Cozzani [41] adopta esta estrategia para modelar el comportamiento pirolítico de mezclas diversas de residuos sólidos urbanos, representándolos como mezclas de lignina, celulosa, hemicelulosa y poliolefinas.

La Tabla 8 reúne algunos de los parámetros cinéticos adoptados por distintos autores para la constante de reacción de devolatilización global en estos tres mecanismos.

Tabla 8. Algunos ejemplos de valores cinéticos adoptados por distintos investigadores para la constante de reacción en los mecanismos 1 a 3

Mecanismo	Constante de reacción [s ⁻¹]	Ref
1 biomasa → char + gas + alquitrán	$1.435 \cdot 10^4 \cdot P^{-1} \cdot \exp(-10657/T)$	[27]
1 biomasa → char + gas + alquitrán	$1.516 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-75549/T)$	[36]
2 biomasa → gas biomasa → alquitrán biomasa → char alquitrán → gas	$1.3 \cdot 10^8 \cdot \exp(-140.3/RT)$ $2.0 \cdot 10^8 \cdot \exp(-133.1/RT)$ $1.10 \cdot 10^7 \cdot \exp(-121.3/RT)$ $2.30 \cdot 10^8 \cdot \exp(-80/RT)$	[37]
2 biomasa → gas biomasa → alquitrán biomasa → char	$1.44 \cdot 10^4 \cdot \exp(-88.6/RT)$ $4.13 \cdot 10^6 \cdot \exp(-112.7/RT)$ $7.38 \cdot 10^5 \cdot \exp(-106.5/RT)$	[38]
3 biomasa → celulosa biomasa → hemicelulosa biomasa → lignina	$2.527 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-147/RT)$ $1.379 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-193/RT)$ $2.202 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-181/RT)$	[39]

Por último, se examina el cuarto mecanismo (empleado por Radmanesh [21], Ji [42] o Gugnor [10]), que define dos etapas dentro de la pirólisis. La primera sucede instantáneamente, y consiste en la liberación de toda la masa de volátiles a la entrada del reactor, dejando el char sólido disponible para reaccionar. En la segunda etapa se determinaría la composición final del gas de pirólisis evaluando cinéticas de descomposición del conjunto original de volátiles. La velocidad de descomposición se expresa en la forma que muestra la Ec. 34, que relaciona la tasa de generación de cada uno con la producción máxima posible de ese compuesto, Y_i^* (expresado por unidad de combustible devolatilizado).

$$\frac{dY_i}{dt} = k_{0,i} \cdot \exp(-E_i/RT) \cdot (Y_i^* - Y_i)^a \quad \text{Ec. 34}$$

De esta forma, se tienen diferentes parámetros cinéticos empíricos para cada uno de los compuestos finales considerados, de manera que podría calcularse la generación de cada uno de forma independiente a los demás. En algunos modelos se considera una cinética de generación de alquitrán análoga a las del resto de las especies [32], mientras que otros lo calculan por diferencia, con respecto a los volátiles generados en total en un momento dado [42,43].

La Tabla 9 muestra ejemplos de valores obtenidos por distintos investigadores para la aplicación de este modelo. En ella se puede apreciar la gran dispersión que presentan los datos recogidos en esta propuesta por los distintos autores

Tabla 9. Valores cinéticos adoptados por varios investigadores para el modelo 4 de pirólisis de madera (Ec. 34)

	Wurzenberger [32]			Ji [42]		
	$k_{0,i}$	E_i	$Y_{i,max}$	$k_{0,i}$	E_i	$Y_{i,max}$
Volátiles	-	-	-	$2.00 \cdot 10^8$	133.01	0.969
Gases	-	-	-	$7.59 \cdot 10^2$	49.37	0.476
Alquitrán	$9.00 \cdot 10^9$	112.7	0.6340	-	-	-
H ₂	$4.73 \cdot 10^4$	92.5	0.0060	-	114.18	0.0016
CH ₄	$1.09 \cdot 10^5$	71.3	0.0106	$1.00 \cdot 10^{13}$	251.21	0.0241
C ₂ H ₄	-	-	-	$1.15 \cdot 10^9$	173.85	0.1227
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	-
CO	$9.00 \cdot 10^9$	111.0	0.0506	$5.62 \cdot 10^{11}$	220.66	0.2164
CO ₂	$5.23 \cdot 10^9$	105.0	0.0724	$2.45 \cdot 10^5$	97.99	0.0308
H ₂ O	$3.68 \cdot 10^{13}$	149.5	0.0480	$5.13 \cdot 10^6$	103.01	0.0804

	Nunn (lignina) [43]			Nunn (madera de liquidámbar) [43]		
	$k_{0,i}$	E_i	$Y_{i,max}$	$k_{0,i}$	E_i	$Y_{i,max}$
Volátiles	$3.39 \cdot 10^5$	81.9	0.843	$3.39 \cdot 10^4$	68.97	0.9297
Gases	$1.48 \cdot 10^2$	40.1	0.365	-	49.32	0.4101
Alquitrán	-	-	-	-	-	-
H ₂	-	-	-	-	-	-
CH ₄	$1.45 \cdot 10^4$	74.4	0.031	$6.17 \cdot 10^3$	69.39	0.0191
C ₂ H ₄	$4.37 \cdot 10^4$	84.4	0.0086	$2.57 \cdot 10^4$	80.26	0.0117
C ₂ H ₆	$1.07 \cdot 10^5$	86.5	0.0029	$7.41 \cdot 10^5$	99.07	0.0017
CO	$4.57 \cdot 10^3$	66.9	0.1824	$2.29 \cdot 10^3$	61.03	0.1705
CO ₂	$1.70 \cdot 10^2$	40.5	0.040	$5.89 \cdot 10^3$	59.78	0.0597
H ₂ O	$3.89 \cdot 10^1$	24.2	0.037	$2.24 \cdot 10^3$	48.07	0.0514

3.2.3 Devolatilización y secado instantáneos

Pese a que muchos de los combustibles que se valorizan mediante gasificación presentan en su estado original contenidos notables de humedad, la penalización energética que supone al proceso el hecho de evaporar esa humedad hace que muchas veces se sometan a un pre-secado para limitar dicha humedad a un máximo del 10% [1]. Una vez introducidas las partículas de combustible en el lecho a alta temperatura, la partícula se calienta provocando la evaporación de la humedad intersticial. Ya que el agua se evapora a una temperatura relativamente baja, este proceso es mucho más rápido que el resto de fenómenos termoquímicos. Por ello, prácticamente todos los modelos asumen que sucede instantáneamente [44] y sólo algún modelo muy detallado [27] tiene en cuenta una cinética de secado.

Muchos modelos de combustión y gasificación suponen que también la devolatilización sucede instantáneamente, bajo la consideración de que es mucho más rápido que el resto de los fenómenos termoquímicos de la gasificación, de modo que la influencia de la dinámica del proceso en el resultado final es muy pequeña [4,17,35]. Esta suposición se suele fundamentar en la comparación de la velocidad de la pirólisis con la de la gasificación de los sólidos, que es varios órdenes de magnitud más lenta.

Naturalmente, suponer pirólisis instantánea simplifica mucho el planteamiento del modelo, pero sólo es aconsejable cuando se puede demostrar que efectivamente es más rápida que el resto de los fenómenos. Esta comprobación se puede realizar comparando los tiempos característicos de los fenómenos químicos (pirólisis τ_{pir} y gasificación τ_{gas}) y el de mezclado en el lecho (τ_{mix}). Los primeros pueden estimarse directamente como la inversa de sus constantes cinéticas de reacción. En cuanto al segundo, se opta por una evaluación análoga a la que propone Radmanesh [21] en su modelo de gasificación de biomasa en un lecho fluido. De esta manera, el tiempo de mezclado τ_{mix} se asimila a la inversa de K_w , la constante de intercambio de sólidos con la estela de las burbujas que ascienden en el lecho. Ésta puede calcularse a su vez mediante correlaciones como la de Hoffman (Ec. 35), en función del diámetro de burbuja (d_b) y la fracción de vacío de mínima fluidización del lecho (ε_{mf}), cuyas definiciones se han establecido respectivamente en las ecuaciones 13 y 19.

$$\tau_{\text{mix}} = 1 / K_{\text{fases}} = (2 \cdot \varepsilon_{\text{mf}} \cdot d_b) / 0.081 \quad \text{Ec. 35}$$

3.2.4 Planteamiento adoptado en el modelo

Tras la revisión realizada a las alternativas existentes, se procede a desarrollar el submodelo de devolatilización que aquí se desea aplicar, bajo las condiciones impuestas de versatilidad, sencillez y validez.

En primer lugar, se propone examinar si es posible asumir la aproximación de devolatilización instantánea, ya que esto implica una simplificación clave en el proceso de modelado. Para comprobar su validez, se han comparado los tiempos característicos de pirólisis (asumiendo la cinética propuesta por Grønli [37] recogida en la Tabla 8 para la generación de gas), de gasificación (con la cinética de Nilsson et al [35]) y de mezclado (mediante la Ec. 35), con los resultados que se muestran en la Tabla 10. Como se ve, el tiempo característico de la pirólisis es efectivamente varios órdenes de magnitud menor al de la gasificación de char de biomasa. Por otra parte, el tiempo de mezclado de los sólidos en el lecho es un orden de magnitud mayor que la devolatilización en instalaciones medianas, resultado análogo al obtenido por Radmanesh. Esta diferencia permite constatar que la pirólisis sucede más deprisa que el mezclado de los materiales en el lecho, por lo que es razonable asimilar el proceso a uno instantáneo.

Tabla 10. Tiempos característicos (s) asociados a la descomposición de la biomasa

	T (°C):	700	850
$\tau_{\text{pirólisis}} = 1/k_{\text{pirólisis}}$	[37]	0.23	0.06
$\tau_{\text{gasificación}} = 1/k_{\text{gasificación}}$	[35]	3890	152
$\tau_{\text{mix}} = 1/K_{\text{fases}} = (2 \cdot \varepsilon_{\text{mf}} \cdot d_b) / 0.081$	[22]	4.21	5.40

El modelo asume por tanto que las partículas se devolatilizan en el momento en el que entran en el reactor, dando lugar a una liberación instantánea de la humedad y de las especies volátiles, que se separan de la fracción sólida formada por el char y las cenizas. La proporción inicial de estos cuatro componentes se adoptada directamente del análisis inmediato del combustible. Tras esta pirólisis primaria, la fracción de materia volátil resultante se integra a continuación en el flujo de gas ascendente, suponiendo que se mezcla instantáneamente en dirección radial pero que asciende

como un flujo pistón en la axial. En el caso de la biomasa, además, se asume que las partículas de char se asimilan instantáneamente en el lecho perfectamente mezclado.

El char sólido se supone aquí sólo formado por carbono y cenizas, lo cual es consistente con los análisis experimentales que demuestran que los restos de hidrógeno y oxígeno son mínimos en las condiciones aquí consideradas [45]. En el modelo, la tasa de char se asume equivalente al carbono fijo determinado experimentalmente en el análisis inmediato del combustible, de modo que es un parámetro de entrada en el modelo. También se adoptan como entradas la proporción de humedad, cenizas y volátiles proporcionados por dicho análisis.

3.3 Estimación de la composición de los volátiles

3.3.1 Estrategias de estimación de la composición

De los planteamientos propuestos hasta el momento sobre el modelado de la pirólisis, sólo la propuesta basada en la evaluación de la Ec. 34 permite obtener la composición final detallada de los volátiles tras la descomposición. El resto de los planteamientos informa acerca de la evaluación de su cantidad total, o bien de la proporción entre grupos de compuestos. Sin embargo, el modelo de gasificación que aquí se desarrolla requiere una descripción detallada tanto de la composición de los gases permanentes como de los compuestos presentes en el alquitrán, para poder calcular la extensión de las reacciones químicas subsiguientes. Existen distintas estrategias para estimar la composición de los productos volátiles, que en general pueden aplicarse tanto en combinación con una cinética global que describa la evolución de la cantidad total de volátiles con el tiempo como bajo la aproximación de pirólisis instantánea, si bien como se ha dicho aquí resulta de interés esta última. A continuación se examinan las principales estrategias de estimación de la composición de los volátiles.

La propuesta de Kaushal [25] asume que la relación entre la tasa final de las distintas especies es proporcional a las velocidades cinéticas de generación calculadas con la Ec. 34 con datos como los que se muestran en la Tabla 9 (en su caso, emplea los parámetros proporcionados por Wurzenberger et al [32]). De esta manera, la estimación de las proporciones entre volátiles se calcula mediante la relación de la Ec. 36, donde i y j se refieren a cualquiera de los gases que componen los volátiles y X expresa su fracción másica en el gas de pirólisis.

$$X_i / X_j = (dY_i/dt) / (dY_j/dt) \quad \text{Ec. 36}$$

Una alternativa aún más sencilla consiste en asumir valores constantes para la producción de volátiles de un combustible en particular, expresados en masa por unidad de combustible o bien en forma de composición porcentual final. Los datos empleados pueden provenir de experimentación con el combustible investigado, o bien extraerse de publicaciones científicas. Aunque pueda parecer muy sencilla, ha sido empleada en modelos recientes por investigadores como Di Blasi [44], Gómez-Barea [18] o Grønli [37], cuyos datos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos empleados para estimar la producción típica de los volátiles de la pirólisis de madera

	Di Blasi [44]	G-Barea [18]	Grønli [37]
Char	35 % (fuel)	(adoptar del análisis próximo)	26 % (fuel)
Volátiles	65 % (fuel)		74 % (fuel)
❖ Alquitrán	59 % (vol)	15-20 % (fuel)	51 % (vol)
❖ Gases	41 % (vol)	(por diferencia)	49 % (vol)

▪ H ₂	0.8 % (gas)	2 % (fuel)	4.3 % (gas)
▪ CH ₄	1.1 % (gas)	5 – 8 % (fuel)	7.5 % (gas)
▪ CO	17.0 % (gas)	15 % (fuel)	36.9 % (gas)
▪ CO ₂	37.7 % (gas)	20 % (fuel)	51.9 % (gas)
▪ H ₂ O	43.3 % (gas)	10% (fuel)	-
	[% masa]	[% masa]	[%masa]

Bajo la consideración de que los resultados de la pirólisis de cierto combustible pueden cambiar notablemente con la temperatura, algunos autores prefieren estimar los valores de composición de los volátiles mediante correlaciones en función de aquella [46-48]. La Tabla 12 muestra algunas de estas correlaciones, empleadas en modelos de gasificación de biomasa.

Tabla 12. Correlaciones para la generación de volátiles en función de la temperatura

Jiang [46]	f(T) = a ₀ + a ₁ · T + a ₂ · T ² (T en K)			
	a ₀	a ₁	a ₂	
Char (%masa)	2.09	-3.47 · 10 ⁻³	1.48 · 10 ⁻⁶	
Tar (%masa)	0.382	-2.16 · 10 ⁻⁴	0	
CO (%vol)	0.255	5.44 · 10 ⁻⁴	-3.88 · 10 ⁻⁷	
CO ₂ (%vol)	2.14	-3.53 · 10 ⁻³	1.55 · 10 ⁻⁶	
CH ₄ (%vol)	-0.45	1.12 · 10 ⁻³	-5.47 · 10 ⁻⁷	
C ₂ H ₄ (%vol)	-1.32	2.51 · 10 ⁻³	-1.15 · 10 ⁻⁶	
H ₂ (%vol)	0.255	-4.47 · 10 ⁻⁴	4.54 · 10 ⁻⁷	
Gómez-Barea [47]	f(T) = a ₀ + a ₁ · (T/T _{ref}) + a ₂ · (T/T _{ref}) ² (T en °C, T _{ref} = 500°C)			
	a ₀	a ₁	a ₂	
Char (%masa)	-15.03	50.58	-18.09	
Tar (%masa)	-196.07	300.86	-103.34	
Gas (%masa)	311.10	-351.45	121.43	
CO (%vol)	240.53	-225.12	67.50	
CO ₂ (%vol)	-206.86	267.66	-77.50	
CH ₄ (%vol)	-168.64	214.47	-62.51	
H ₂ (%vol)	234.97	-257.01	72.50	
Miao [48]	f(T) = a ₀ + a ₁ · T + a ₂ · T ² + a ₃ · T ³ (T en °C)			
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃
Char (%masa)	22.43	0.16	-5 · 10 ⁻⁵	-
Tar (%masa)	265.5	-1.065	10 ⁻³	-7 · 10 ⁻⁷
Gas (%masa)	43.27	0.012	-3 · 10 ⁻⁵	-
CO (%vol)	-84.49	0.703	-10 ⁻³	-5 · 10 ⁻⁷
CO ₂ (%vol)	65.07	0.114	6 · 10 ⁻⁵	-
CH ₄ (%vol)	-11.9	0.055	-2 · 10 ⁻⁵	-
H ₂ (%vol)	-2.887	0.024	-3 · 10 ⁻⁶	-

Conviene tener presente que la adopción de valores fijos para la producción de volátiles (con o sin considerar la influencia de la temperatura) puede conducir a discrepancias en los balances elementales del sistema en caso de que se conozca la composición elemental del combustible. Es por ello que algunos investigadores prefieren estimar su composición combinando la resolución de dichos balances elementales con ciertos parámetros empíricos adicionales. Es importante notar que, en caso de adoptar este procedimiento, la composición molecular global del alquitrán debe ser conocida o estimada en el proceso. Esta estrategia ha sido desarrollada en los trabajos de Neves [45] y Thunman [49], que basan sus relaciones empíricas en correlaciones obtenidas a partir de una amplia base de datos de diferentes combustibles y condiciones de pirólisis. La

Tabla 13 muestra algunas de estas relaciones.

Tabla 13. Algunas de las relaciones empíricas desarrolladas por Neves [45] y Thunman [49]

Neves et al [45]
$Y_{H_2} / Y_{CO} = 3 \cdot 10^{-4} + 0.0429 / (1 + (T/632)^{-7.23})$ $Y_{CH_4} = -2.18 \cdot 10^{-4} + 0.146 \cdot Y_{CO}$ $PCI_g = -6.23 + 2.47 \cdot 10^{-2} \cdot T$ $Y_{C,tar} / Y_{C,fuel} = 1.05 + 1.9 \cdot 10^{-4} \cdot T$ $Y_{O,tar} / Y_{C,fuel} = 0.92 - 2.2 \cdot 10^{-4} \cdot T$ $Y_{H,tar} / Y_{C,fuel} = 0.93 + 3.8 \cdot 10^{-4} \cdot T$
Thunman et al [49]
$R_1 = X_{CO} / X_{CO_2} = 1.94 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1.87}$ $R_2 = X_{C_{iHj}} / X_{CO_2} = (Y_{CH_4} + Y_{C_2H_4}) / Y_{CO_2} = 1.305 \cdot 10^{-11} \cdot T^{3.39} + 3.007 \cdot 10^{-14} \cdot T^{4.07}$

3.3.2 Análisis de las alternativas

Los posibles planteamientos para determinar la composición inicial del gas de pirólisis de biomasa han sido sometidos a un análisis preliminar, con el objeto de evaluar su adecuación al modelo que aquí se plantea. Las principales alternativas examinadas y comparadas con estos datos experimentales de bibliografía son las siguientes:

- Los modelos de *Ji* [42], *Nunn* [43] y *Wurzenberger* [32] (denominada en las gráficas *Wurz*) representan la aplicación de la expresión cinética de la Ec. 34 para evaluar la generación paulatina de cada uno de las especies, a través de los parámetros que se muestran en la Tabla 9
- La propuesta de *Kaushal* [25] evalúa la opción de asumir que tasa final de cada compuesto será proporcional a las constantes cinéticas propuestas por *Wurzenberger* [32] para la propuesta anterior (parámetros disponibles en la Tabla 9), de acuerdo con la Ec. 36
- Las propuestas de *Di Blasi* [44], *Gómez-Barea* (denominada en las gráficas *GB*) [24] y *Grønli* [37] se clasifican dentro de las alternativas que asignan valores estimados constantes para la distribución inicial de cada especie. Los parámetros asignados a cada uno de los parámetros se recogen en la Tabla 11
- Se examinarán también las correlaciones empíricas de *Jiang* [46] en función de la temperatura que se muestran en la Tabla 12.
- Por último, se evalúa el modelo de *Neves* [45], que combina los balances elementales de materia con ratios empíricos entre especies para estimar la generación de cada especie

Para realizar la evaluación de estas estrategias, se considera interesante contar con datos experimentales reales, que puedan servir de referencia para evaluar la consistencia y la validez de las estimaciones realizadas por cada una de las aproximaciones. Con este objetivo, se han recopilado en la bibliografía datos de experimentos de pirólisis de madera entre 700 y 900°C [47,50-53] y se han calculado valores promedio para la composición química del gas seco. Los promedios de estos datos se muestran en la Tabla 14 y en los análisis contenidos en esta sección se representarán en la serie de datos denominada *EXP*, que servirá como referencia para la comparación con los valores obtenidos de las estrategias de estimación estudiadas.

Tabla 14. Valores promedio de la composición de gases de pirólisis, de acuerdo a los datos de experimentación recogidos de diversas publicaciones [47,50-53]

referencia	[50]	[51]	[47]	[52]	[53]	promedio
------------	------	------	------	------	------	----------

H ₂	0,71%	0,07%	1,64%	0,96%	0,60%	0,80%
CH ₄	9,76%	8,30%	9,00%	9,00%	8,44%	8,90%
C ₂ H ₄	1,62%	7,14%	2,09%	8,05%	-	4,78%
CO	31,76%	72,79%	66,85%	60,77%	53,93%	57,22%
CO ₂	56,15%	11,69%	15,42%	21,22%	37,03%	28,30%

En primer lugar, se examina la distribución entre gases ligeros y alquitrán que proponen los distintos modelos, y se comparan con la serie de datos experimentales *EXP*. La Figura 33 se compone de dos gráficas: la primera muestra los resultados de las propuestas (A) y (B), mientras que la de la derecha ilustra el resto. Como se ve, existe cierta dispersión de los datos: los modelos de *Ji*, *Nunn*, *Grønli* y *Neves* estiman proporciones parecidas entre ambas, mientras que el de *Wurzenberger* calcula una proporción de gas muy inferior a la del alquitrán, y el resto indican la distribución opuesta.

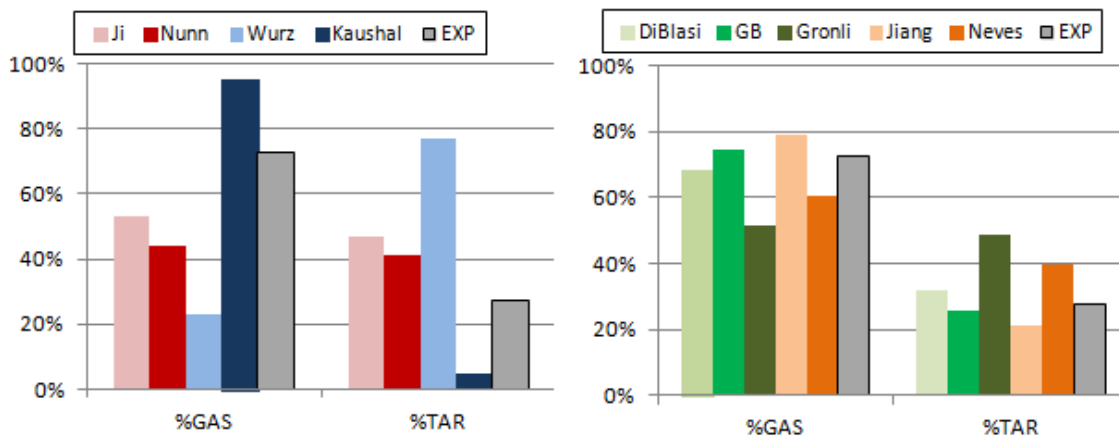


Figura 33. Estimaciones de la distribución de gas y alquitrán (tar) en base mássica según varios modelos simplificados de pirólisis primaria, comparados con los datos de bibliografía (serie *EXP*)

Los datos experimentales corroboran esta última tendencia, si bien la proporción de alquitrán que estima *Kaushal* es muy diferente a la esperada según los datos experimentales. Por lo tanto, los modelos de *Di Blasi*, *Gómez-Barea* y *Jiang* son los que proporcionan estimaciones más precisas de la fracción entre alquitrán y gas tras la devolatilización. Entre éstos, la correlación de *Jiang* (ver Tabla 12) permite obtener la tasa de alquitrán en función de la temperatura, por lo que parece el método más adecuado para estimar la proporción.

A continuación, se analiza la composición del gas que resulta de cada una de las estrategias de estimación enumeradas arriba entre sí. En primer lugar, la Figura 34 representa la composición mássica de los gases más en el gas seco. En ella se aprecia cómo las propuestas basadas en cinéticas de devolatilización (propuestas A y B, que se representan en la gráfica izquierda) tienden a infraestimar la proporción de hidrógeno (salvo la de *Wurzenberger*), mientras que el resto de los modelos lo sobreestiman en mayor o menor medida. Las mayores desviaciones se encuentran en el de *Nunn* (que considera que no existe hidrógeno en el gas), *Kaushal* (que estima una proporción despreciable), *Di Blasi* y *Gómez-Barea*, ambos de los cuales predicen una proporción entre cuatro y seis veces mayor que la que sugieren los datos experimentales.

En cuanto al metano y el etileno, conviene tener en cuenta que la estimación inicial de los hidrocarburos ligeros es importante [5], ya que sufren pocas transformaciones químicas en su estancia en el reactor, y por tanto tienen influencia en la composición y el poder calorífico final del gas producto. Por ello, llama la atención que varias de las

propuestas (*Wurzenberger, Kaushal, Di Blasi, Gómez-Barea y Grønli*) ni siquiera tengan en cuenta la proporción de etileno. Por el contrario, tanto los modelos de *Ji* y *Neves* la sobreestiman, en especial la primera. Por su parte, la proporción de metano calculada es mínima en los modelos de *Wurzenberger* y *Kaushal*, y bastante pequeña en los modelos de *Gómez-Barea* y *Grønli*.

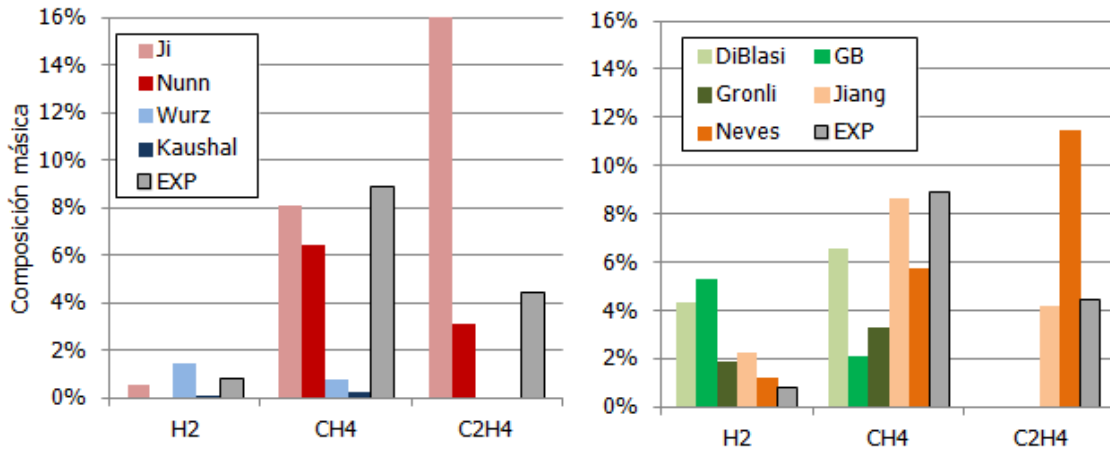


Figura 34. Estimaciones de la proporción de gases ligeros en el gas de síntesis (composición másica en gas seco) de varios modelos de pirólisis primaria, comparados con los datos de bibliografía (serie *EXP*)

La Figura 35 representa la concentración de óxidos de carbono en el gas de pirólisis según los distintos modelos y los datos experimentales. En términos generales, todos los modelos (salvo el de *Ji*) ofrecen órdenes de magnitud similares para la suma de ambos datos, en torno al 80 y 90%, si bien difieren en el ratio entre ambas especies. Así, los modelos de *Ji*, *Nunn*, *Jiang* y *Neves* ofrecen ratios CO:CO₂ superiores a la unidad, como el que muestran los datos experimentales, mientras que el resto de los modelos como los datos experimentales predicen un valor menor de uno.

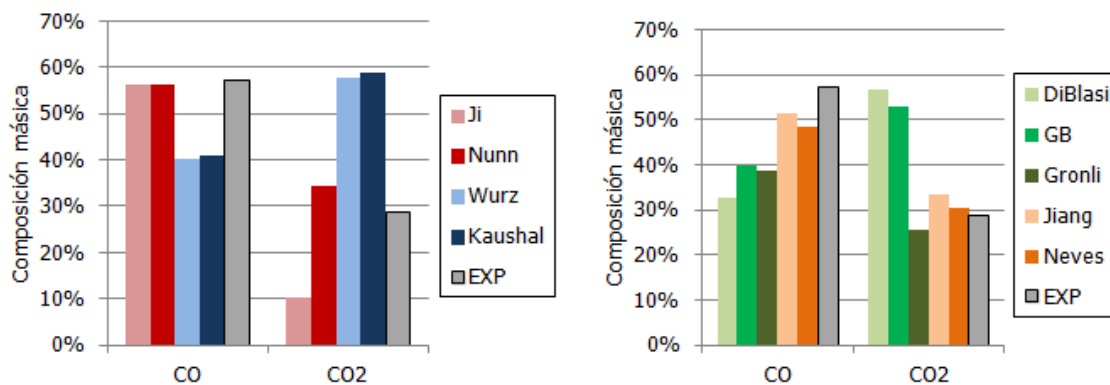


Figura 35. Estimaciones de la proporción de óxidos de carbono en el gas de síntesis (composición másica en gas seco) de varios modelos de pirólisis primaria, comparados con los datos de bibliografía (serie *EXP*)

De acuerdo con los resultados expuestos, las alternativas (A) y (B) (basadas en evaluaciones de la cinética de devolatilización de cada compuesto) no parecen aconsejables para este modelo, ya que proporcionan valores de hidrógeno, metano y etileno muy diferentes a la realidad. En cuanto al resto, dada la importancia ya comentada de calcular los hidrocarburos ligeros, se descartan las propuestas que no lo tienen en cuenta, así como la de *Neves*, ya que parece sobreestimarlos en gran medida.

3.4 Representación de los alquitranes en el modelo

Para evaluar los balances de materia en el modelo de reacción, además de la composición de los gases permanentes se necesita definir la composición del alquitrán primario. Ésta no puede ser establecida de forma independiente al modelo de pirólisis, ya que juntos determinan el resultado de los balances elementales de la devolatilización primaria. Por ello, aunque la química de los alquitranes se tratará en detalle más adelante (ver apartado 4.4), se considera necesario analizar aquí la estrategia para representarlo.

El tar resultante de la pirólisis de biomasa se compone en realidad de un amplio conjunto de sustancias orgánicas condensables, cuya composición no sólo depende en gran medida del combustible considerado, sino que además va variando su naturaleza durante su tiempo de residencia en el reactor [54,55]. Esto tiene varias implicaciones de cara a su definición en el modelo.

En primer lugar, resulta inviable considerar un enorme número de especies para representar el alquitrán, ya que ello contravendría los principios de simplicidad y aplicabilidad que se buscan para este modelo. Por este motivo, es preciso escoger un número muy reducido de especies representativas del proceso, que deben no sólo reflejar la naturaleza de las sustancias iniciales sino también su evolución química. Naturalmente, el modelado de la representación del alquitrán está ligado a la definición de su comportamiento en términos de reacción y craqueo químico en el reactor, y en especial a la consideración de un único proceso global o bien de varias reacciones en serie o en paralelo.

De nuevo, existen diversos planteamientos para el mecanismo de reacción de tar de biomasa, algunas de los cuales se discuten a continuación.

3.4.1 Estrategias de representación disponibles

En primer lugar, es posible predefinir la composición del alquitrán a partir de evidencias empíricas previas. Algunos autores [34,45,46,56] calculan una fórmula para el tar a partir de sus propios datos experimentales, mientras que otros recogen estimaciones de investigadores anteriores, entre las cuales hay dos particularmente frecuentes, como se verá a continuación.

La primera propone como fórmula molecular $C_6H_{6.2}O_{0.2}$; fue desarrollada por Adams [57] en 1980 a partir de pirólisis de madera residual y ha sido recogida en diversos modelos [59,58,59]. La segunda propuesta es la de Smoot [60] y se trata de una fórmula empírica que sólo proporciona la relación entre elementos y no su valor absoluto por molécula ($CH_{1.522}O_{0.028}$), por lo que debe ser combinada con una estimación de la masa molecular del compuesto; según algunos autores, ésta puede estar en torno a 90 g/mol [32,48]. A pesar de que la estimación de Smoot fue obtenida a partir de tar de carbón, ha sido ampliamente empleada en modelos de gasificación de biomasa [21,32,38,58].

Otros investigadores consideran más apropiado escoger uno o varios compuestos representativos de la composición del alquitrán de biomasa, basándose en el carácter de sus componentes principales. Existen propuestas que representan el tar de biomasa mediante hidrocarburos representativos como propano, tolueno o naftaleno [61,62], o bien mediante varios de ellos interrelacionados mediante mecanismos de reacción [10,42,63]. La ventaja de representar el alquitrán mediante moléculas representativas es que éstas son sencillas de caracterizar, y por tanto la cinética de las reacciones en las que participan puede ser bien conocida. De esta manera, la dificultad se reduce a estimar la composición inicial del alquitrán primario del combustible y a escoger sus compuestos más característicos, y se elimina la necesidad

de determinar experimentalmente el comportamiento termoquímico posterior para cada combustible.

El grado de detalle de los resultados puede aumentarse mediante la consideración de más especies representativas simultáneamente. Es el caso de los modelos de Corella [64] o de Ranzi [65], que proponen la representación del alquitrán mediante seis especies agrupadas, capaces de interaccionar entre sí mediante un mecanismo de reacción conocido. La selección de los componentes se basa en la clasificación desarrollada por Evans [66] y que engloba: especies fenólicas, compuestos aromáticos heterocíclicos de un anillo y de dos, compuestos aromáticos de tres o más anillos, naftaleno y benceno. Naturalmente, para aplicar este modelo es preciso contar con estimaciones de la generación primaria de todos estos compuestos, así como con parámetros cinéticos para cada una de las reacciones que componen el mecanismo.

Dentro de la estrategia de predefinir la composición del alquitrán primario o secundario, es posible imponer el cumplimiento de los balances elementales de materia si se dejan libres otros parámetros tales como la ratio entre otros dos de los compuestos. Sin embargo, muchos de los modelos propuestos arriba aplican esta estrategia sin tener en cuenta los balances elementales de materia, de modo que la generación total de especies volátiles puede no corresponder exactamente con la composición y la masa original contenida en el combustible. Es por ello que algunos autores prefieren estimar la fórmula molecular del alquitrán como la resultante de los balances elementales tras la generación de los gases permanentes [17]. Esta alternativa presentará balances de masa más consistentes con respecto al combustible inicial pero, si las estimaciones de la producción de gases son imprecisas o incorrectas, puede dar lugar a composiciones de alquitrán muy alejadas de la realidad.

3.4.2 Análisis de las alternativas

De acuerdo con la discusión anterior, existen dos planteamientos generales para evaluar la representación de la molécula de tar, que se pueden resumir como sigue:

- A. Asignar directamente una composición molecular típica, bien tomando datos empíricos disponibles (que típicamente se adoptan de los trabajos de Adams [57], $C_6H_{6.2}O_{0.2}$, o de Smoot-Smith [60], $CH_{1.5522}O_{0.028}$) o bien en forma de un compuesto químico conocido cuya naturaleza o comportamiento químico se considera representativo del proceso (fenol, tolueno, benceno, naftaleno...). Dentro de esta opción, puede imponerse o no el cumplimiento de los balances elementales de materia; en caso de hacerlo, es preciso dejar libre algún otro parámetro, tal como algún ratio entre productos de reacción o la composición de un eventual alquitrán secundario.
- B. Deducir su composición molecular a partir de balances elementales realizados entre la composición original del combustible (dado por un análisis elemental convencional) y la distribución estimada de los gases en los volátiles

Estos dos planteamientos se han examinado en este trabajo, comparando la composición molecular que se obtiene de cada una de ellos entre sí y con respecto a los datos experimentales de referencia. La composición de alquitrán experimental de referencia se ha calculado mediante balances de materia entre la biomasa fresca y la composición de los productos de pirólisis, tomando para ello la distribución experimental de gases de pirólisis que ya se ha presentado en la Tabla 14. Para realizar estos cálculos, es preciso adoptar las siguientes suposiciones preliminares:

- Se ha adoptado una composición de la biomasa (madera) en base seca y sin cenizas de 50 % C, 7% de H y 43% de O [24]
- Como se ha visto, todos los modelos proporcionan sus propios datos de proporción de char y de volátiles (que se componen a su vez de alquitrán y

gas). Sin embargo, con el propósito de hacer comparables los resultados, en este estudio se ha asignado a todos el mismo valor, de modo que se centra tan sólo en el impacto de la estimación de la composición del gas. Los datos del combustible adoptados en este análisis se han extraído del análisis inmediato de una madera real [24], que revela un contenido en volátiles del 76%, un 7% de humedad y un 12% de carbono fijo.

- Con el mismo objeto, se ha adoptado para todos los volátiles el mismo valor para la proporción de alquitrán, que se estima mediante la correlación dada por Jiang (ver Tabla 12)

Una vez claro el procedimiento de análisis, se comienza por examinar la alternativa (A), para la cual no se adopta ninguna composición preconcebida para la composición del alquitrán, sino que se deduce a partir de la estimación del resto de compuestos generados en la pirólisis. Para evaluar esta opción con respecto a otras alternativas, la Tabla 15 y la Figura 36 muestran la comparación entre las composiciones de la molécula de alquitrán resultantes de las distintas estrategias: las composiciones evaluadas empíricamente por distintos autores, algunas de las moléculas modelo empleadas típicamente empleadas en modelos de gasificación y, en la última fila y como referencia para evaluar el resto, la calculada a partir de balances elementales a los datos experimentales de composición del gas de pirólisis mediante el procedimiento ilustrado en la Figura 37.

Tabla 15. Comparación de la composición del alquitrán según distintas estrategias

Composiciones empíricas	C	H	O
<i>Adams</i> [57]	1	1.0	0.003
<i>Smoot-Smith</i> [60]	1	1.5	0.002
<i>Van den Aarsen</i> [56]	1	0.75	0.13
Moléculas modelo	C	H	O
<i>Fenol</i>	1	1.0	0.17
<i>Tolueno</i>	1	1.3	-
<i>Benceno</i>	1	1.0	-
<i>Naftaleno</i>	1	0.8	-
Balances elem. (EXP)	C	H	O
<i>EXP</i> [47,50-53]	1	1.6	0.5

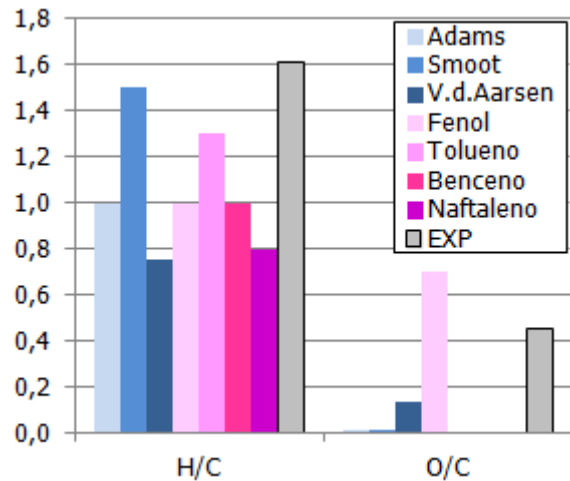


Figura 36. Relación molar de hidrógeno y oxígeno según distintas estrategias, comparadas con datos experimentales de pirólisis (serie experimental EXP)

En primer lugar, resulta llamativa la enorme diferencia existente entre el escaso contenido en oxígeno de las composiciones empíricas con respecto al resto, en especial las de Adams [57] y Smoot-Smith [60]. En el caso de esta última, podría deberse a que la estimación proviene de alquitrán de carbón, que tiene una proporción muy superior en aromáticos pesados. En cuanto a las moléculas modelo consideradas (fenol, tolueno y naftaleno), sólo el fenol considera un contenido no nulo en oxígeno, y casi todas presentan ratios H/C inferiores a los que arroja la evaluación de los distintos modelos de pirólisis.

A continuación, se examina la segunda alternativa (B) para la representación del alquitrán; esta consiste, como se ha visto, en evaluar la composición mediante el balance elemental de materia que se representa en la Figura 37. La Tabla 16 y la Figura 38 muestran el resultado de esta composición según los cálculos para cada combustible, representando la relación molar que hay en el alquitrán de hidrógeno y el oxígeno por unidad de carbono.

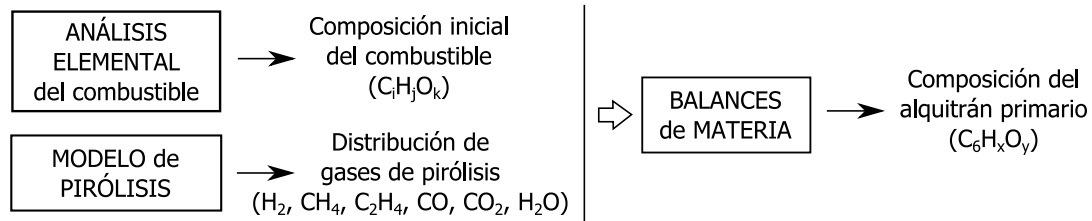


Figura 37. Procedimiento de estimación de la composición del alquitrán a partir de los modelos de pirólisis

Como se ve, todos los modelos de pirólisis (así como los datos experimentales) dan lugar en el alquitrán a ratios molares H/C entre 1 y 2, y ratios O/C entre 0.3 y 1, que se encuentran lejos de las estimaciones proporcionadas mediante la estrategia anteriormente examinada. Posiblemente, las muestras de alquitrán analizadas en las composiciones empíricas no corresponden a muestras representativas del alquitrán primario (existen muchas publicaciones que destacan la dificultad de hacerlo [112]), mientras que las moléculas modelo son demasiado sencillas como para capturar la complejidad de esta sustancia.

Tabla 16. Comparación de la composición del alquitrán calculada tras aplicar los distintos modelos de pirólisis

Balances elem. (Modelos pirólisis)	C	H	O
<i>Ji</i> [42]	1	1.4	0.8
<i>Nunn</i> [43]	1	1.9	0.4
<i>Wurzenberger</i> [32]	1	1.8	0.3
<i>Kaushal</i> [25]	1	2.0	0.3
<i>DiBlasi</i> [31]	1	1.0	0.3
<i>Gómez-Barea</i> [24]	1	1.0	0.5
<i>Grønli</i> [36]	1	1.0	0.3
<i>Jiang</i> [46]	1	1.0	0.3
<i>Neves</i> [45]	1	1.3	0.5
Balances elem. (EXP)	C	H	O
EXP [47,50-53]	1	1.6	0.5

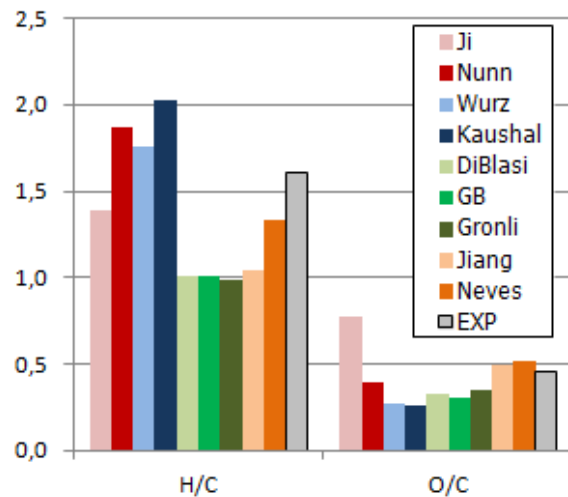


Figura 38. Relación molar de hidrógeno y oxígeno con respecto al carbono resultante de aplicar balances de materia elementales a estimaciones de la composición del gas de pirólisis, comparadas con datos experimentales de pirólisis (serie experimental EXP)

En términos generales, las estimaciones dan lugar a composiciones de orden de magnitud comparable, pero presentan algunas diferencias entre sí y con respecto a la referencia proporcionada por la serie de datos experimentales, *EXP*. Así, las estimaciones proporcionadas por *Gómez-Barea* (*GB*), *Grønli* y *Jiang* dan lugar a ratios molares H/C casi 40% inferiores que los experimentales, y menores que al del resto de los investigadores. Por su parte, la propuesta de *Ji* calcula una relación O/C muy superior al resto, mientras que el modelo que mejor aproxima esta relación es el de *Neves*.

En suma, parece que ni las composiciones empíricas disponibles en bibliografía ni las moléculas modelo reflejan la del alquitrán primario de biomasa, mientras que la aplicación de balances de materia a los distintos modelos proporcionan resultados comparables entre sí, pese a la diversidad en la distribución de gases ligeros que propone cada uno. Además, ésta opción permite estimar datos realistas de la distribución de los gases de pirólisis sin incumplir los balances de materia en el lecho.

Por ello, se considera que esta opción es la más apropiada para representar el alquitrán primario oxigenado en el modelo. Como se ha dicho, estas especies se

asimilan con frecuencia a especies de seis carbonos en torno a 90 g/mol, de modo que se establece para el alquitrán primario la fórmula química genérica $C_6H_xO_y$, donde el contenido de hidrógeno y oxígeno (respectivamente, x e y) se evaluarían mediante balances de materia tras el proceso de pirólisis. Como se verá más adelante, esta especie primaria puede descomponerse en reacciones posteriores mediante mecanismos de craqueo.

3.5 Definición final del modelo de devolatilización

El análisis presentado en los dos apartados anteriores ha permitido evaluar y comparar distintas alternativas de modelado del proceso de devolatilización de biomasa, cuya definición final se describe a continuación. En primer lugar, la evaluación del proceso de pirólisis parte de la premisa de que la distribución inicial de productos de pirólisis primaria (humedad, volátiles, char y cenizas) se estima directamente de los resultados del análisis inmediato del combustible.

Por su parte, el estudio recogido en el apartado 3.3 ha permitido en primer lugar establecer el método de estimación de la proporción de alquitrán en los volátiles, para lo cual se ha adoptado la correlación desarrollada por Jiang et al [46] que se recoge en la Ec. 37.

$$X_{TAR} \text{ (kg/kg}_{volatiles}) = 0.382 - 2.16 \cdot 10^{-4} \cdot (T+273) \quad \text{Ec. 37}$$

En la misma sección se han analizado distintas propuestas de evaluación de la distribución de compuestos en el gas de pirólisis primaria. En ella se ha llegado a la conclusión de que sólo las correlaciones de Jiang et al [46] permiten evaluar con precisión todos los compuestos (incluyendo el etileno, ausente en varios de los modelos), en comparación con los resultados experimentales de pirólisis de madera que se han empleado como referencia.

Por su parte, en la sección 3.4 se han examinado posibles definiciones de la composición del alquitrán primario, comparando estrategias de predefinición de la molécula con el resultado de aplicar a la composición inicial del combustible un balance de materia con respecto a la composición de gases predicha por los distintos modelos (procedimiento representado en la Figura 37). El análisis ha constatado que esta última estrategia proporciona resultados más fieles que la primera; sin embargo, ninguno de los modelos permite estimar con precisión la composición final del alquitrán primario que, como se verá más adelante cuando se examine su reacción de craqueo térmico (ver sección 4.4.2), es muy importante para reflejar el proceso completo con precisión.

Ya que ninguna de las propuestas existentes se ajusta con precisión a los requisitos establecidos para este modelo, se adopta la resolución de emplear la estrategia de estimación directa de la distribución de los volátiles de pirólisis (denominada en la sección 3.3 como estrategia C), pero empleando como valores de estimación los datos promedio calculados a partir de datos experimentales y recogidos en la Tabla 14. Como se verá, estos datos permiten evaluar con precisión y en distintas condiciones no sólo el resultado de la pirólisis primaria, sino también el del craqueo posterior de los alquitranes, dos procesos que tienen una importancia clave en el proceso final.

La Figura 39 muestra un esquema global del submodelo final de pirólisis de madera.

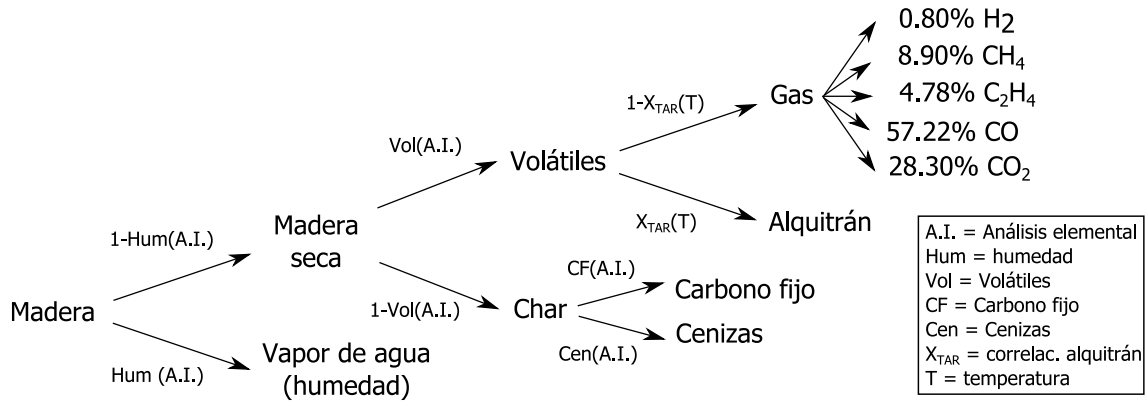


Figura 39. Diagrama del procedimiento de estimación de los productos de pirólisis de biomasa

4 REACCIÓN DE ESPECIES VOLÁTILES

Los modelos de gasificación de carbón han centrado tradicionalmente sus esfuerzos en definir las reacciones heterogéneas de conversión del char, y han prestado menos atención a las interacciones gaseosas. El motivo es que el char constituye la fracción principal de carbono de este combustible, lo que implica en primer lugar que representa la mayor parte de su poder calorífico, y en segundo que las lentas reacciones heterogéneas dominarán tanto la composición del gas como la eficiencia global del proceso. Los combustibles que aquí se contemplan, sin embargo, presentan contenidos muy superiores de volátiles que de char (en el caso del plástico, constituyen prácticamente el total del material).

Por otro lado, algunos modelos asumen que el tiempo de residencia de todos los compuestos en el interior del reactor es suficientemente largo como para alcanzar el equilibrio de las reacciones principales. Esta suposición ha sido frecuentemente empleada para simular reactores de gasificación de carbón [67,68] o biomasa [69,70]. Sin embargo, existen evidencias científicas de que, en condiciones de temperatura moderada y presión atmosférica como las que se adoptan en equipos convencionales como los que aquí se consideran, el equilibrio de reacción es muy difícil de alcanzar [5]. Además, estos modelos no permiten estimar algunos parámetros importantes para el resultado, tales como la tasa de hidrocarburos ligeros o de alquitrán generado [19,71].

En esta investigación se considera de particular importancia modelar con cierto detalle el comportamiento de esta fase, de modo que se descartan los planteamientos excesivamente simplificados como los basados en equilibrio químico o aquellos que desprecian la fracción de alquitrán. En cambio, se considera más realista optar por un modelado cinético de las reacciones, suponiendo que en el reactor existe simetría radial y dividiendo su altura en volúmenes de control, dentro de los cuales se evalúan las velocidades de reacción bajo la condición de concentraciones uniformes en el interior. La Tabla 17 incluye todas las especies incluidas en el modelo, mientras que la Tabla 18 enumera todas las reacciones químicas que se han tenido en cuenta.

Tabla 17. Especies químicas volátiles consideradas en el modelo

GASES PERMANENTES		HIDROCARBUROS	
Hidrógeno	H ₂	Alquitrán primario (aromático oxigenado)	C ₆ H _x O _y
Metano	CH ₄	Alquitrán secundario (aromático pesado)	C ₁₀ H _m
Etileno	C ₂ H ₄		
Monóxido de carbono	CO		
Dióxido de carbono	CO ₂		
Vapor de agua	H ₂ O		
Oxígeno	O ₂		
Nitrógeno	N ₂		

Tabla 18. Reacciones químicas consideradas en el modelo

OXIDACIÓN con O ₂	REFORMADO con H ₂ O	Otras reacciones
Oxidación de H ₂	Reformado de CH ₄	Craqueo de tar C ₆ H _x O _y
Oxidación de CH ₄	Reformado de C ₂ H ₄	Aromatización de C ₂ H ₄
Oxidación de C ₂ H ₄	Intercambio agua-gas	
Oxidación de CO	Reformado de C ₆ H _x O _y	
Oxidación de C ₆ H _x O _y		
Oxidación de C ₁₀ H _m		

4.1 Vista general de las reacciones de gases ligeros

Los principales gases permanentes involucrados en el proceso de gasificación son oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, agua, óxidos de carbono, así como algunos hidrocarburos ligeros.

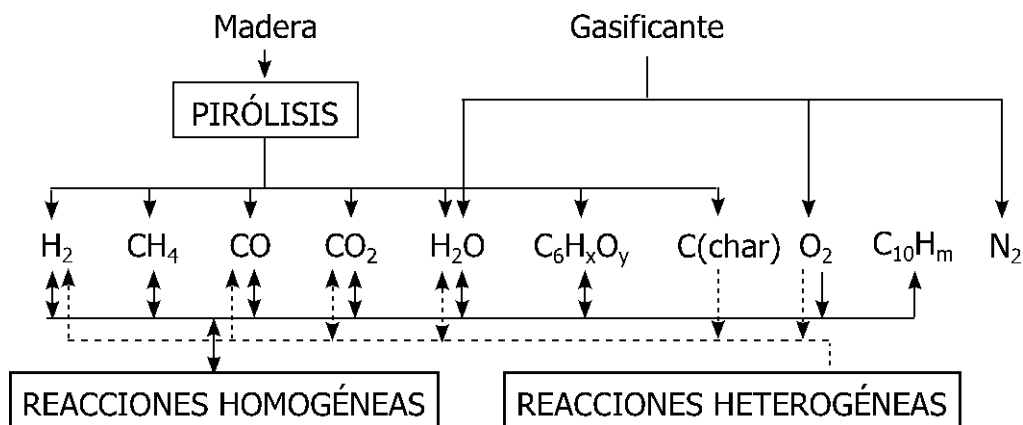


Figura 40. Diagrama de las interacciones entre especies y reacciones en el modelo de biomasa

Tal como se representa en la Figura 40, el origen de estos gases puede estar en:

- La entrada de agente gasificante (sea aire, vapor de agua, oxígeno puro o CO₂)
- La devolatilización del combustible
- Las reacciones heterogéneas de conversión del char
- Las reacciones homogéneas entre gases, incluyendo la degradación térmica del alquitrán

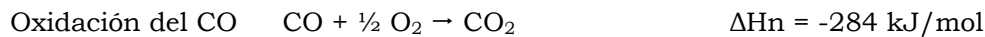
En términos generales, las reacciones en fase gaseosa pueden dividirse en procesos de oxidación (reacciones exotérmicas con oxígeno), de reformado (reacciones endotérmicas con CO₂ o con vapor de agua) y de metanación (diversas vías de formación de metano). Las reacciones de oxidación son significativamente más rápidas, por lo que son dominantes mientras existe oxígeno en el gas local. Ya que presentan carácter exotérmico, ello implica una generación local neta de energía, mientras que en las zonas donde predominan el resto de reacciones endotérmicas, existe un consumo neto de calor. Un reactor correctamente diseñado presenta un balance total de energía nulo, esto es, en términos globales se producen y consumen cantidades de calor equivalentes.

Las reacciones homogéneas implicadas en la gasificación transcurren en realidad a través de mecanismos difíciles de modelar, ya que implican amplias redes de generación y combinación de radicales de alta reactividad y corta vida. Por ello, la mayoría de los modelos se basan en cinéticas globales de reacción. Resulta importante mencionar, además, que las reacciones radicalarias pueden verse significativamente influidas por la presencia de arena, de char o de catalizadores de diferente naturaleza, ya que la colisión de las especies activadas contra estos sólidos puede facilitar la terminación de las reacciones [5]. Por ello, las tasas de reacción en la emulsión podrían diferir significativamente de aquéllas en la burbuja, aunque esto no se tiene en cuenta en casi ninguno de los modelos de reacción existentes.

4.1.1 Reacciones de oxidación

Las principales reacciones de oxidación consideradas en los modelos de gasificación comprenden el monóxido de carbono, el hidrógeno y el metano, si bien existe algún ejemplo de inclusión de la combustión de ácido sulfhídrico (H₂S) y amoníaco (NH₃) procedentes de la devolatilización primaria [12]. Las cinéticas asociadas a cada una de ellas presentan notables diferencias de magnitud en sus velocidades de reacción.

En primer lugar, se tiene la oxidación de CO, cuya estequiometría es la siguiente:



Las expresiones desarrolladas para la cinética de reacción asociada a este proceso engloban, como se ha indicado, una red de reacciones de complejos con radicales, cuya definición detallada es desconocida. Por ello, los diferentes modelos de reacción presentan expresiones globales con variantes de la siguiente estructura general que se indica en la Ec. 38.

La Tabla 19 muestra parámetros cinéticos adoptados por diversos investigadores. Cabe mencionar que, aunque la propuesta habitual es tratar la reacción como si tuviera carácter irreversible, existen autores como Westbrook et al. [72] que describen también la cinética de la reacción inversa (Ec. 39), considerando el equilibrio entre ambas.

$$r_{\text{oxCO}} [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot [\text{CO}]^{a1} \cdot [\text{O}_2]^{a2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{a3} \cdot [n_g]^{a4} \cdot T^{a5} \quad \text{Ec. 38}$$

$$k_{\text{inversa}} = 5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-167/RT} \cdot [\text{CO}_2] \quad \text{Ec. 39}$$

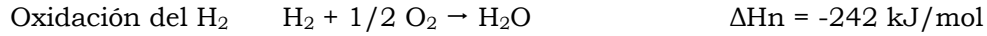
Tabla 19. Algunas expresiones para la cinética de oxidación del CO, según la Ec. 38 (en kmol·m⁻³·s⁻¹)

a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	E	k₀	Ref
1	0.25	0.5	-	-	167	2.32·10 ¹²	[73]
1	0.5	0.5	-	-	126	1.30·10 ¹¹	[74]
1	0.25	0.5	-	-	289	1.28·10 ¹⁷	[75]
1	0.5	0.5	-	-	126	1.00·10 ¹⁰	[76]
0.25	0	0.5	-	-	166	1.0·10 ^{17.6}	[21]
1	0.25	0.5	1.75	-	167	3.98·10 ¹⁴	[77]*
1	0.25	0.5	1.75	-1.5	133	1.0·10 ⁵	[78]
1	0.25	0.5	-	-	167	1.0·10 ^{19.85}	[72]**
1	1	-	-	-	99	8.83·10 ¹¹	[79]

* Las unidades consideradas son mol, y no kmol

** Es la reacción directa de un mecanismo con reacción inversa también

La oxidación del hidrógeno es muy rápida comparada con el resto de reacciones homogéneas, por lo que a menudo se asume que es instantánea [5][38][44]. En todo caso, existen numerosos ejemplos en la literatura de expresiones para la cinética global de esta reacción bajo la forma general que se indica en la Ec. 40, para la cual se han empleado diversos parámetros cinéticos como los que se listan en la Tabla 20.

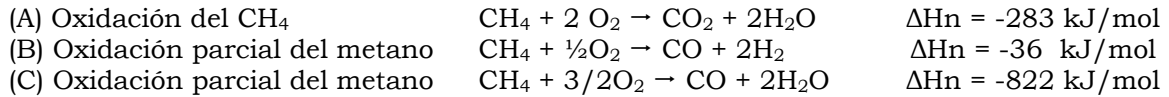


$$r_{\text{oxH}_2} [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot [\text{H}_2]^{a_1} \cdot [\text{O}_2]^{a_2} \cdot [n_g]^{a_3} \cdot T^{a_4} \quad \text{Ec. 40}$$

Tabla 20. Algunas expresiones para la cinética de oxidación del H₂, según la Ec. 40 (en kmol·m⁻³·s⁻¹)

a₁	a₂	a₃	a₄	E	k₀	Ref
1.5	1	-	-1.5	28.5	5.16·10 ¹³	[27]
1	1	-	-	125	1.08·10 ¹³	[80]
1	1	-	-	42	1.00·10 ¹⁴	[44]
1	1	2	-	109	2.19·10 ¹²	[77]
1	1	-	-	83.1	1.0·10 ¹¹	[81]

Por su parte, la oxidación del metano puede tener lugar a través de varias reacciones:



Todas ellas presentan tasas de reacción relativamente lentas, de manera que su concentración no varía mucho tras la devolatilización y la oxidación del resto de las especies [5]. Es por ello que algunos modelos consideran nula la velocidad de esta reacción, mientras que otros aplican a la Ec. 41 parámetros cinéticos como los que se muestran en la Tabla 21.

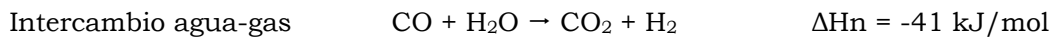
$$r_{\text{oxCH}_4} [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot [\text{CH}_4]^{a_1} \cdot [\text{O}_2]^{a_2} \cdot [n_g]^{a_3} \cdot T^{a_4} \quad \text{Ec. 41}$$

Tabla 21. Algunas expresiones para la cinética de oxidación del CH₄ (kmol·m⁻³·s⁻¹)

Reacc.	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	E	k ₀	Ref
A	0.5	1.25	-	-	126	4.40·10 ¹¹	[82]
B	-0.3	1.3	-	-	203	2.80·10 ⁹	[72]
C	-0.3	1.3	-	-	203	1.10·10 ⁹	[72]
C	0.7	0.8	1.5	-	202.3	1.58·10 ¹⁰	[77]
C	1	1	2	-1	130.4	3.55·10 ¹⁴	[78]
C	-0.5	1.5	-	-	250.9	7.0·10 ¹¹	[17]
C	1	1	-	1	80.19	9.2·10 ⁶	[81]

4.1.2 Intercambio agua – gas homogénea (*water-gas shift*)

La reacción de intercambio agua-gas resulta especialmente importante en reactores alimentados con vapor, y determina en muchos procesos la composición final de los productos. En ella, las velocidades de las reacciones directa e inversa son comparables, y su relación viene dada por la expresión de la Ec. 42. Es por ello que, si el tiempo de residencia de las especies en el gasificador es suficiente, los productos deberían alcanzar el equilibrio químico, que implica que las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa (y por tanto las concentraciones finales de las especies implicadas) vienen determinadas por una constante de equilibrio que sólo depende de la temperatura.



$$K_{\text{WGS}} = k_{\text{WGS,directa}} / k_{\text{WGS,inversa}} = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{Ec. 42}$$

El valor de la constante de equilibrio puede evaluarse mediante correlaciones sencillas, o bien calcularse mediante la minimización de las entalpías libres de Gibbs para cada producto. A continuación se indican algunas de las expresiones identificadas en la literatura para calcular la constante de equilibrio:

Estimación de K _{WGS}	Ref.
$K_{\text{WGS}} = 0.029 \cdot e^{4094/T}$	[83]
$K_{\text{WGS}} = 0.0265 \cdot e^{3968/T}$	[84]
$K_{\text{WGS}} = \exp(-(-32.197 + 0.031 \cdot T - 1774.7/T)/RT)$	[85]
$K_{\text{WGS}} = \exp(5870.5/T + 1.86 \cdot \ln T + 2.7310^{-4} \cdot T + 58200/T^2 + 18.007)$	[70]

La reacción de intercambio agua-gas es ligeramente exotérmica, y la constante de equilibrio desciende ligeramente con la temperatura. De esta manera, es posible desplazar la reacción en un sentido o en otro mediante variaciones de la temperatura, mientras que es insensible a la presión [80]. Si la reacción se desea desplazar hacia la producción de hidrógeno, por tanto, es preciso operar a temperaturas moderadas, que hacen que la cinética se ralentice considerablemente, por lo que es frecuente el empleo de catalizadores en estos casos.

Si bien las plantas a gran escala con buen aislamiento térmico parecen alcanzar apropiadamente el equilibrio químico, éste no suele ser el caso de las instalaciones pequeñas, donde las elevadas pérdidas de calor hacen que la reacción esté controlada por la cinética y no por el equilibrio químico. La expresión de la cinética de reacción adopta la forma típica para las reacciones reversibles, donde los exponentes de las concentraciones coinciden con los parámetros estequiométricos y se observa la competencia entre la reacción directa e inversa a través de la constante de equilibrio.

La Tabla 22 muestra los valores de los parámetros cinéticos habitualmente indicados para evaluar esta expresión [10, 84].

$$r_{\text{WGS}} [\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot ([\text{CO}]\cdot[\text{H}_2\text{O}] - [\text{CO}_2]\cdot[\text{H}_2]/K_{\text{WGS}}) \quad \text{Ec. 43}$$

Tabla 22. Algunas expresiones para la cinética del intercambio agua-gas ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)

E	k₀	Ref
12.55	$2.78\cdot 10^3$	[84]
32.90	-	[10]

4.1.3 Otras reacciones de reformado

Aunque se dan en extensión mucho menor que el resto, existen también otras reacciones adicionales, tales como las reacciones de reformado de metano. Esta reacción es en realidad un equilibrio, de modo que algunos investigadores [86,87] incluyen la influencia de la reacción inversa a través de la constante de equilibrio (ver Ec. 44) tal como se muestra en la Ec. 45. En todo caso, la estrategia más habitual es modelar la reacción directa (ver Ec. 46 y los parámetros correspondientes en la Tabla 23), para la cual los parámetros cinéticos más empleados [17,44,59] son los obtenidos experimentalmente por Jones et al [82]. Por ello, ésta ha sido también la expresión adoptada en el presente modelo.



$$r_{\text{refCH}_4} [\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot ([\text{H}_2]^2 - [\text{CH}_4]/K_{\text{refCH}_4}) \quad \text{Ec. 44}$$

$$K_{\text{refCH}_4} [\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}] = 6.14 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-28116/T) \quad [18] \quad \text{Ec. 45}$$

$$r_{\text{refCH}_4} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot [\text{CH}_4]^{a_1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{a_2} \cdot [\text{H}_2]^{a_3} \quad (\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}) \quad \text{Ec. 46}$$

Tabla 23. Algunas expresiones para la cinética de oxidación del CH_4 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)

a₁	a₂	a₃	E	k₀	Ref
1	1	-	125	$3\cdot 10^8$	[82]
1.7	0	-0.8	240	$3.3\cdot 10^7$	[10]

4.2 Modelo de reacción de gases ligeros

En el modelo aquí desarrollado para representar las reacciones químicas de los gases ligeros, se definen tres grupos de sustancias para formar la fase gaseosa del lecho: los componentes del aire de entrada (nitrógeno, oxígeno y vapor de agua), los gases ligeros que se generan con la devolatilización o con las reacciones secundarias (hidrógeno, metano, etileno, monóxido y dióxido de carbono, y vapor de agua) y los hidrocarburos condensables asociados al alquitrán. Todas estas sustancias pueden sufrir interacciones entre sí a través de diversas reacciones, determinando la composición final del gas y, con ella, la eficiencia del proceso de gasificación.

Las principales reacciones que tienen lugar en un reactor de gasificación son de oxidación (con oxígeno), de reformado húmedo (con vapor de agua) y de craqueo (degradación térmica). Las dos primeras afectan tanto a los gases ligeros como a los alquitranes aunque, como se verá, el reformado del alquitrán sólo se considera en algunos modelos. Este modelo tiene en cuenta tanto la oxidación como el reformado de

los alquitranes, ya que de lo contrario no sería posible reflejar el efecto positivo que, de acuerdo con las evidencias experimentales [9][24][80], la introducción de aire o de vapor de agua tiene sobre la destrucción de alquitranes. En cuanto a las reacciones de craqueo, son exclusivas de los hidrocarburos del alquitrán, y existen diversos planteamientos para su modelado.

Todas las reacciones químicas se definen en el modelo a través de sus relaciones estequiométricas y de la expresión de su velocidad de reacción. Ésta se plantea en todos los casos como se muestra en la Ec. 47, esto es, con una formulación de Arrhenius (en la que intervienen un factor preexponencial k_0 y la energía de activación de la reacción E_A), las concentraciones de las sustancias implicadas (A, B...) elevadas a sus órdenes de reacción aparentes (a_i) y, en casos puntuales, por alguna forma exponencial de la temperatura (T^t).

$$r \text{ [kmol/m}^3\text{s]} = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot [C_i]^{a_i} \cdot T^t \quad \text{Ec. 47}$$

Para algunas de las reacciones químicas se dispone de varias expresiones cinéticas desarrolladas por distintos autores, de manera que es posible seleccionar la más apropiada para el proceso. En contraste, otras reacciones (en especial, las de reacción de los alquitranes) no se han investigado tanto en el campo de aplicación que aquí se persigue, de manera que no existen tantas opciones de definición disponibles. Por ello, para algunas de las reacciones ha sido preciso adaptar la expresión cinética como en el modelo de Corella [17], asignando nuevos coeficientes de ajuste que permiten reproducir el proceso con mejor precisión.

En la Tabla 24 se muestran las reacciones de oxidación que se consideran para los gases permanentes del modelo. Como se ve, se ha incluido la combustión del hidrógeno pese a que, como se ha dicho, su elevada velocidad con respecto al resto sugiere a veces considerarla instantánea. La oxidación del metano como la del etileno generan monóxido en lugar de dióxido de carbono, porque se ha tenido en cuenta que se opera con defecto de oxígeno y que el modelo dispone de la reacción de oxidación de CO. Además, se ha asignado a ambas especies la misma cinética de reacción, tal como hacen autores como Corella [17]. Cabe destacar que la expresión de la velocidad de oxidación del CO incluye la influencia positiva de la presencia de vapor de agua en el entorno, tal como recogen también autores como Dryer [73], Yetter [75] o Kim [79].

Tabla 24. Reacciones de oxidación de los gases permanentes

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
1.	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$10^{11} \cdot \exp(-10000/T) \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]$	[44]
2.	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.58 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-24343/T) \cdot [\text{CH}_4]^{0.7} \cdot [\text{O}_2]^{0.8}$	[73]
3.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.58 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-24343/T) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^{0.7} \cdot [\text{O}_2]^{0.8}$	[73]
4.	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$10^{10} \cdot \exp(-126/RT) \cdot [\text{CO}]^{0.5} \cdot [\text{O}_2]^{0.5} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{0.5}$	[76]

Las reacciones de reformado suceden en la presencia de vapor de agua pero, ya que son notablemente más lentas que las de oxidación, es al consumirse el oxígeno a partir de cierta altura del reactor cuando adquieren una relevancia clave en la composición final del gas. Para la reacción de reformado de los hidrocarburos ligeros se ha adoptado la propuesta de Jones [82] (como se ha visto, de las pocas que se han identificado en la bibliografía consultada), asignándole un coeficiente de ajuste (a_{ref}) igual a 10 para adaptarla a las condiciones de concentración de gases aquí consideradas. Las cinéticas adoptadas en el modelo para estos procesos se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Reacciones de reformado para gases ligeros [kmol/m³s]

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m³s]	REF
5.	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$a_{\text{ref}} \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-125/RT) \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$	[82]
6.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$a_{\text{ref}} \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-125/RT) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$	[82]
7.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$k_{\text{directa}} = 2.78 \cdot 10^3 \cdot \exp(-12.6/RT)$	[84]
		$K_{\text{WGS}} = 0.0265 \cdot \exp(3968/T)$	[83]

La reacción más influyente en la composición final es el equilibrio de reacción del intercambio agua-gas (conocida como *water-gas shift*), ya que condiciona en gran medida tanto la generación de hidrógeno como el ratio CO:CO₂ de la composición final. La velocidad de esta reacción tiene en cuenta tanto las reacciones directa como inversa, que se relacionan a través de la constante de equilibrio K_{WGS} como se muestra en la siguiente ecuación:

$$r = r_{\text{directa}} - r_{\text{inversa}} = k_{\text{directa}} \cdot a_{\text{WGS}} \cdot ([\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] / K_{\text{WGS}}) \quad \text{Ec. 48}$$

Aunque se han identificado propuestas alternativas para la cinética de esta reacción en los trabajos de Corella [17], Tepper [88] o Yan [4], muchos de los modelos examinados [21,44,59] optan por la cinética que se muestra en la Tabla 25, desarrollada por Biba [84]. Adicionalmente, en esta investigación, se ha optado por adoptar un valor de ajuste a_{WGS} igual a 0.1, que ha permitido adaptar la cinética a las condiciones de los gases aquí considerados, y por tanto mejorar en gran medida la precisión de las predicciones del modelo de gasificación de biomasa. Coeficientes como este han sido empleados previamente en la reacción de intercambio agua-gas [86] para reflejar la influencia que las diferencias en las condiciones de operación tienen sobre esta reacción.

4.3 Vista general de la generación y reacción de alquitranes

4.3.1 Naturaleza y modelado de los alquitranes

Tras la devolatilización primaria, sólo una parte de las sustancias volátiles son gases ligeros, mientras que el resto son hidrocarburos condensables de tamaño y naturaleza diversa. Estos alquitranes (o, por su nombre en inglés, *tar*) de carácter primario continúan reaccionando durante el tiempo de residencia en el reactor. Al final del proceso, parte del alquitrán original se ha transformado en sustancias ligeras que se integran en el gas final, pero una fracción sale en forma de residuo que en la mayor parte de las aplicaciones debe ser eliminado antes del aprovechamiento del gas de síntesis.

De acuerdo con esto, un proceso de gasificación eficiente debería minimizar la producción de alquitranes, y así maximizar la proporción de material de combustible convertido en gas. Diversas investigaciones experimentales han demostrado que es imposible eliminarlos del todo por vía térmica, ya que existe un mínimo de generación de tar que no es posible rebajar en procesos no catalíticos [9,89,90]. El origen de este comportamiento se encuentra en los mecanismos de reacciones secundarias, que determinan una evolución global de la naturaleza del alquitrán como la que se muestra en la Figura 41 [91]. En ella se aprecia que cerca de 500°C existe un dominio de los compuestos oxigenados primarios, que evoluciona hacia éteres fenólicos secundarios a partir de 700°C, mientras que a partir de 850°C el alquitrán se vuelve muy aromático. De esta manera, se deduce que el ascenso de la temperatura potencia la ruptura de algunas moléculas pero también la generación de otras, que son de carácter menos reactivo. Esta competencia hace imposible eliminar por completo el

alquitrán, que va evolucionando con la temperatura hacia especies más pesadas y menos reactivas.

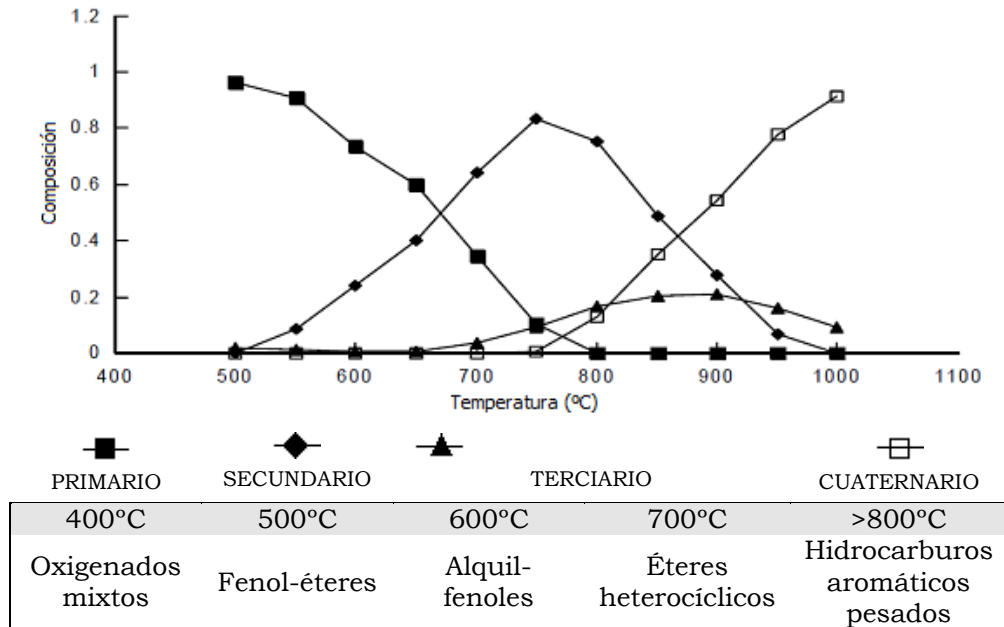


Figura 41. Distribución de los cuatro clases de alquitranes en función de la temperatura (adaptado de [23])

La composición de los alquitranes se compone de miles de especies diferentes, que además pueden variar mucho en función del combustible, el tiempo de residencia y las condiciones de generación [92]. El tar primario de biomasa se compone principalmente de fenoles, que después evolucionan hacia hidrocarburos aromáticos ligeros (con el benceno y el tolueno como especies dominantes [52,93]) y pesados (principalmente, naftaleno y antraceno). El mecanismo que explica esta tendencia a la aromatización podría estar relacionado con fenómenos de polimerización y condensación [31], posiblemente mediante adición de acetileno [94]. En todo caso, todavía no se han esclarecido los mecanismos de reacción exactos, y en todo caso se trata de procesos muy complejos de reacciones radicalarias en el que se involucran un elevadísimo número de especies e interacciones [9].

Por este motivo, una representación precisa del proceso reviste una gran complejidad, y la predicción exacta de su comportamiento resulta inviable en modelos de simulación globales. Por ello, la gran mayoría de los modelos de simulación adoptan un conjunto de simplificaciones que permitan estimar el resultado del proceso con un balance razonable de esfuerzo necesario y precisión requerida. A continuación se resumen los planteamientos más habituales para el tratamiento de los alquitranes en los modelos de gasificación de biomasa.

En términos cuantitativos, la producción final de alquitrán en el proceso de gasificación no es muy importante con respecto a la de gas producto, con ratios menores del 5% para gasificación en lecho fluido [92]. Es por ello que algunos modelos prefieren evitar su modelado y centrarse en las reacciones de los gases permanentes, asumiendo que la no consideración de este subproducto no cambiará significativamente ni la producción ni la composición del gas resultante. Es posible encontrar ejemplos de modelos de gasificación sin consideración del tar aplicados a reactores diversos, tales como *downdraft* [95], lecho fluido burbujeante [96] o circulante [9].

Los modelos de equilibrio tampoco tienen en cuenta la generación de alquitrán [69,70], ya que sólo consideran los equilibrios químicos que involucran a los compuestos principales. Con objeto de combinar la simplicidad de esta aproximación

con la estimación de la generación de alquitranes, autores como Sadaka [97] o Gómez-Barea [24] proponen el empleo de modelos de equilibrio modificado. Éstos estiman la cantidad total de tar en el lecho, la sustraen a los volátiles resultantes de la pirólisis y, ya sin tener en cuenta los alquitranes, proceden a calcular el equilibrio entre los gases permanentes. La estimación de la producción final de tar se realiza en el modelo de Sadaka [97] a través de una correlación sencilla (ver Ec. 49) en función de la temperatura que fue desarrollada por Corella et al [98]. En cambio, la propuesta de Gómez-Barea consiste en estimar la conversión del tar mediante un modelo de reactor de mezcla perfecta, empleando para ello los parámetros cinéticos de descomposición del tar propuestos por Van den Aarsen [56].

$$Y_{\text{TAR}} = 3598.0 \cdot \exp(-0.0029 \cdot T) \quad \text{Ec. 49}$$

En cualquier caso, cuando se desea tener en cuenta la evolución del alquitrán en el lecho, en términos generales suele recurrirse a modelos cinéticos basados en mecanismos de reacción más o menos complejos. Para ello, resulta necesario realizar algunas suposiciones, que básicamente consisten en:

- definir la composición de la molécula o moléculas de alquitrán (aspecto que ya ha sido discutido en la sección 3.4 de este capítulo),
- seleccionar qué reacciones van a considerarse en el proceso (incluyendo una definición de su estequiometría consistente con la composición escogida)
- escoger cinéticas apropiadas para cada reacción, teniendo en cuenta la naturaleza de la molécula de alquitrán considerada

La Tabla 26 resume las estrategias de modelado de los compuestos alquitranes en distintos modelos de gasificación de biomasa, indicando el modelo de representación de la molécula y las cinéticas de las reacciones de craqueo, oxidación, reformado y generación y consumo de coque o *soot*. La naturaleza y modelado de estas reacciones se discutirán a lo largo de los apartados siguientes. Como se ve, sólo uno de todos los modelos identificados presenta un mecanismo de reacción complejo con interacciones entre sí, mientras que todos los demás adoptan una o varias moléculas representativas con planteamientos cinéticos simplificados. A lo largo de las siguientes secciones se discutirán las alternativas de modelado de las diversas reacciones químicas que los alquitranes pueden atravesar una vez generados.

Tabla 26. Resumen de estrategias de modelado de alquitranes en diversos modelos cinéticos

Modelo	Fórmula molecular	Cracking	Oxidación	Reformado	Soot
Bryden [38]	Smoot-Smith ¹	-	Smoot-Smith ¹	-	-
Corella [64]	6 grupos	-----	Mecanismo global	-----	
Corella [17]	V. den Aarsen ²	-	Dryer ¹¹	-	-
Di Blasi [44]	Smoot-Smith ¹	Liden ⁴ + Rath ⁵	Smoot-Smith ¹	Jones ¹²	-
Gerber [99]	[Balances]	Rath ⁵ , Boroson ⁶	-	-	-
Gómez-B. [18]	[Balances]	Baumlin ⁷	-	-	-
Ji [42], Gerun [100], Gugnor [10]	Fenol, Benceno, Naftaleno,	Morf ⁸	Smoot-Smith ¹	Jess ¹⁶	Jess ¹⁶
Jiang [46]	[Balances]	V. den Aarsen ²	-	-	-
Kaushal [25]	[Balances]	Boroson ⁶	-	-	-
Maki [63]	Benceno, Decano, Naftaleno,	Virk ¹⁰	-	-	-

Buteno					
Miao [48]	Smoot-Smith ¹ (90 g/mol)	Boroson ⁶	Smoot-Smith ¹	-	
Ragland [58]	Adams ³	-	Smoot-Smith ¹	-	-
Radmanesh [21]	[Balances]	Boroson ⁶	-	-	-
Su [101]	Fenol, Benceno, Tolueno, Naftal.,	Morf ⁸	Jones ¹² , Bryden ¹³ , Westbrook ¹⁴ ...	Jess ¹⁶	Jess ¹⁶
Tinaut [59]	Adams ³	-	Yang ¹⁵	Corella ¹⁷	-
Wurzenberger [32]	[Balances]	Boroson ⁶	-	-	-

¹Smoot-Smith [60], ²V. den Aarsen [56], ³Adams [57], ⁴Liden [102], ⁵Rath [103], ⁶Boroson [89], ⁷Baumlin [105], ⁸Morf [90], ¹⁰Virk [106], ¹¹Dryer [73], ¹²Jones [82], ¹³Bryden [38], ¹⁴Westbrook [72], ¹⁵Yang [107], ¹⁶Jess [108], ¹⁷Corella [109]

4.3.2 Reacciones de oxidación

Al contacto con oxígeno, los hidrocarburos que componen el alquitrán pueden sufrir diversas reacciones de oxidación, algunas de las cuales se recogen en la Tabla 27. Estas son de naturaleza exotérmica y son relativamente rápidas en comparación con otras reacciones del alquitrán, de manera que contribuyen significativamente a su destrucción.

Tabla 27. Posibles reacciones de oxidación del alquitrán

1	$C_zH_xO_y + (z/2) O_2 \rightarrow (z - y) CO + (x/2) H_2$
2	$C_zH_xO_y + (z/2 + y/4 - y/2) O_2 \rightarrow zCO + (x/2) H_2O$
3	$C_zH_xO_y + (z + y/4 - y/2) O_2 \rightarrow zCO_2 + (x/2) H_2O$

Además de la estructura y los compuestos resultantes de la reacción, es preciso determinar su expresión cinética (ver Ec. 50 y Tabla 28). Algunos modelos emplean parámetros extraídos de experimentos de oxidación de alquitrán, mientras que otros optan por adoptar parámetros obtenidos con hidrocarburos representativos, frecuentemente especies aromáticas. Dentro de las primeras, una de las propuestas más aceptadas es la desarrollada por Smoot y Smith [60] mediante experimentos con oxidación del alquitrán de carbón. Con respecto a la segunda opción, algunos investigadores adoptan parámetros obtenidos en la amplia investigación de Westbrook y Dryer [67] sobre diferentes mecanismos de combustión para un gran número de hidrocarburos (olefinas, parafinas y aromáticos).

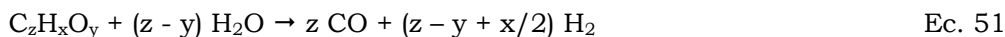
$$r_{oxTar} [kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot [C_zH_xO_y]^{a_1} \cdot [O_2]^{a_2} \cdot [H_2O]^{a_3} \cdot T^{a_4} \cdot P^{a_5} \quad \text{Ec. 50}$$

Tabla 28. Algunas expresiones para la cinética de oxidación del alquitrán (en $kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)

TIPO	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	E	k ₀	Ref
1	0.5	1	-	-	0.3	101.43	59.8	[59]
1	1	1	-	-	-	201.1	$1.58 \cdot 10^{13}$	[73]
2	0.5	1	-	1	-	80.19	$9.2 \cdot 10^6$	[60]
2	-0.1	1.85	-	-	-	125.5	$2.4 \cdot 10^{11}$	[72]
3	1	0.5	0.5	-	-	125.6	$1.3 \cdot 10^{11}$	[110]

4.3.3 Reacciones de reformado

Aunque las reacciones de oxidación pueden influir en gran medida en el resultado del proceso, la mayor parte del tiempo de residencia del alquitrán en el reactor se encuentra en atmósferas reductoras, rodeado del resto de los productos de la gasificación o del vapor de agua empleado como agente gasificante. En estas condiciones, es posible que sufra reacciones de reformado (ver Ec. 51, si bien estas no suelen ser eficaces a las temperaturas de operación a las que suelen operar los lechos fluidos [5].



$$r_{\text{refTar}} [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot [C_zH_xO_y]^{a_1} \cdot [H_2O]^{a_2} \cdot [H_2]^{a_3} \quad \text{Ec. 52}$$

La Tabla 29 recoge algunas reacciones y cinéticas de reacción desarrolladas por diferentes autores y aplicables a la expresión de la velocidad de reacción que se muestra en la Ec. 52. Como se ha visto en la Tabla 26, las expresiones más empleadas son las cinéticas de descomposición de fenol, benceno o naftaleno en ambientes húmedos obtenidas por Jess [108], y la de Jones et al [82] sobre reformado de hidrocarburos.

Tabla 29. Algunas expresiones para la cinética de reformado del alquitrán (en $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

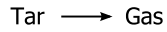
compuesto	a ₁	a ₂	a ₃	E	k ₀	Ref
C _z H _x O _y	0.25	1.25	-	16.7	70	[109]
C _z H _x O _y	1	1	-	125	3·10 ⁸	[82]
C ₁₀ H ₈	1.6	-	-0.5	350	1.7·10 ¹⁴	[108]
C ₇ H ₈	1	-	0.5	247	3.3·10 ¹⁰	[108]
C ₆ H ₆	1.3	0.2	-0.4	443	2.0·10 ¹⁶	[108]

4.3.4 Reacciones de craqueo térmico

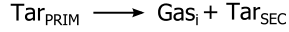
Además de las reacciones convencionales de oxidación y reformado, las moléculas orgánicas del tar de gasificación sufren descomposiciones espontáneas al someterlas a alta temperatura, mediante el denominado craqueo térmico. Esta reacción no precisa por lo tanto de reactivos adicionales, sino que aparece también en reactores de pirólisis en atmósfera inerte. De acuerdo con Milne et al [91], el principal mecanismo de descomposición podría basarse o bien en procesos de radicales libres o bien en depolimerización heterocíclica.

Las reacciones de craqueo son particularmente relevantes porque son más rápidas que las de reformado, de modo que dominan en atmósferas no oxidantes que, como se ha dicho, están presentes en la mayor parte del volumen del reactor. Con objeto de obtener expresiones que permitan evaluar el craqueo de los alquitranes, estas reacciones han sido extensamente investigadas en diversas condiciones y con diferentes combustibles, dando lugar a una gran colección de parámetros cinéticos muy dispersos entre sí. La Figura 42 representa algunos de los planteamientos propuestos por distintos autores para el mecanismo de craqueo, los cuales se explicarán en detalle a continuación. Ya que la propia naturaleza del alquitrán inicial es altamente variable, no resulta extraño que su comportamiento térmico varíe enormemente.

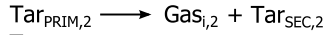
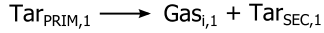
Baumlin, Gronli, Liden, Van den Aarsen



Boroson, Di Blasi



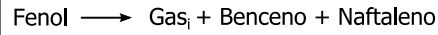
Rath



Morf



Ji



Maki

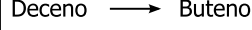
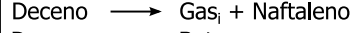


Figura 42. Diversos modelos de craqueo de alquitranes

Algunos de las investigaciones informan acerca de la cinética del proceso pero no sobre la distribución de sus productos, como las de Baumlin [105], Grønli [37], Liden [102] y Van den Aarsen [56]. Éstas modelan la descomposición como una reacción global de una etapa con una cinética de primer orden, cuyos parámetros cinéticos pueden consultarse en la Tabla 30.

Tabla 30. Diversas expresiones de la velocidad de reacción del craqueo de alquitranes mediante cinética de primer orden

Referencia	Compuesto	Velocidad de reacción [s ⁻¹]
Baumlin [105]	Global:	$1.93 \cdot 10^3 \cdot \exp(-59/RT)$
Grønli [37]	Global:	$2.3 \cdot 10^4 \cdot \exp(-80/RT)$
Liden [102]	Global:	$4.26 \cdot 10^6 \cdot \exp(-107.3/RT)$
Van den Aarsen [56]	Global:	$3.7 \cdot 10^7 \cdot \exp(-118.9/RT)$
Boroson [89]	Global:	$10^{4.98} \cdot \exp(-93.97/RT)$
Rath (Global) [111]	Global:	$10^{5.14} \cdot \exp(-93.37/RT)$
Rath (Paralelo, Abeto) [103]	Tar 1:	$3.076 \cdot 10^3 \cdot \exp(-66.3/RT)$
	Tar 2:	$1.130 \cdot 10^6 \cdot \exp(-109/RT)$
Rath (Paralelo, Haya) [104]	Tar 1:	$576.2 \cdot \exp(-55.3/RT)$
	Tar 2:	$6.343 \cdot 10^7 \cdot \exp(-136.6/RT)$
Morf (Global) [90]	Global:	$4 \cdot 10^4 \cdot \exp(-76.6/RT)$
Morf (Serie) [90]	Tar 1:	$10^4 \cdot \exp(-136/RT)$
	Tar 2:	$10^7 \cdot \exp(-100/RT)$

En la misma tabla se incluye también la propuesta más adoptada en los modelos de gasificación de biomasa, la de Boroson [89], que incluye tanto la descripción de la velocidad de reacción como una estimación acerca de su estequiometría, de la cual se discutirá más adelante. Existen autores [42] que afirman que esta propuesta no permite reproducir bien la composición final del gas en su gasificador de biomasa en lecho fluido. Rath et al han investigado distintos tipos de madera, y han modelado el proceso tanto como una única etapa global [111] como mediante un mecanismo de reacciones en paralelo [103,104]. En éstos se propone la existencia de tres tipos de alquitrán diferentes, cuya proporción inicial viene prefijada. El modelo especifica velocidades de descomposición independientes para los dos primeros tipos, mientras que el tercero se considera inerte.

Por su parte, la investigación de Morf [90] modela el proceso de dos formas distintas: con una única reacción global, por un lado, y mediante dos etapas en serie por otro. En este último caso, se define en primer lugar la degradación del primario hacia una especie intermedia, y de ésta hacia el alquitrán secundario, que se considera inerte. Los parámetros cinéticos asociados a ambas propuestas se muestran también en la Tabla 30.

Sólo algunas de estas investigaciones proporcionan, además de los parámetros cinéticos, una orientación acerca de la estequiometría del proceso, que se puede representar en términos genéricos mediante la Ec. 53.



En primer lugar, Van den Aarsen [56] establece una distribución de productos que depende de la composición del alquitrán original como se muestra en la Tabla 31. Jiang [46] adoptó esta definición en su modelo de gasificación pero añadió nuevas relaciones (también incluidas en Tabla 31) para contemplar también moléculas de alquitrán con relaciones de oxígeno e hidrógeno que no son compatibles con la primera.

Tabla 31. Relaciones estequiométricas molalres del craqueo del alquitrán basadas en balances de materia

[mol/mol _{C,tar}]	ζ_{CH_4}	ζ_{CO}	ζ_{H_2O}	ζ_C
Van der Aarsen (CH _x O _y)	x/4	y	-	1-x/4-y
Jiang (CH _x O _y , 1<x/4+y)	2(y-1)+x /6	4+2y-x/6	4(y-1)+x/6	-

Por otro lado, las investigaciones de Boroson [89] y Rath [103] incluyen estequiometrías de reacción basadas en sus propios experimentos de descomposición de alquitrán de madera, que se muestran en la Tabla 32. En ella se aprecia como ambas especifican una fracción de alquitrán inerte, representado en la Tabla con la molécula genérica C_nH_m. Esta especificación permite reflejar la evidencia experimental de que resulta imposible eliminar totalmente la generación de alquitrán en procesos no catalíticos ya que, como se ha discutido anteriormente, durante el proceso no sólo se destruyen hidrocarburos sino que también se generan otros más pesados y menos reactivos. La Tabla 32 recoge también la distribución de productos sugerida por Di Blasi [44], que es una adaptación de la de Rath en la que ajusta la proporción de inerte final hasta 5.8% y redistribuye la fracción restante entre el CO, CO₂ y H₂O.

Tabla 32. Relaciones estequiométricas empíricas (base másica) del craqueo del alquitrán de madera

[g/g _{tar}]	ζ_{H_2}	ζ_{CH_4}	$\zeta_{C_2H_4}$	ζ_{CO}	ζ_{CO_2}	ζ_{H_2O}	$\zeta_{C_{10}H_m}$
Boroson [89]	0.01733	0.0884	-	0.5633	0.1109	-	0.28
Rath (Tar 1) [103]	0.0	0.137	0.045	0.602	0.111	0.14	0.137
Rath (Tar 2) [103]	0.002	0.211	0.045	0.534	0.085	0.17	0.211
Di Blasi [44]	0.035	0.12	-	0.50	0.12	0.17	0.058

Por último, se tienen estequiometrías basadas en mecanismos de reacción entre moléculas representativas del proceso. De esta manera, los modelos de Maki [63] o Ji [42] (que ha sido adoptado en muchos modelos de gasificación [10,100,101]) establecen mecanismos de reacción con fenol, tolueno, naftaleno o benceno, los cuales se descomponen mediante las reacciones que se recogen en la Tabla 33. Cabe mencionar que en el modelo de Ji la adopción de estas moléculas representativas tiene como único fin definir la estequiometría de las reacciones, ya que las expresiones de las cinéticas de descomposición que se emplean son algunas de las obtenidas para alquitrán real y recogidas en la Tabla 30.

La especie C que se recoge en la Tabla 33 representa la generación de un residuo sólido carbonoso o *soot* que, de acuerdo con Evans [66], se forma por procesos de nucleación homogénea en la descomposición de los hidrocarburos en fase vapor. En los modelos examinados, sólo se propone la aparición de *soot* en la descomposición de hidrocarburos aromáticos no oxigenados.

Tabla 33. Relaciones estequiométricas molares del craqueo de diversos hidrocarburos en los modelos de Ji [42] y Maki [63]

[mol/mol _{tar}]		ζ_{H_2}	ζ_{CH_4}	$\zeta_{C_2H_4}$	$\zeta_{C_4H_8}$	ζ_{CO}	$\zeta_{C_6H_6}$	$\zeta_{C_{10}H_8}$	ζ_C
<i>Ji</i> [42]	C ₆ H ₆ O	0.75	0.1	-	1	1	0.15	0.4	-
	C ₁₀ H ₈	1.235	0.97	-	-	-	0.275	-	7.38
<i>Maki</i> [63]	C ₆ H ₆	3	-	-	-	-	-	-	6
	C ₁₀ H ₈	-	-	-	-	-	4/3	-	2
	C ₄ H ₈	-	-	2	-	-	-	-	-
	C ₁₀ H ₂₀	-	-	-	5/4	-	-	-	-
	C ₁₀ H ₂₀	-	15/4	-	-	-	-	5/8	-
	C ₁₀ H ₂₀	6	-	-	-	-	-	1	-

4.3.5 Aromatización y otras reacciones

Además de la descomposición térmica y las reacciones con gases permanentes, los hidrocarburos presentes en los alquitranes pueden sufrir un abanico de reacciones de ciclación, polimerización, aromatización y condensación [91,92]. Estas reacciones suceden mediante mecanismos radicalarios complejos, e influyen en la modificación de la composición del alquitrán en función del tiempo de residencia, en la generación de moléculas mayores y menos reactivas y, en último término, en la imposibilidad de eliminar por completo la generación de tar.

Pese a su importancia, el modelado de estos procesos es complicado y, pese a que su existencia se menciona en numerosas investigaciones experimentales [91,94,108,113], prácticamente todos los modelos semiempíricos investigados ignoran su existencia. Sólo se han identificado dos trabajos que buscan considerar estas especies dentro de los modelos de gasificación [63,114]. La Tabla 34 recoge los parámetros cinéticos asociados a algunas de sus reacciones.

Tabla 34. Parámetros cinéticos asociados a algunas reacciones de ciclación y aromatización

Reacción	Velocidad de reacción	Ref.
$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$	$2 \cdot 10^6 \cdot \exp(-283/RT) \cdot [C_2H_2]^2$	[63]
$C_{10}H_{20} \rightarrow (5/2)C_6H_6 + 2C$	$1.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-196/RT) \cdot [C_{10}H_{20}]$	
$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + H_2$	$0.841 \cdot \exp(-512/RT) \cdot [C_6H_{12}]$	[114]
$C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2H_2$	$2.081 \cdot \exp(-515/RT) \cdot [C_6H_{10}]$	

Por su parte, el residuo sólido (*soot*) generado está formado fundamentalmente por carbono [92], de manera que las reacciones que puede atravesar se pueden considerar análogas a las asociadas al char [89], que se discutirán más adelante.

4.4 Modelo de reacción de alquitranes

La revisión de los procesos que involucran especies de alquitranes y sus representaciones ha permitido elaborar un submodelo de reacción propio. De acuerdo con lo visto, resulta importante reflejar varias especies de alquitranes, con objeto de capturar la distinta evolución de cada una de ellas, incluyendo sus diferencias de reactividad. Por ello, se adoptan las propuestas de Morf [90] y Ji [42] de recoger tres especies de alquitranes: un alquitrán primario asimilable a las especies fenólicas ($C_6H_5O_k$), una especie intermedia representada por el benceno (C_6H_6) y un alquitrán secundario (C_nH_m) muy poco reactivo.

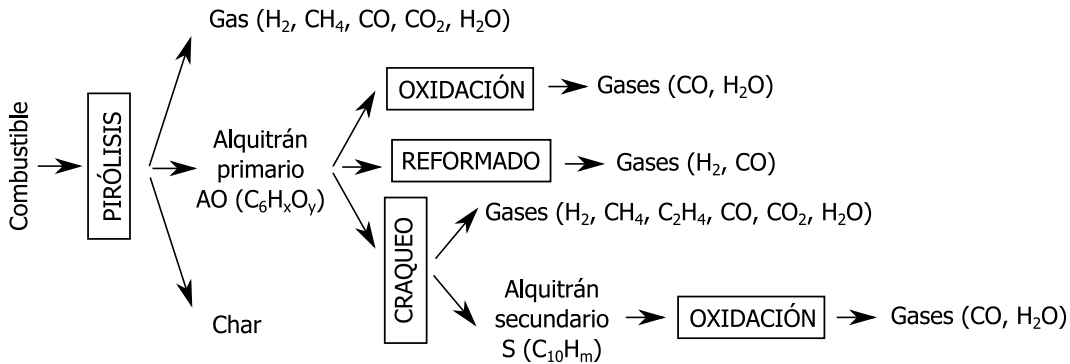


Figura 43. Esquema de reacción de los alquitranes en el modelo

Estas especies pueden estar sujetas a reacciones de oxidación, reformado y craqueo. Ya que en el modelo de gasificación de biomasa no se contemplan ninguna de las especies que conducen a las reacciones de aromatización que se han visto en la Tabla 34 (acetileno, parafinas u olefinas), éstas no se tendrán en cuenta aquí.

4.4.1 Modelo de oxidación y reformado

Se han definido reacciones de oxidación para cada una de las especies de alquitrán del modelo, definidas por las relaciones estequiométricas y velocidad de reacción que se muestran en la Tabla 35. Se ha escogido una estequiometría de oxidación parcial (generando CO), definida en términos genéricos en función de la composición de la molécula, ya que en el modelo de reacción de gases ligeros el monóxido de carbono puede continuar oxidándose a CO_2 . En cuanto a las velocidades de reacción, se ha asociado al alquitrán primario la cinética de oxidación desarrollada por Dryer [73] y adoptada por Corella [17] en su modelo de gasificación de biomasa, mientras que para la del alquitrán secundario (asimilado a naftaleno) se han adoptado la cinética de Smoot [60].

Tabla 35. Reacciones de oxidación de los hidrocarburos condensables

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
10.	$C_6H_xO_y + (6+x/2-y)/2O_2 \rightarrow 6CO + (x/2)H_2O$	$1.58 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-24200/T) \cdot [C_6H_xO_y] \cdot [O_2]$	[73]
12.	$C_{10}H_n + (10+n/2)O_2 \rightarrow 10CO + (n/2)H_2O$	$9,2 \cdot 10^6 \cdot T \cdot \exp(-9650/RT) \cdot C_{10}H_m^{0,5} \cdot O_2$	[60]

En cuanto al reformado de los alquitranes, como se ha visto en la Tabla 26 raramente se contempla en los modelos de gasificación de bibliografía. Sin embargo, aquí se considera importante determinar su efecto, por lo que se incluye la reacción de reformado para el alquitrán primario $C_6H_xO_y$, a través de las cinéticas de reacción obtenida por Jess [108] para el tolueno. Para reflejar la mayor reactividad del alquitrán primario que el tolueno [54], se ha asignado un coeficiente de ajuste de a_{refT} igual a 10, como se muestra en la reacción 13 de la Tabla 36. Por otra parte, ya que en

el trabajo de Jess no se informa sobre la estequiometría de esta reacción, se ha debido imponer alguna condición para definirla en términos genéricos. Tomando como base la reacción proporcionada por Ji [42] para el fenol, se ha definido que la producción molar de hidrógeno es igual a la de metano.

Tabla 36. Reacciones de reformado de los hidrocarburos condensables [kmol/m³s]

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
13.	$C_6H_xO_y + (36-x-6y)/8 H_2O \rightarrow (36-x+2y)/8 CO + (12+x-2y)/8 (CH_4 + H_2)$	$a_{refT} \cdot 1.04 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-247/RT) \cdot C_6H_xO_y \cdot H_2O^{0.5}$	[108]

4.4.2 Modelo de craqueo de alquitranes

Como ya se ha visto, existen distintas propuestas planteadas acerca del craqueo de alquitranes, de modo que se considera de interés realizar un análisis preliminar que muestre el impacto de la selección sobre ciertos aspectos del proceso. Por una parte, sobre los productos del proceso, en términos de distribución de gases generados en la descomposición y de composición del residuo resultante, que aquí se considerarán los integrantes del alquitrán secundario. Por otra, sobre la magnitud y el signo de la entalpía estándar asociada a esta reacción. Las reacciones de craqueo de alquitranes son moderadamente exotérmicas [115], por lo que Grønli [37] la modela con una entalpía de reacción global en base másica de -50 kJ/kg. Pese a que la entalpía de la reacción es un aspecto que no se suele tratar en las publicaciones, dada su influencia sobre la temperatura del *freeboard* y, con ella, sobre la extensión de las reacciones secundarias, aquí se considera un aspecto relevante y se examina junto con el resto de los parámetros.

En primer lugar, se examina la definición de la cinética de reacción del proceso. Como se ha comentado, existen numerosas propuestas en la bibliografía asociadas a experimentos con alquitrán de biomasa; la velocidad de algunas de ellas se muestra evaluada con respecto a la temperatura en la Figura 44. Las propuestas de Boroson [89] y la reacción global de Morf [90] comentadas anteriormente, son las más populares en los diversos modelos de gasificación (como se desprende de la Tabla 26) y, como se ve en la figura, ambas presentan órdenes de magnitud similares.

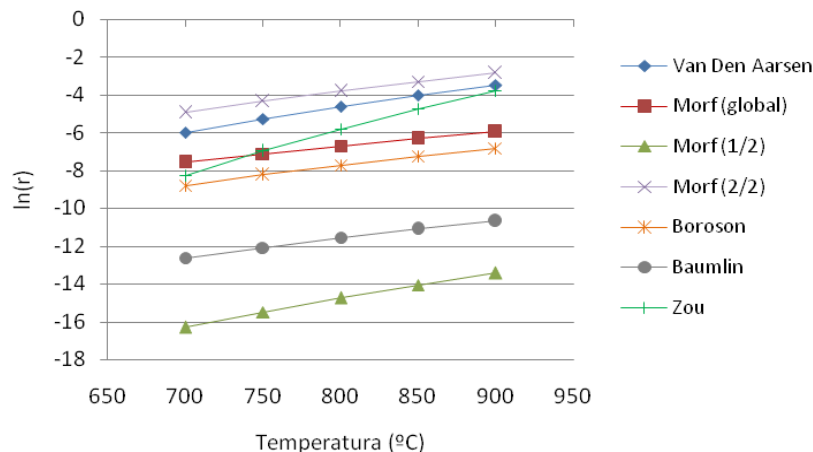


Figura 44. Diversas cinéticas de reacción para el craqueo de alquitrán de biomasa

En este modelo, se adopta la cinética de descomposición de Boroson (que se muestra en la Tabla 37), la más frecuente en los modelos de gasificación. Pese a que su definición incluye una propuesta de estequiometría de reacción, ésta ha sido considerada no adecuada en publicaciones anteriores [42,44]. Considerando además que, como se ha discutido arriba, la distribución de los productos de craqueo influye

notablemente en la composición final del gas de síntesis, se ha considerado importante estudiar en detalle la estrategia más apropiada para su definición.

Tabla 37. Definición de la estequiometría y la cinética de reacción del craqueo de tar de biomasa

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
21.	$C_6H_xO_y \rightarrow \zeta_{H_2} H_2 + \zeta_{CH_4} CH_4 + \zeta_{C_2H_4} C_2H_4 + \zeta_{CO} CO + \zeta_{CO_2} CO_2 + \zeta_{H_2O} H_2O + \zeta_{C_{10}H_m} C_{10}H_m$	$10^{4.98} \cdot \exp(-93.97/RT) \cdot [C_6H_xO_y]$	[89]

La evaluación de la estequiometría de craqueo (reacción de la Tabla 37) se realiza mediante el procedimiento que se muestra en la Figura 45, y consiste en lo siguiente: en primer lugar, se calcula la composición del alquitrán primario ($C_6H_xO_y$) mediante balances elementales de materia a varios de los modelos de pirólisis examinados en el apartado 3.3 de este capítulo, incluyendo la serie *EXP* de datos experimentales de pirólisis. Una vez conocida la composición del tar primario, se calcula la distribución de productos mediante los coeficientes estequiométricos propuestos en cada modelo de craqueo evaluado (ver Tablas 31 y 32), y se asigna la cantidad de materia sobrante a una molécula genérica de alquitrán secundario. Todos los coeficientes estequiométricos evaluados se consideran independientes de la temperatura [44][66].

Con los datos de composición de ésta, se calcula su fórmula y su masa molecular. Por último, se evalúa la entalpía de reacción del proceso mediante un balance a las entalpías de formación de cada compuesto, para lo cual es preciso estimar valores para las de los alquitranes primario y secundario. En este modelo se asignaron a cada uno las entalpías de los dos compuestos que se consideran más representativos de cada sustancia: respectivamente, el fenol y el naftaleno.

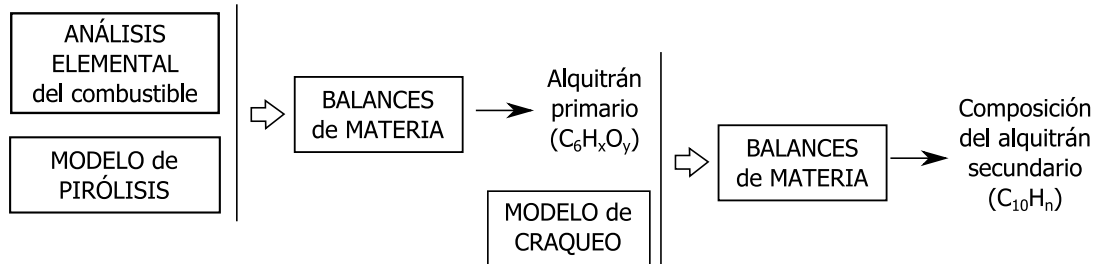


Figura 45. Procedimiento de estimación de la composición del alquitrán secundario

La primera estequiometría de craqueo de alquitranes analizada corresponde a la propuesta de *Jiang* [46] (ver Tabla 31); esta es consistente con la decisión de basar las reacciones de craqueo en los balances elementales de materia, y ofrece una gran flexibilidad y entalpías de reacción entre -30 y 70 kJ/kg. Sin embargo, las relaciones estequiométricas propuestas por Jiang dan lugar a una composición del gas resultante muy diferente de los datos experimentales de publicaciones para biomasa. En efecto, no tienen en cuenta la generación de hidrógeno ni de alquitrán secundario, y consideran el metano y el residuo carbonoso *soot* como productos mayoritarios.

En segundo lugar, se examina la propuesta de craqueo de *Ji* [42] (ver Tabla 33) que, como se ha visto, ha servido como base a numerosos modelos de gasificación, introduciendo una modificación para hacerla consistente con la propuesta aquí planteada; en lugar de aplicar los coeficientes definidos para los alquitranes secundarios (naftaleno y benceno), se calcula la generación de alquitranes secundarios por balances elementales de materia. El resultado de la reacción proporciona una entalpía promedio algo endotérmica (en torno a 10 kJ/kg) y masas moleculares del alquitrán secundario entre 100 y 200 g/mol lo cual entra dentro del rango esperado. Sin embargo, la tasa másica de alquitrán secundario se encuentra entre el 65 y el 75%, lo cual está bastante por encima de la evidencia empírica.

Por último, se han analizado las estequiometrias de craqueo de Boroson [89], Rath [103] y Di Blasi [44] recogidas en la Tabla 32. Todas ellas proponen reacciones de craqueo algo exotérmicas, con entalpías globales respectivamente en torno a -33, -32 y -45 kJ/kg. Sin embargo, como se ve en la Figura 46, las tres reacciones dan lugar a balances negativos de oxígeno con cualquiera de los modelos de pirólisis primaria evaluados.

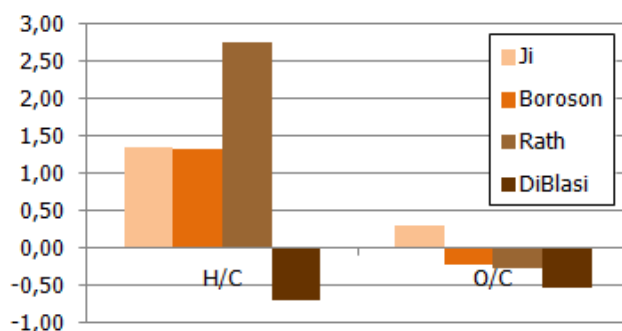


Figura 46. Valores promedio obtenidos para los ratios molares de hidrógeno y oxígeno con respecto al carbono para la molécula de alquitran secundario, tras aplicar balances de materia a la composición de gases predicha por los modelos de craqueo de Ji [42], Boroson [89], Rath [103] y DiBlasi [44]

De acuerdo con todo lo expuesto, ninguno de los modelos propuestos en bibliografía permite estimar la estequiometría del craqueo de los alquitranes primarios en términos consistentes con el planteamiento aquí descrito. Por ello, resulta necesario desarrollar una estequiometría de craqueo propia (tal como se ha hecho en modelos anteriores [17,37]), que aquí se basa en las siguientes premisas:

- Los coeficientes estequiométricos son independientes de la temperatura, y deben cumplir los balances elementales de materia
- La reacción debe generar cierta proporción de alquitran secundario
- La composición de los productos de la reacción debe asemejarse a los promedios de aquellas obtenidas en las investigaciones experimentales
- La entalpía de la reacción de craqueo debe ser ligeramente exotérmica

Bajo estas condiciones, se ha estimado una composición estequiométrica molar promedio para la reacción de craqueo de alquitranes. Para ello, los coeficientes proporcionados en los modelos de Ji [42], Jiang [46], Boroson [89], Rath [103] y DiBlasi [44] se han convertido a base molar, suponiendo la composición de alquitran primario estimada mediante el procedimiento de la Figura 37, empleando para ello el modelo *EXP* descrito en la sección 3.3.2. Una vez estimados estos, se ha realizado un promedio entre todos ellos, que se muestra en la Tabla 38. En ella se ve que la proporción de C_2H_4 es aproximadamente una tercera parte que la de CH_4 , mientras que la de CO_2 está en torno a 1/10 de la de CO .

Esta distribución promedio se ha empleado como base para desarrollar relaciones entre la composición del alquitran primario y los coeficientes estequiométricos de la reacción de craqueo, con el objeto de tener un mecanismo de evaluación de la composición que combine el cumplimiento de los balances de materia con la concordancia con los datos experimentales.

Tabla 38. Coeficientes estequiométricos molares evaluados para varias propuestas de craqueo de alquitran primario, considerando una composición de alquitran de $C_6H_{10}O_{2.5}$

	ζ_{H_2}	ζ_{CH_4}	$\zeta_{C_2H_4}$	ζ_{CO}	ζ_{CO_2}
Boroson [89]	1.01	0.60	-	2.30	0.29
Ji [42]	0.75	0.10	-	1.00	-
Jiang [46]	-	2.51	-	2.45	-
Di Blasi [44]	2.12	0.91	-	2.17	0.33
Rath1 [103]	0.00	0.36	0.19	2.61	0.33
Rath2 [103]	0.12	0.32	0.30	2.31	0.23
PROMEDIO	0.47	0.78	0.25	2.13	0.29

Además de los datos de la Tabla 38, se ha introducido una condición adicional para evaluar la producción de agua, bajo la consideración de que todo el oxígeno del alquitrán primario sale en los óxidos de carbono y el vapor de agua. Además, la composición y producción de alquitrán secundario se calcula mediante balances elementales de materia a todos los componentes asumiendo que es una molécula de 10 carbonos, lo que es congruente con la presencia predominante de especies análogas al naftaleno. La Tabla 39 recoge las relaciones desarrolladas para evaluar los coeficientes estequiométricos molares de la reacción de craqueo en función de la composición del alquitrán primario.

Tabla 39. Relaciones para la evaluación de los coeficientes estequiométricos molares de la reacción de craqueo con respecto a la composición del alquitrán primario definido como $C_xH_xO_y$

Componentes base	Componentes secundarios	Cierre de balances
$\zeta_{H_2} = x/15$	$\zeta_{C_2H_4} = \zeta_{CH_4}/3$	$\zeta_{H_2O} = y - \zeta_{CO} - 2 \cdot \zeta_{CO_2}$
$\zeta_{CH_4} = z/6$	$\zeta_{CO_2} = \zeta_{CO}/10$	$\zeta_{C_{10}H_m} = (z - \zeta_{CH_4} - 2 \cdot \zeta_{C_2H_4} - \zeta_{CO} - \zeta_{CO_2})/10$
$\zeta_{CO} = y/6$		

Cuando estos se aplican a la composición del alquitrán primario, evaluado a distintas temperaturas mediante el procedimiento diseñado en la sección 3.5, se obtienen los datos que se recogen en las Tablas 40 y 41. Los resultados son congruentes con los datos empíricos examinados hasta el momento no sólo en cuanto a la composición de los gases, sino también con respecto a la masa molecular y proporción de alquitrán secundario; éste, además, presenta una estequiometría similar al naftaleno, y la reacción presenta una entalpía neta dentro del rango esperado.

Tabla 40. Relaciones para la evaluación de los coeficientes estequiométricos molares de la reacción de craqueo con respecto a la composición del alquitrán primario

T (°C)	Tar primario	ζ_{H_2}	ζ_{CH_4}	$\zeta_{C_2H_4}$	ζ_{CO}	ζ_{CO_2}	ζ_{H_2O}	$\zeta_{C_{10}H_m}$
700	$C_6H_{10.1}O_{2.6}$	0.67	1.00	0.25	1.75	0.17	0.52	0.25
800	$C_6H_{10.0}O_{2.6}$	0.66	1.00	0.25	1.60	0.16	0.48	0.27
900	$C_6H_{9.8}O_{1.6}$	0.65	1.00	0.25	1.09	0.11	0.33	0.33

Tabla 41. Principales características del tar secundario, y entalpía de la reacción de craqueo

T (°C)	Tar primario	$M_{C_{10}H_m}$ (kg/kmol)	$X_{C_{10}H_m}$ (%masa)	Tar secundario	H/C	ΔH (kJ/kg)
700	$C_6H_{10.1}O_{2.6}$	130.5	27.0%	$C_{10}H_{10.5}$	1.05	-41.3
800	$C_6H_{10.0}O_{2.6}$	129.9	29.6%	$C_{10}H_{9.8}$	0.99	-36.3
900	$C_6H_{9.8}O_{1.6}$	128.5	39.2%	$C_{10}H_{8.5}$	0.85	-20.4

De esta manera, el submodelo de craqueo de alquitranes queda completamente definido mediante la cinética de reacción de la Tabla 37 y los coeficientes estequiométricos desarrollados en esta investigación y recogidos en la Tabla 39

5 CONVERSIÓN DEL CHAR

5.1 Vista general del proceso

Tras la liberación de los volátiles, la partícula de combustible alimentado queda reducida a un material sólido compuesto básicamente de carbono fijo y cenizas inertes. Este material se denomina char, y puede interaccionar con los gases circundantes a través de diversas reacciones heterogéneas, generando más moléculas gaseosas, y de ese modo influyendo decisivamente en la composición del gas final.

Los procesos principales de conversión del char en reactores de gasificación se muestran en la Tabla 42 junto con sus entalpías normales de reacción. Como se ve, tanto las reacciones de oxidación como la de hidrogasificación son exotérmicas, mientras que las de gasificación con dióxido de carbono y con agua son endotérmicas.

Tabla 42. Algunas reacciones de conversión del char

Denominación	Reacción	ΔH_r^0 (kJ/mol)
Oxidación parcial	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-111
Oxidación completa	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	+173
Agua-gas heterogénea	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131
Hidrogasificación	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75

Todas estas reacciones presentan velocidades de reacción típicas muy diferentes entre sí. Las de oxidación son mucho más rápidas que el resto, y aportan una parte considerable del calor necesario para las reacciones endotérmicas. En cambio, la gasificación con vapor es entre tres y cinco veces más lenta, mientras que la reacción de Boudouard lo es entre seis y siete veces [1]. La hidrogasificación es la reacción más lenta de todas, y en condiciones atmosféricas y temperaturas moderadas se considera despreciable frente al resto [5].

Algunos modelos emplean reactividades calculadas para combustibles o en condiciones muy diferentes a las consideradas en el modelo [5,116]. Si bien es cierto que el contenido en char de la biomasa es muy inferior al de los volátiles, esto no quiere decir necesariamente que su influencia en el proceso sea despreciable. En primer lugar, conviene tener presente que las reacciones químicas de conversión del char son mucho más lentas que las de los volátiles, por lo que condicionan las necesidades de temperatura y tiempos de residencia dentro del reactor si se desea un estado estacionario. En las condiciones típicas de los lechos fluidos no es posible alcanzar una conversión total del char, y ésta depende principalmente del tiempo de residencia y de la temperatura del lecho [117]. Es por ello que las purgas del lecho necesarias para mantener el estado estacionario provocan una pérdida de material sin reaccionar, que puede alcanzar penalizaciones energéticas significativas [118]. Además, las reacciones de conversión del char pueden intervenir significativamente en la composición del gas generado.

Las propiedades físico-químicas de char de biomasa dependen principalmente de la naturaleza del material y de las condiciones en las que se ha realizado la

devolatilización [116]. De acuerdo con Basu [1], el char de biomasa presenta mayor cantidad y tamaños de poro que el de carbón, lo que incrementa su reactividad característica con respecto a aquél, a pesar de lo cual distintos investigadores adoptan parámetros de reacción de char de carbón a modelos de gasificación de biomasa [5].

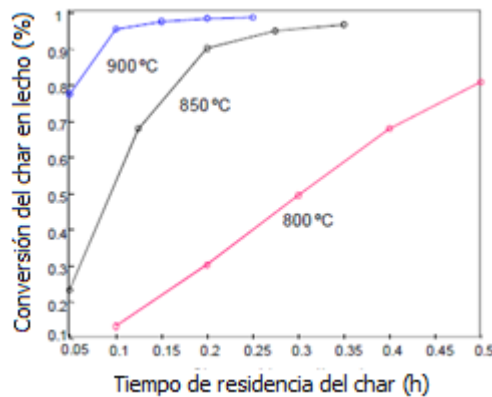


Figura 47. Conversión del char alcanzada en lechos fluidos en función del tiempo de residencia y la temperatura [117]

Las distintas reacciones heterogéneas compiten entre sí en el consumo del char del lecho, y sus velocidades relativas condicionan el resultado de dicha competencia. La tasa global de reacción del char depende de diversos factores que interaccionan entre sí de forma compleja, tales como su tamaño y estructura interna, la composición puntual del material y del gas circundante, así como de la temperatura de la partícula [118]. Algunos autores apuntan a que, al contrario que en los reactores de combustión, la coexistencia de reacciones exo- y endotérmicas en la partícula de char hacen que su temperatura pueda ser asimilable a la del lecho fluido [5], suposición que se adoptará también en este trabajo.

Todos estos parámetros dependen directa o indirectamente de la magnitud relativa tanto de las velocidades intrínsecas de cada reacción como de las tasas de transferencia de materia y calor. Por otra parte, las reacciones heterogéneas tienen lugar a través de complicados procesos físico-químicos compuestos por varias etapas que involucran procesos de adsorción y desorción en los centros activos, difíciles de aislar y de cuantificar en detalle. Por todo esto, el modelado de la conversión del char resulta complicado, y se puede abordar a través de distintas estrategias.

5.2 Representación de las reacciones heterogéneas

5.2.1 Modelos de partícula

Una de las decisiones que es preciso tomar para abordar el modelado de la conversión de sólidos es en qué profundidad van a modelarse los fenómenos de transporte en el interior de la partícula. A continuación se describen los posibles niveles de detalle con los que es posible tratar este aspecto.

Las reacciones químicas heterogéneas suceden en realidad en los centros activos que existen tanto en la superficie externa de la partícula como en la interna. Para que tenga lugar una reacción, las moléculas del gas reactivo deben viajar hasta el centro activo y adsorberse sobre él. El acceso de las moléculas de gas a la superficie externa del char puede verse dificultado por la resistencia de las capa de gas circundantes o de eventuales zonas de sólido reaccionado que pueden existir adheridas a la superficie externa de la partícula. Por su parte, el acceso a los centros activos de la superficie interna debe contar con la resistencia que oponen los poros de la partícula, que

depende de la morfología interna del sólido (cantidad y tamaño de poros, tortuosidad, etc.). Una vez se accede a un centro activo interno o externo, la tasa de conversión vendrá determinada por la cinética intrínseca de la reacción química considerada en las condiciones locales de presión, temperatura y concentración.

Por ello, algunos autores [118] indican que los modelos cinéticos del char deberían ser capaces de reflejar el impacto de eventuales limitaciones de transporte, o bien de demostrar que son despreciables frente al resto de los fenómenos involucrados. La Figura 48 representa mediante una analogía eléctrica los principales fenómenos físico-químicos que pueden contribuir a limitar la cinética global del proceso.

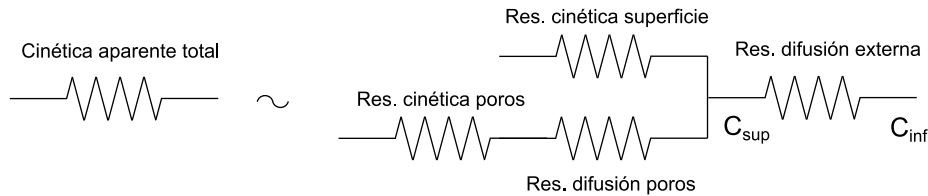


Figura 48. Esquema básico de los principales procesos químicos que atraviesa el combustible gasificado

Los modelados de conversión de la partícula tienen en cuenta la influencia de cada uno de los parámetros sobre la efectividad de la conversión del sólido. Esta se puede investigar, expresando la *resistencia total* que se consideraría dentro de la cinética aparente global en función de las *resistencias individuales* asociadas a:

- la difusión de las moléculas desde el gas circundante hasta la superficie de la partícula sólida
- la cinética de reacción asociada a la conversión en la propia superficie
- la difusión de las moléculas por el interior de la red porosa del char
- la cinética de reacción asociada a la conversión dentro de dichos poros

Todos estos parámetros dependen de forma más o menos directa de varios factores (diámetro y estructura interna de la partícula, temperatura local, propiedades de las sustancias implicadas) que se encuentran en constante evolución y presentan interacciones complejas entre sí, aunque es posible simplificar este esquema en cierta medida, en función de la magnitud relativa de cada una de las resistencias implicadas. En todo caso, la relación entre las distintas resistencias no depende sólo del tipo de material, sino que la morfología de la partícula y las condiciones de operación condicionan su magnitud relativa. Por ello, su modelado detallado precisa la determinación experimental de numerosos parámetros en condiciones similares a las de operación [12], lo cual resulta costoso y complicado de determinar.

Los modelos que tienen en cuenta la influencia de los fenómenos de transporte, lo hacen con distintos grados de simplificación. Los modelos simplificados de partícula más frecuentes [5] son los siguientes:

- El *modelo de conversión uniforme* (UC) asume que no existe resistencia a la difusión de las sustancias en el exterior o el interior de la partícula, y que el transporte de calor es muy eficaz. Por ello, los cambios de la conversión de la partícula con el tiempo suceden de forma uniforme en todo su volumen, y no existen cambios en su tamaño. La tasa de reacción se evalúa, por tanto, en términos volumétricos.
- El *modelo de partícula decreciente no reaccionado* (SUPM) supone que la reacción es tan rápida que sucede en una capa muy fina alrededor de la partícula, y que las cenizas generadas se retiran instantáneamente, de modo que el tamaño de la partícula disminuye con la conversión. Este modelo se adopta con frecuencia para representar la combustión de char de biomasa [5].

- El *modelo de núcleo decreciente no reaccionado* (SCPM) es también de superficie, pero en este caso considera que existe una cantidad importante de cenizas, de modo que éstas actúan como resistencia adicional a la hora de transportar sustancias gaseosas dentro o fuera de la partícula. Puede ser más adecuado para modelar reacciones rápidas (como la combustión) de materiales que contienen más cenizas, tales como fangos o residuos sólidos urbanos.
- Los *modelos progresivos* (PM) suponen que la reacción sucede en toda la partícula, pero con un perfil de conversión radial de fuera hacia adentro. Dentro de ellos, de nuevo es posible suponer que la capa de ceniza se desprende instantáneamente (*modelo progresivo de partícula decreciente*) o que se mantiene adherida (*modelo progresivo de núcleo decreciente*). Estos modelos son más apropiados para tratar materiales porosos, pero han sido menos empleados porque requieren integración numérica para solucionar cada partícula, así como tratar con los cambios en la estructura interna que tienen sobre ellas los fenómenos como la atrición.

Los modelos de partícula son muy útiles y relativamente aplicables en casos donde los procesos químicos son rápidos, pero este no es el caso de las reacciones de gasificación heterogénea. En efecto, éstas son varios órdenes de magnitud más lentas que la combustión, de modo que los reactantes tienen tiempo de acceder al interior de las partículas y reaccionar en toda su superficie interna. Por lo tanto, si se desea capturar en detalle los fenómenos transporte del proceso, se precisa un esfuerzo muy importante de modelado y computación, por lo que no son útiles en modelos de simulación globales y sencillos como el que aquí se plantea [5].

Con el objeto de simplificar el tratamiento matemático, existen propuestas de modelos macroscópicos que definen los cambios globales de reactividad o densidad de la partícula. Por ejemplo, Di Blasi [116] sugiere el empleo de un término estructural que evalúe la influencia de los cambios estructurales en función de la conversión en forma de potencias sencillas. Por su parte, Gómez-Barea [118] (ver Figura 49) describe un método para estimar la resistencia neta a la reacción mediante el denominado *factor de efectividad*, que define la relación entre la reactividad de una partícula de char aislada y la de una sumergida en la emulsión de un lecho fluido. En cuanto a Umeki [119] (ver Figura 50), define su *factor efectivo* como la relación entre las cinéticas de reacción aparente e intrínseca.

Para capturar las diferencias de reactividad causadas por las diferencias de combustibles o de condiciones de reacción, otros autores [86,87,95] recurren a la adopción de factores de reactividad del char empíricos, que simplemente se insertan en la expresión de la velocidad intrínseca de reacción.

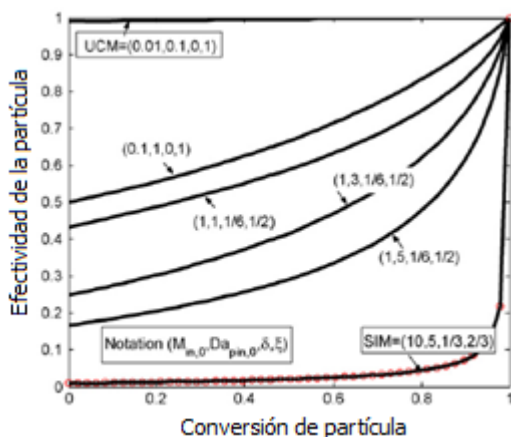


Figura 49. Efectividad de partícula en función de la conversión (adaptado de [118])

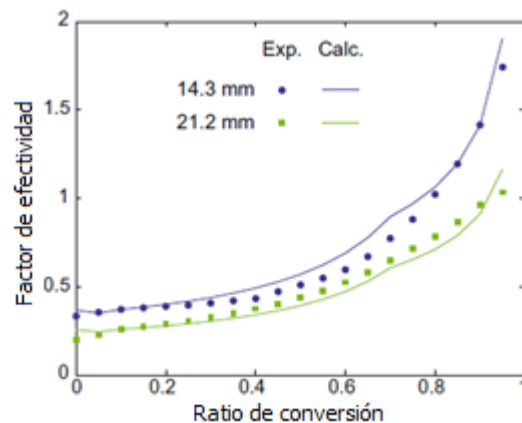


Figura 50. Factor efectivo en función de la conversión (adaptado de [119])

Estos factores de reactividad engloban los efectos de distintos parámetros que pueden afectar a la reactividad, que incluyen la naturaleza del combustible original (que puede

variar mucho en el caso de la biomasa [116]) y las condiciones en las que se ha realizado la pirólisis, ya que éstas afectan tanto a la porosidad del char como a su reactividad [120]. Entre los parámetros de operación influyentes, la tasa de calentamiento y la temperatura son los más frecuentemente considerados [116]. Además, se ha sugerido que la presencia de vapor podría facilitar el acceso los centros activos gracias a la ampliación de los poros existentes lo que da lugar a una mayor reactividad aparente [121].

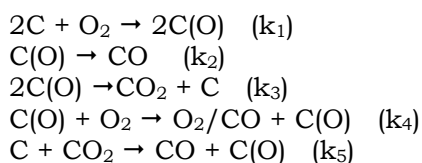
En todo caso, muchos modelos recurren a tratamientos genéricos aún más sencillos, que optan por evaluar la cinética de las reacciones heterogéneas sin tener en cuenta las limitaciones impuestas por el transporte de masa o energía [17,21,48,69,122]. Si los parámetros cinéticos de reacción se obtienen en condiciones similares a las del proceso que se desea simular, es posible aproximar el comportamiento de la reacción en función de los parámetros fundamentales (temperatura, concentración). Ya que las reacciones en el lecho comprenden reacciones tanto endotérmicas como exotérmicas, se puede considerar que la reacción dentro de la partícula sucede a una temperatura aproximadamente igual a la del lecho [56,123].

En cuanto a la velocidad intrínseca de reacción, existen numerosas investigaciones acerca de la definición de los parámetros cinéticos de reacción de estos procesos químicos. La cinética de las reacciones puede expresarse en modo convencional a través del ajuste de las velocidades convencionales de Arrhenius (que ya se ha visto en apartados anteriores) o bien mediante cinéticas de Langmuir-Hinshelwood, que describen las etapas intermedias de adsorción y formación de complejos que suceden durante la gasificación, y asigna constantes de reacción para cada una de ellas.

El trabajo de Di Blasi [116] compara los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente por distintos investigadores para la aplicación de la cinética convencional. Este revela la influencia en los resultados de las condiciones de pirólisis, de la composición de las muestras (por ejemplo, el contenido en cenizas) y de la composición del gas circundante. El estudio concluye que las diferencias entre experimentos (técnicas, condiciones, características de la muestra, métodos matemáticos y análisis de las transferencias de masa y calor) hacen imposible establecer tendencias unívocas en la estimación de los diversos parámetros cinéticos recopilados. En cuanto a la cinética de Langmuir-Hinshelwood, resulta más fiel al proceso real, pero representa una complejidad muy superior y necesita conocer datos que frecuentemente no están disponibles.

5.2.2 Reacción de oxidación

Las reacciones de combustión del char son del orden de quince veces más rápidas que las de gasificación [1], por lo que serán dominantes mientras queda oxígeno en el entorno de la partícula. Las dos reacciones de oxidación que la componen (parcial y total) suceden en realidad a través de un mecanismo que involucra una serie de procesos de adsorción y desorción sobre los sitios activos de la superficie del char. El mecanismo completo se representa a través de las cinco reacciones que se muestran abajo (donde la notación C(O) indica el complejo formado por átomo de oxígeno adsorbido sobre un centro activo de carbono), de las cuales la última suele excluirse por ser considerablemente más lenta que el resto.

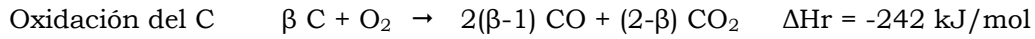


Como se ve, se trata de un mecanismo bastante complejo, motivo por el cual todavía existen aspectos que no se conocen a fondo pese a la extensa investigación que se ha

llevado a cabo al respecto durante décadas. Uno de los planteamientos capaces de tener en cuenta parcialmente este mecanismo es la denominada cinética de Langmuir-Hinshelwood, que considera las tres primeras reacciones a través de la expresión que se indica en la Ec. 54. Sin embargo, este tipo de cinéticas han sido desarrolladas para partículas de char de carbón [116], por lo que su aplicación a otros tipos de combustible debe llevarse a cabo con precaución.

$$r_C = \frac{k_1 k_2 P_{O_2}}{k_1 P_{O_2} + k_2} \quad \text{Ec. 54}$$

Debido a la complejidad de este proceso y a la escasez de datos extrapolables para muchos de los casos de interés, resulta mucho más frecuente el empleo de reacciones globales sencillas. En ellas, se define el parámetro β como la relación entre las concentraciones finales de CO y CO₂, que suele evaluarse a través de correlaciones empíricas en función de la temperatura de la partícula obtenidas. Aunque la determinación de este parámetro es clave en procesos de combustión, en los reactores de gasificación su influencia es mínima, ya que es la reacción homogénea de agua-gas la que determina la relación final entre CO y CO₂ [124].



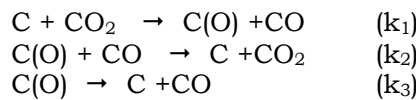
La Tabla 43 muestra algunas expresiones identificadas en modelos de gasificación para estimar la oxidación del char. De los datos se puede advertir que los parámetros cinéticos presentan una dispersión significativa, principalmente causada por la dispersión en las condiciones experimentales de su obtención. Di Blasi [116] afirma que son preferibles los datos obtenidos mediante análisis termogravimétricos diferenciales a los integrales. Además, sugiere que los valores bajos de energías de activación suelen obtenerse cuando se intenta ajustar con una reacción de un solo paso un mecanismo que realmente se compone de distintas reacciones que tienen lugar a distintas temperaturas (por ejemplo, cuando no se tiene en cuenta el proceso de devolatilización de manera independiente).

Tabla 43. Algunos parámetros cinéticos de oxidación del char (p_{O_2} en Pa, T en K)

Cinética de reacción	Ref
$r_C [\text{s}^{-1}] = 1.51 \cdot 10^6 \cdot \exp(108.67/RT) \cdot p_{O_2} \cdot (1 - x_C)^{1.2}$	[125]
$r_C [\text{s}^{-1}] = 1.73 \cdot 10^8 \cdot \exp(160/RT) \cdot p_{O_2}^{0.78} \cdot (1 - x_C)$	[126]
$r_C [\text{s}^{-1}] = 5.3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-125/RT) \cdot p_{O_2}^{0.53} \cdot (1 - x_C)^{0.53}$	[127]
$r_C [\text{s}^{-1}] = 3.8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-140/RT) \cdot (1 - x_C)^{0.4}$	[128]
$r_C [\text{s}^{-1}] = 1.4 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-182.6/RT) \cdot (1 - x_C)^{0.9}$	[129]

5.2.3 Reacción de Boudouard

Una de las reacciones principales implicadas en el proceso heterogéneo de gasificación es la de Boudouard, que tiene lugar a través de un mecanismo multi-paso formado por las siguientes reacciones [116]:



Este mecanismo tiene en cuenta la inhibición del proceso ejercida por la presencia de CO [130]. Si se asume que el complejo C(O) presenta un estado estacionario, la velocidad intrínseca de reacción quedaría como se muestra en la Ec. 55. Cuando la

concentración de CO es muy pequeña, el efecto inhibitor representado por la segunda ecuación del mecanismo puede despreciarse, lo que permite adoptar un modelo más sencillo, con una expresión convencional para la cinética de reacción expresada en la Ec. 56.

$$r_C = \frac{k_1 P_{CO_2}}{1 + (k_2 / k_3) \cdot P_{CO} + (k_1 / k_3) P_{CO_2}} \quad \text{Ec. 55}$$

$$r_C = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot P_{CO_2}^a \quad s^{-1} \quad \text{Ec. 56}$$

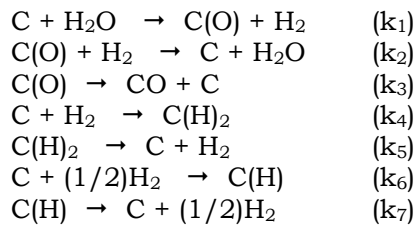
Los valores típicos para el char de biomasa se encuentran típicamente entre 200 y 250 kJ/mol para la energía de activación, y entre 0.4 y 0.6 para el coeficiente exponencial [31]. La Tabla 44 muestra algunas de las expresiones existentes en la literatura científica para la cinética de la reacción de Bouduard.

Tabla 44. Parámetros cinéticos de gasificación del char con CO₂ (p_{CO2} en bar, [CO₂] en mol/m³, T en K)

Cinética de reacción	Ref
$r_C \text{ [mol/m}^2\text{s]} = 4.364 \cdot 10^3 \cdot \exp(-248.0/RT_p) \cdot [\text{CO}_2]$	[131]
$k_0 \text{ [m/s]} = 3.42 \cdot T \cdot \exp(-15600/T)$	[132]
$r_C \text{ [mol/m}^3\text{s]} = 7.2 \cdot \exp(-20000/T) \cdot [\text{CO}_2]^{0.83}$	[56]
$r_C \text{ [s}^{-1}] = 3.1 \cdot 10^6 \cdot \exp(-215/RT) \cdot p_{CO_2}^{0.38}$	[133]
$r_C \text{ [h}^{-1}] = 2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-360065/T)$	[84]
$r_C \text{ [s}^{-1}] = 2.59 \cdot 10^8 \cdot \exp(-200/RT) \cdot p_{CO_2}^{0.6}$	[134]
$r_C \text{ [s}^{-1}] = 4.85 \cdot 10^7 \cdot \exp(-196/RT) \cdot p_{CO_2}^{0.6}$	

5.2.4 Reacción agua – gas heterogénea (gasificación con H₂O)

De acuerdo con Di Blasi [116], la gasificación con vapor es más compleja que la de CO₂, a causa de la intervención del equilibrio de la reacción de intercambio agua-gas (que suele ser lenta si no hay presente un catalizador o bien materia orgánica en la biomasa). La cantidad de metano formada a presión atmosférica es despreciable, y es probablemente causa de una reacción lateral entre el carbono y el hidrógeno. Los mecanismos básicos involucrados en la gasificación con vapor son el intercambio de hidrógeno y el de oxígeno, si bien la tasa de reacción superficial tiene una ecuación formalmente idéntica para todos ellos. Como se ve, el hidrógeno ejerce una acción de inhibición del proceso de intercambio de oxígeno, reflejada en la segunda ecuación. De acuerdo con Barrio [137], la presencia de un 30% de hidrógeno puede reducir la tasa de gasificación hasta 15 veces, por lo que una forma eficaz de acelerar esta reacción es la extracción continua del hidrógeno generado en el proceso.



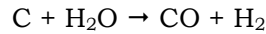
Producto de este fuerte efecto de inhibición es la presencia de una función de la presión parcial de hidrógeno en la expresión general de la cinética de reacción de este mecanismo:

$$r_c = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + (k_1/k_3) \cdot P_{H_2O} + a(p_{H_2})} \quad \text{Ec. 57}$$

La selección de la función más apropiada depende del mecanismo seleccionado, entre el intercambio de oxígeno (función A), la inhibición de hidrógeno por formación del complejo $C(H)_2$ (función B) y la inhibición de hidrógeno por formación del complejo $C(H)$ (función C):

$$(A) \ a(p_{H_2}) = (k_2/k_3)P_{H_2} \quad (B) \ a(p_{H_2}) = (k_4/k_5)P_{H_2} \quad (C) \ a(p_{H_2}) = (k_6/k_7)P_{H_2}^{0.5}$$

En todo caso, la complejidad de este mecanismo hace que la mayoría de modelos cinéticos que se encuentran en la literatura científica consideren simplemente un modelo convencional de gasificación con vapor. La Tabla 45 reúne algunos de los valores de los parámetros cinéticos de gasificación del char con vapor de agua.



$$r_c = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot P_{H_2O}^a \quad s^{-1} \quad \text{Ec. 58}$$

Tabla 45. Parámetros cinéticos de gasificación del char con H_2O (p_i en bar, $[H_2O]$ en $kmol/m^3$)

Cinética de reacción	Ref
$r_c[s^{-1}] = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + (k_1/k_3) \cdot P_{H_2O} + a(p_{H_2})}$	
$k_1 = 4.93 \cdot 10^3 \cdot \exp(-153.91/RT)$	[135]
$(k_1/k_3) = 1.11 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-29.48/RT)$	
$a(p_{H_2}) = 1.53 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(+209.09/RT)$	
$k_0 [m/s] = 1.67 \cdot 3.42 \cdot T \cdot \exp(-15600/T)$	[83]
$r_c [s^{-1}] = 200 \cdot \exp(-6000/T) \cdot [H_2O]$	[137]
$r_c [s^{-1}] = 2.62 \cdot 10^8 \cdot \exp(-237/RT) \cdot p_{H_2O}^{0.57}$	[135]
$r_c [s^{-1}] = 1.71 \cdot 10^7 \cdot \exp(-211/RT) \cdot p_{H_2O}^{0.51}$	
$r_c [s^{-1}] = 6.57 \cdot 10^3 \cdot \exp(-156/RT) \cdot p_{H_2O}$	[140]
$r_c [s^{-1}] = 1.773 \cdot 10^3 \cdot \exp(-179/RT) \cdot p_{H_2O}^{0.41}$	[141]

5.3 Modelo de conversión del char

Tras considerar las alternativas de modelado de proceso existentes para la conversión del char, se ha optado por una representación lo más sencilla posible, basada en la consideración de velocidades aparentes de reacción evaluadas mediante cinéticas de Arrhenius evaluadas a la temperatura del lecho y afectadas por un factor de reactividad común a todas las reacciones heterogéneas. Tal como se ha descrito en el apartado 2.3, se asume además que el lecho fluido se encuentra perfectamente mezclado, de manera que el char se distribuye en relación proporcional a la densidad del lecho, y se convierte en cada punto de acuerdo con la velocidad evaluada en función de la concentración local de especies.

Se consideran tres posibles vías de conversión del char: la reacción de oxidación, la de reformado húmedo con vapor de agua (o *water gas*) y la de reformado seco con dióxido de carbono (o *Boudouard*). Si bien algunos modelos mencionan también la hidrogasificación, existen evidencias de que la cinética de éstas es muy lenta en las condiciones que aquí se contemplan, por lo que no se considera en este modelo [22].

Las cinéticas de reacción identificadas para cada una de ellas presentan una dispersión notable, tal como se puede observar en la representación de la Figura 51. De acuerdo con Di Blasi [116], para temperaturas cercanas a 850°C se pueden encontrar velocidades entre $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y 1.3 s^{-1} para la reacción de Boudouard y entre $5 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-2}$ para la reacción agua-gas heterogénea. Por este motivo, la selección de las cinéticas más apropiadas se ha realizado empíricamente, comparando los datos obtenidos en el modelo de conversión de carbono y composición resultante con las publicaciones experimentales que se describen en la sección de validación.

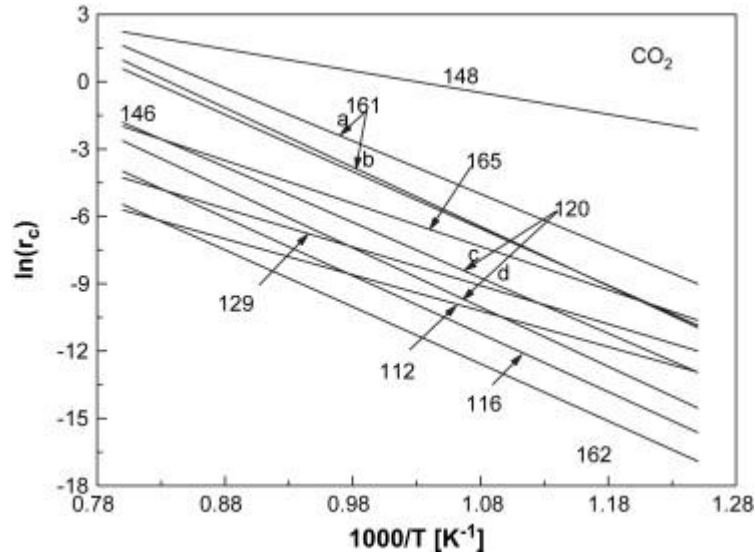


Figura 51. Algunas expresiones cinéticas para la reacción agua-gas heterogénea (imagen adaptada de [116])

La Tabla 46 muestra la definición de las tres reacciones heterogéneas consideradas en el modelo. Para la combustión del char se escoge una estequiometría de oxidación parcial, de modo que el monóxido de carbono resultante puede reaccionar con el oxígeno en la fase gaseosa circundante.

Tabla 46. Reacciones heterogéneas de conversión del char (presión en bar, temperatura en K)

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³]	REF
A.	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	$1.73 \cdot 10^8 \cdot \exp(-160/RT) \cdot (P_{\text{O}_2})^{0.78}$	[126]
B.	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$2.6 \cdot 10^8 \cdot \exp(-237/RT) \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^{0.57}$	[135]
C.	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	$3.1 \cdot 10^6 \cdot \exp(-215/RT) \cdot (P_{\text{CO}_2})^{0.38}$	[133]

Por ser éste un modelo simplificado, se escoge un modelo de reacción uniforme para todas las reacciones heterogéneas consideradas. Las limitaciones de transporte en el interior de la partícula se recogerán de forma global en un factor de efectividad, que representa la relación entre las velocidades de reacción intrínseca y real en la emulsión del lecho fluido. Considerando que los rangos de conversión medios del char que se manejan en los datos experimentales empleados en la validación se encuentran entre un 50 y un 90% [24]; con objeto de adoptar una aproximación conservadora, se adopta el valor inferior de este intervalo, asignando un factor de efectividad en aire del 50%. A la luz del análisis realizado en esta investigación, se recoge además la influencia positiva del ratio de vapor sobre la reactividad global del char [121]. Así, en la Ec. 59 se define un perfil progresivo de mejora de la efectividad con el ratio de vapor SB (que expresa la relación másica entre biomasa y vapor), entre el valor en aire y el del vapor.

$$\eta_{\text{char}} = 0.7 - 0.2 \cdot \exp(-SB)$$

Ec. 59

Una vez establecido el comportamiento de las reacciones heterogéneas, el modelo de simulación queda completamente definido y es posible proceder a su validación.

6 VALIDACIÓN DEL MODELO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA

La validación del modelo de biomasa se ha realizado mediante datos de dos publicaciones experimentales realizadas por el mismo equipo investigador en condiciones diferentes. Con el objeto de llevar a cabo un análisis completo del proceso que permita evaluar el efecto de las variables más importantes, se han seleccionado publicaciones que contienen suficientes datos del proceso y los resultados de experimentos que analizan la influencia del ratio de equivalencia en gasificación con aire [24] y del ratio de vapor en gasificación aire-vapor [138]. Los resultados obtenidos en la simulación se han comparado con los publicados en términos de composición del gas resultante, tasa de generación y poder calorífico del mismo, así como de producción de alquitrán.

La Tabla 47 muestra las características generales de las instalaciones en las que se realizaron dichos experimentos. Las primeras columnas indican el tipo y el rango de caudales de combustible empleados en la instalación, y las restantes muestran los parámetros relativos a la geometría del reactor. Estos se refieren al diámetro interno (D) y altura (H) de la zona del lecho y del *freeboard*, así como la altura sobre la placa distribuidora a la cual se alimenta el combustible. Por su parte, la Tabla 48 muestra las características de los combustibles empleados en términos de análisis inmediato (AI) en base húmeda, con datos de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas), de poder calorífico inferior (PCI) y de análisis elemental (AE) en base seca sin cenizas.

Tabla 47. Datos de la instalación de las dos publicaciones empleadas en la validación del modelo

Combustible	M _{fuel} (kg/h)	D _{lecho} (m)	D _{freeb} (m)	H _{lecho} (m)	H _{freeb} (m)	H _{feed} (m)	Ref.
madera	11 - 20	15	25	1.70	2.15	base	[24,138]

Tabla 48. Características del combustible de las dos publicaciones empleadas en la validación del modelo

AI [%, base húmeda]				PCI	AE [%, base seca]			Ref.
Hum	Vol	CF	Cen	[MJ/kg]	C	H	O	
7	76	12.5	0.5	18.20	50.0	5.7	44.1	[24,138]

De las referencias indicadas se han escogido algunos experimentos representativos del proceso para los combustibles indicados, y tanto aire como vapor como agentes gasificantes. La Tabla 49 resume las condiciones de operación de los principales experimentos empleados en la validación: el caudal másico de combustible alimentado por hora, la temperatura del lecho fluido en °C, los ratios de equivalencia (ER) y de vapor (SB), este último expresado en g de vapor por g de combustible alimentado.

Tabla 49. Rangos de condiciones de los experimentos empleados en la validación

	A1	A2	A3	V1	V2	V3
M _{fuel} [kg/h]	20,5	15,0	11,5	15,0	15,0	15,0

T [°C]	780	805	812	805	786	755
ER [kmol/kmol]	0.19	0.27	0.35	0.27	0.27	0.27
SB [kg/kg]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.43

Como se verá en el capítulo 5 (sobre la aplicación de la simulación para el análisis detallado del proceso), el modelo es capaz de proporcionar un gran abanico de datos diferentes acerca del comportamiento y resultado de los procesos. Sin embargo, en esta validación el análisis se centra en los resultados disponibles en las publicaciones, que servirán de comparación con los obtenidos con el modelo de simulación.

6.1 Vista general de los resultados

En primer lugar, se presenta aquí un resumen general de los resultados obtenidos para los casos planteados, con objeto de tener una impresión general acerca del funcionamiento del modelo bajo distintas condiciones. Las Tablas 50 y 51 recogen los datos experimentales (e) y de simulación (s) en relación, respectivamente, a la composición volumétrica en base seca del gas producto y a algunos de los parámetros indicadores de la eficiencia del proceso: el poder calorífico (PCI, expresado en MJ por metro cúbico normal de gas seco), la tasa de gas (GAS, en metros cúbicos normales de gas seco por kg de combustible alimentado) y de alquitrán (TAR, en gramos por metro cúbico normal de gas seco).

Tabla 50. Datos experimentales (e) y de simulación (s) de la composición del gas seco (en % volumétrico)

	A1	A2	A3	V1	V2	V3
H₂ (e)	13,20%	12,60%	8,70%	12,60%	14,00%	16,20%
H₂ (s)	12,94%	11,24%	9,81%	11,24%	12,58%	12,95%
CH₄ (e)	6,00%	5,20%	5,10%	5,20%	4,90%	5,30%
CH₄ (s)	6,97%	5,11%	3,85%	5,11%	5,08%	5,20%
CO (e)	18,20%	17,60%	15,80%	17,60%	15,00%	11,90%
CO (s)	18,14%	17,68%	16,02%	17,68%	15,39%	12,91%
CO₂ (e)	14,20%	14,90%	15,10%	14,90%	16,20%	18,60%
CO₂ (s)	18,49%	16,94%	16,73%	16,94%	18,55%	20,23%

Tabla 51. Datos experimentales (e) y de simulación (s) del poder calorífico del gas seco (PCI, en MJ/Nm³), de la tasa de producción de gas seco (GAS, en Nm³/kg combustible) y de alquitrán (TAR, en g/Nm³ de gas seco)

	A1	A2	A3	V1	V2	V3
PCI (e)	5,88	5,45	4,77	5,45	5,16	5,15
PCI (s)	6,19	5,28	4,47	5,28	5,13	4,89
GAS (e)	1,35	1,80	2,11	1,80	1,69	1,87
GAS (s)	1,37	1,72	2,04	1,72	1,74	1,73
TAR (e)	25,80	23,80	20,00	23,80	18,80	19,84
TAR (s)	48,04	23,93	12,22	23,93	24,01	25,39

La bondad de las estimaciones de la composición pueden observarse en la gráfica izquierda de la Figura 52, que enfrenta resultados de experimentación con los de simulación. Los errores relativos cometidos en la estimación de la composición volumétrica del gas se encuentran entre el 2.3% (que corresponde a la estimación de CO) y el 15.3% (la del CO₂, la cual responde en términos absolutos a 1.7 puntos porcentuales). Estos errores son del orden de magnitud o menores que otros modelos de gasificación encontrados en bibliografía [4,25,139]. Además, no son significativos a la hora de estimar el poder calorífico del gas, que presenta un error relativo promedio del 3.9% y una desviación máxima entre todos los casos de sólo el 5.3%.

El modelo presenta además una pequeña sobreestimación de la generación de gas, en torno al 4% en promedio, que se debe principalmente al error cometido en la estimación de la producción de alquitrán. Si bien la desviación relativa promedio de este parámetro está cerca del 30%, los valores de cada caso oscilan entre el -38.9% y el +86.2%. Aunque estos valores puedan parecer elevados, conviene destacar sin embargo que la medición experimental del alquitrán está asociada a diversas fuentes de incertidumbre (entre ellas: la determinación de la fracción de humedad existente en ella, el carácter volátil de algunos de los compuestos de alquitrán, las distintas alternativas de captura existentes...). Por ello, el hecho de que el modelo sea capaz de predecir con éxito el orden de magnitud de la generación de alquitrán lo convierte en una herramienta útil, y por ello se considera que los resultados de simulación son válidos, dentro de sus limitaciones y su carácter simplificado.

Por último, se presentan los resultados de eficiencia calculados para los resultados empíricos y simulados, en términos de conversión de carbono (CCE, definido en base molar como se muestra en la Ec. 60) y de gas frío (CGE, según la definición de la Ec. 61). La Tabla 52 muestra los datos obtenidos para estos parámetros, y su representación gráfica puede consultarse en la gráfica derecha de la Figura 52.

$$CCE = n_{C,g} / n_{C,fuel} \quad \text{Ec. 60}$$

$$CGE = PCI_g [MJ/m^3] \cdot GAS [m^3/kg] / PCI_{fuel} [MJ/kg] \quad \text{Ec. 61}$$

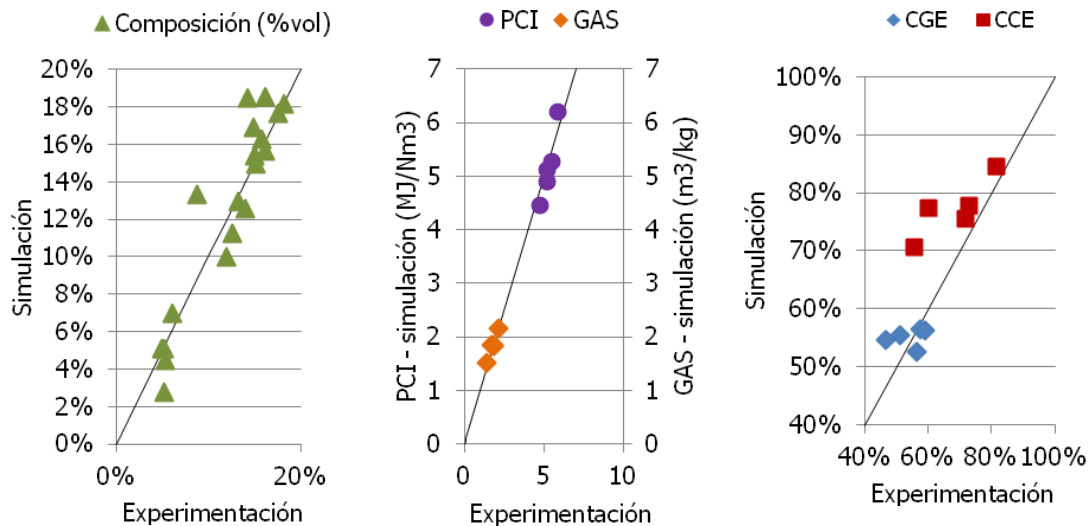


Figura 52. Comparación de los datos experimentales y de simulación obtenidos en los casos de estudio de gasificación de biomasa para la composición volumétrica de gas seco, el poder calorífico y la generación de gas seco, así como para la eficiencia de gas frío (CGE) y de conversión de carbono (CCE)

La eficiencia de conversión de carbono presenta errores mayores que la global, con una desviación relativa promedio del 13.1%. Esta sobreestimación se relaciona de nuevo con los errores obtenidos para el cálculo de las tasas de alquitrán. Por su parte, la eficiencia global de gas frío puede predecirse con una desviación promedio del 6.7%.

Tabla 52. Datos experimentales (e) y de simulación (s) de las eficiencias de conversión de carbono (CCE) y de gas frío (CGE)

	A1	A2	A3	V1	V2	V3
CCE (e)	55,72%	72,81%	81,51%	72,81%	60,06%	71,59%
CCE (s)	70,51%	77,80%	84,59%	77,80%	77,37%	75,53%
CGE (e)	46,52%	57,41%	58,85%	57,41%	51,12%	56,22%
CGE (s)	54,60%	56,41%	56,30%	56,41%	55,44%	52,58%

A la vista de este análisis, puede concluirse que el modelo puede predecir con suficiente precisión los resultados experimentales de la gasificación de biomasa a escala piloto, tanto en términos de composición como de resultado global. A continuación, se analiza en más detalle la respuesta del sistema ante las principales variables de operación (temperatura, ratio de equivalencia y ratio de vapor), con objeto de evaluar la capacidad del modelo para reproducir las tendencias del proceso real.

6.2 Predicción del efecto del ratio de equivalencia

El ratio de equivalencia define la relación entre el aire y el combustible que se introducen al sistema, estableciendo como referencia la cantidad de aire que sería precisa para quemar el combustible en condiciones estequiométricas. Una mayor entrada de aire implica más disponibilidad de oxígeno, y con ella una extensión más elevada de las reacciones exotérmicas de combustión. De ella resulta por tanto una cierta disminución del ratio CO/CO_2 y una disminución general de los gases combustibles.

La Figura 53 muestra esta respuesta de la composición de gases tanto para los datos experimentales (a la izquierda) como para los de las simulaciones (derecha). Si bien éstos sobreestiman en cierta medida la generación de CO_2 , en términos generales se tiene una buena predicción del porcentaje de cada especie, y una respuesta ante el ratio de equivalencia muy similar a la experimental.

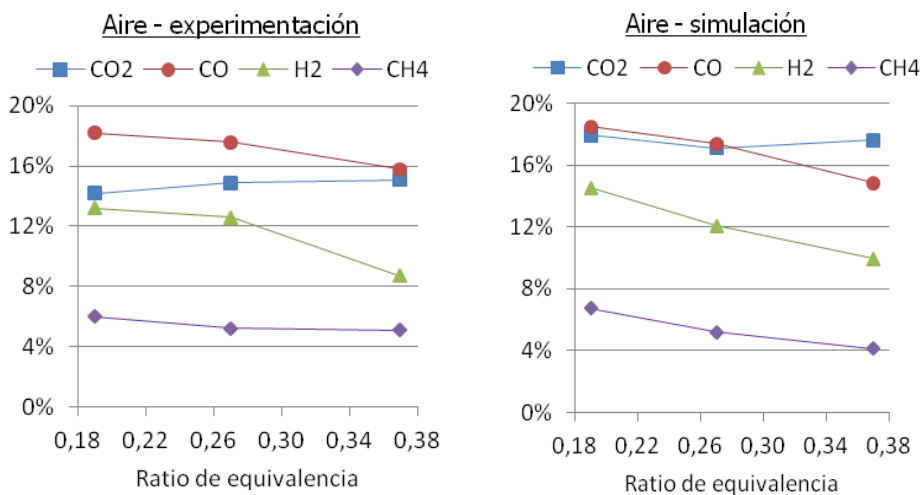


Figura 53. Influencia del ratio de equivalencia sobre la composición del gas registrada experimentalmente y por las simulaciones

La disminución relativa de las especies combustibles en el gas producto da lugar a un consiguiente descenso en su poder calorífico que, como se aprecia en la Figura 54, es capaz de reproducir con fidelidad la simulación del proceso. También se estima con

precisión la respuesta ante el cambio del ratio de equivalencia de la tasa de gas generado, que aumenta como consecuencia de la mayor introducción de gas en el sistema al aumentar la relación aire – combustible. En cuanto a la generación de alquitrán, si bien se estima adecuadamente el orden de magnitud del mismo y su tendencia a descender con el ER, los datos de simulación predicen tasas de alquitrán considerablemente superiores a ratios bajos e inferiores a ratios altos. Conviene mencionar que la determinación experimental de la tasa de alquitrán es una tarea complicada, ya que es difícil capturar mediante sistemas sencillos muestras representativas de las diversas especies de alquitranes que existen. Por lo tanto, una estimación aproximada de los datos obtenidos en experimentación se considera un nivel suficiente de detalle en este parámetro.

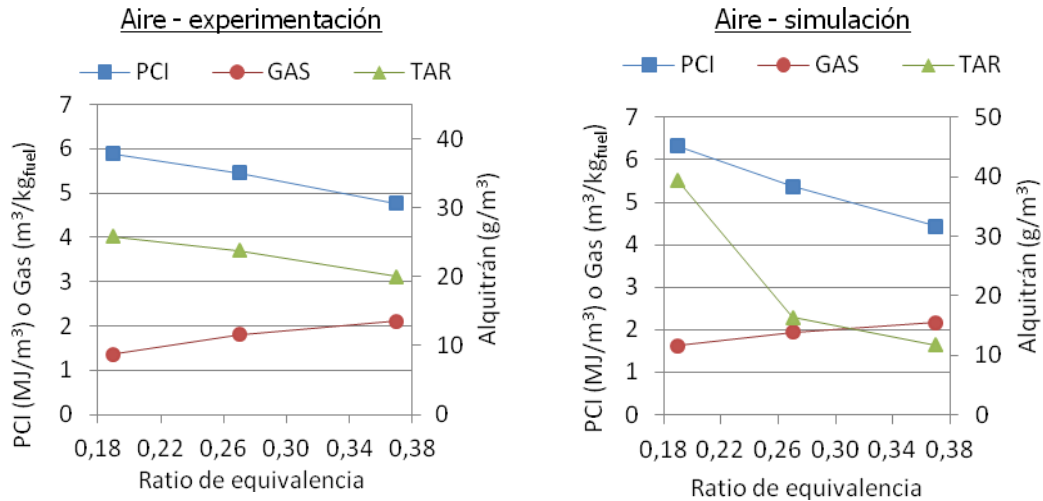


Figura 54. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre el PCI, la tasa de gas y de alquitrán registradas experimentalmente y con las simulaciones

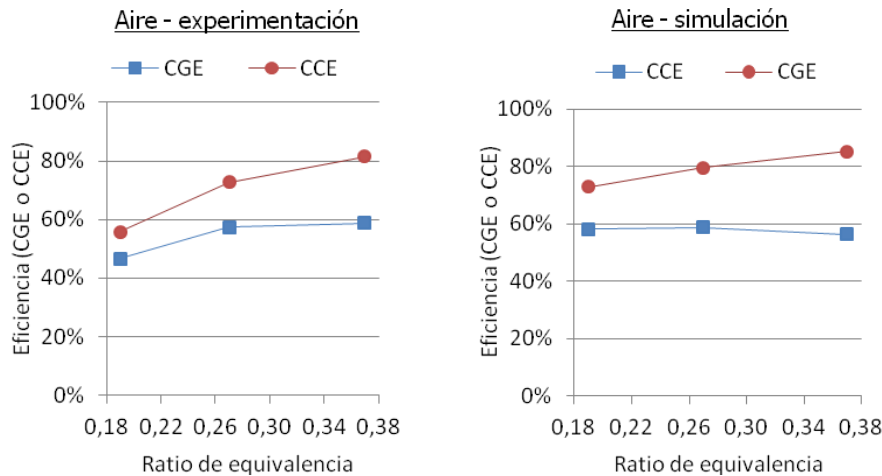


Figura 55. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre la eficiencia de gas frío (CGE) y la eficiencia de conversión de carbono (CCE)

Por último, se examina el efecto del ratio de equivalencia sobre la eficiencia del proceso, en términos de eficiencia de gas frío (CGE) y de eficiencia de conversión de carbono (CCE), definidas respectivamente en las ecuaciones 60 y 61. La Figura 55 muestra la evolución de estos parámetros en el sistema experimental (izquierda) y el simulado (derecha). Aunque el caso con el mínimo ER se observa una sobreestimación de unos 10 puntos en ambos, en los otros dos casos se tienen datos muy similares y

en términos generales se observa una buena predicción de la tendencia de la eficiencia con respecto a las variaciones del ratio de equivalencia.

6.3 Predicción del efecto del ratio de vapor

En este apartado se analiza la capacidad del modelo para reproducir el efecto sobre el sistema de un incremento en el ratio entre vapor y biomasa, manteniendo el ratio de equivalencia constante y niveles de temperatura cercanos. Aumentar la disponibilidad de vapor incrementa la extensión de las reacciones de reformado húmedo, tanto las homogéneas como las heterogéneas. Estos son, en general, procesos endotérmicos y tienden a generar tanto hidrógeno como monóxido de carbono, si bien la tasa final de estas especies vendrá determinada por la reacción de intercambio de agua – gas.

La Figura 56 muestra la evolución de la composición del gas cuando se incrementa el ratio de equivalencia en el sistema experimental (izquierda) y en la simulación (derecha). En ella se advierte que la simulación infraestima en cierta medida la generación de hidrógeno para los ratios más elevados, y sobreestima ligeramente la producción CO_2 , mientras que el resto de las especies se estiman con precisión. En todo caso, el modelo predice con fidelidad las tendencias de todas las sustancias con respecto al ratio de vapor.

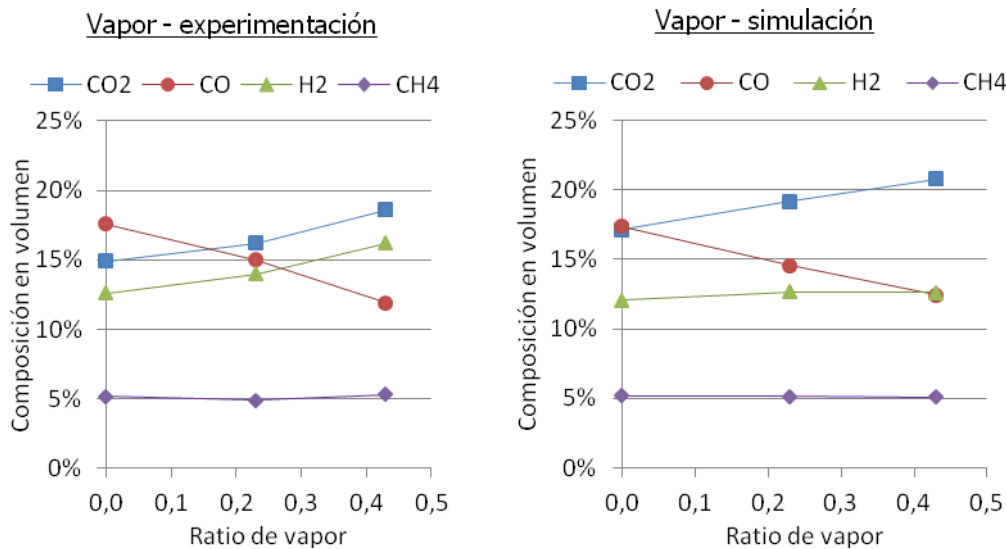


Figura 56. Influencia del ratio entre biomasa y vapor sobre la composición del gas registradas experimentalmente y por las simulaciones

Como se aprecia en la Figura 57, el modelo predice con notable precisión tanto el poder calorífico como la tasa de generación de gas producto, y captura su comportamiento con respecto al ratio de vapor. El incremento de la tasa de vapor trae consigo un aumento del porcentaje de hidrógeno pero disminuye la proporción de monóxido de carbono, de manera que el volumen final de gas permanece aproximadamente constante. Por su parte, el poder calorífico neto sufre cierta disminución a consecuencia del descenso de la proporción de CO. En cuanto a la generación de alquitrán, de nuevo se tiene un orden de magnitud similar pero con diferencias del orden del 50% en los casos de mínimo y el máximo alquitrán. Por otro lado, la simulación indica un aumento de la tasa de alquitrán cuando aumenta SB, debida al descenso de la temperatura de operación y la consecuente ralentización de los procesos de craqueo térmico. Este comportamiento no se advierte en los datos experimentales, que por su parte no muestran una tendencia clara con el ratio de biomasa.

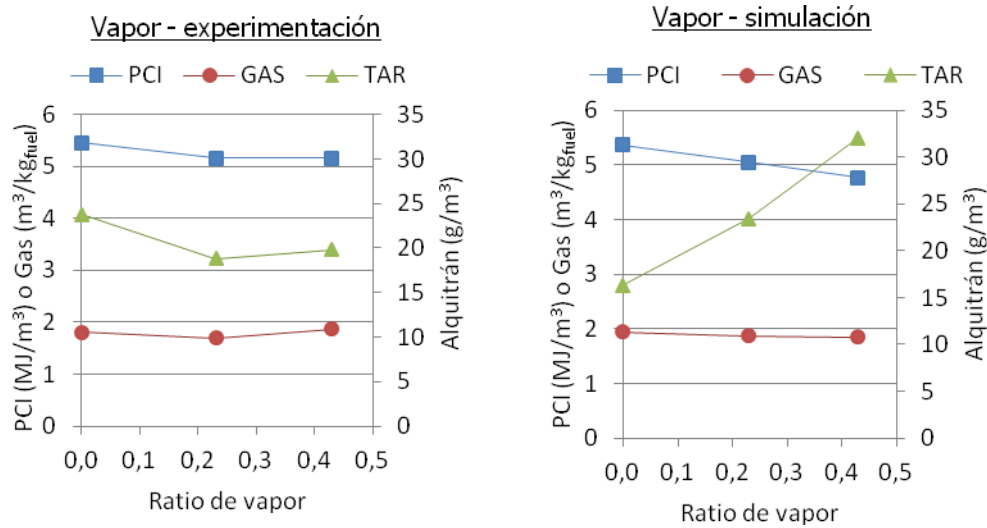


Figura 57. Influencia del ratio entre biomasa y vapor sobre el PCI, la tasa de gas y de alquitrán registrada experimentalmente y por las simulaciones

Si se analiza ahora la influencia de este parámetro sobre la eficiencia del proceso en la Figura 58 se infiere que, pese a cierta sobreestimación de la conversión de carbono (del orden de 10 puntos de media), el modelo permite predecir la eficiencia de gas frío con considerable precisión. Además, la simulación muestra una tendencia más clara de la influencia de ratio de equivalencia sobre el proceso en comparación con los datos experimentales.

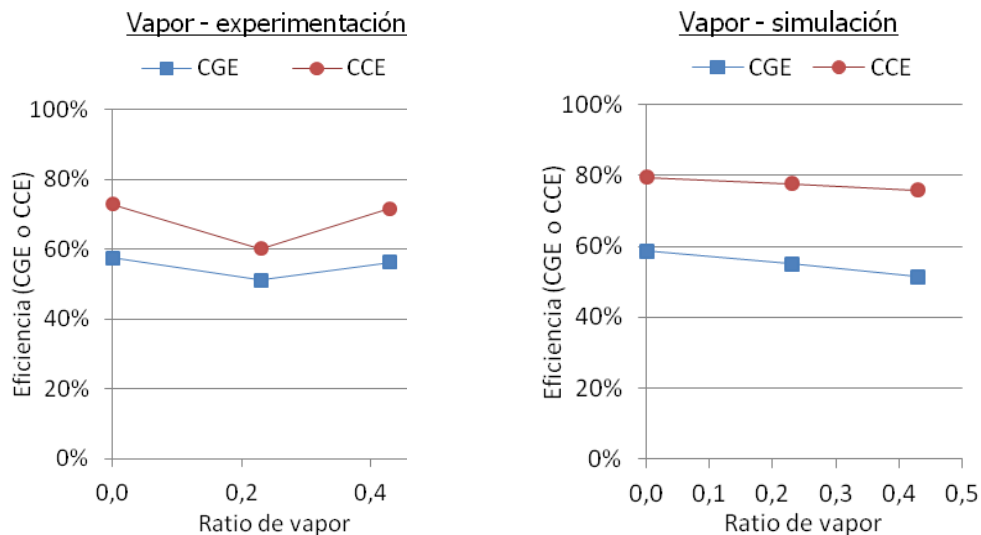


Figura 58. Influencia del ratio entre biomasa y vapor sobre la eficiencia de gas frío (CGE) y la eficiencia de conversión de carbono (CCE)

Como se ha visto en los datos de validación, el modelo es capaz de predecir con una precisión razonable los resultados más importantes del proceso para un amplio rango de casos, proporcionando una valiosa información acerca de la influencia de los parámetros más importantes para diversos tipos de instalaciones.

7 RESUMEN Y CONCLUSIONES SOBRE EL MODELO DE BIOMASA

En este capítulo se ha presentado la construcción y validación de un modelo semiempírico de gasificación de madera en lecho fluido, que servirá de base para desarrollar en los capítulos siguientes el de la gasificación de plástico y la combinación de ambos para simular la co-gasificación de ambos materiales. El desarrollo de cada uno de sus elementos principales se fundamenta en un análisis razonado de las alternativas de modelado existentes en bibliografía, en base a los principios establecidos de versatilidad, sencillez y validez.

El submodelo de simulación de la fluidodinámica del proceso asume la existencia de dos fases, emulsión y burbujas, que pueden intercambiar materia entre sí a través de procesos difusivos o mediante la generación de burbujas endógenas procedentes de las reacciones heterogéneas. En lugar de asumir una fracción de vacío uniforme en la fase de emulsión, se asume que ésta depende del perfil axial de las burbujas y de los balances de materia resultantes de las reacciones. El gas asciende idealmente sin mezcla en dirección axial entre ambas fases, y a su paso puede sufrir tanto reacciones homogéneas como heterogéneas. Los sólidos se encuentran exclusivamente en el lecho (se desprecia el arrastre de combustible), donde están perfectamente mezclados en la fase emulsión.

La devolatilización de las partículas de biomasa se supone instantánea, y la composición de los gases ligeros resultantes se asume fija y aproximadamente independiente de la temperatura. Tras un análisis de diversas propuestas de modelado existentes en la bibliografía, los valores de dicha composición se han extraído de publicaciones experimentales de pirólisis. Estos proporcionan los resultados más consistentes cuando se combinan con el resto de la simulación en cuanto a la composición del gas de pirólisis, la validación del proceso de gasificación y la composición de las especies de alquitrán primario y secundario.

Tras la consideración de diversas alternativas de representación de los alquitranes, la composición de estos se evalúa mediante balances elementales de materia: el primario tras la pirólisis inicial del combustible, y el secundario tras la reacción de craqueo térmico. La estequiometría de ésta se ha estimado en términos relativos a la composición del alquitrán primario, a partir de la combinación de diversos trabajos experimentales acerca de craqueo de alquitrán de biomasa. Tanto el proceso de craqueo como el resto de las reacciones químicas (de oxidación y reformado de las diversas especies consideradas) se evalúan en función de la temperatura y la concentración local de gases mediante expresiones cinéticas de Arrhenius. Por ello, el resultado final del gas de síntesis sólo puede evaluarse tras la simulación de todo el reactor, y depende de un elevado número de interacciones complejas.

El modelo de conversión del char adopta una forma sencilla, suponiendo conversión uniforme en la que las limitaciones al transporte de sustancias sólo se tienen en cuenta de forma global mediante un factor de efectividad que se asocia a la reactividad del combustible en ciertas condiciones. Ya que la emulsión se considera perfectamente mezclada, se considera que existe una conversión homogénea en todo el lecho, y la reacción en el lecho fluido se evalúa mediante expresiones clásicas de los reactores de mezcla perfecta.

La validación del modelo se ha realizado con respecto a dos publicaciones experimentales de gasificación de madera en lecho fluido con aire y con vapor. Los resultados muestran que el modelo es capaz de reproducir con un error aceptable el comportamiento del sistema bajo los diversos cambios en los parámetros de operación (temperatura, flujo de combustible, ratio de equivalencia y de vapor) dentro de los rangos de operación de diseño en términos de composición, calidad del gas, producción de residuos líquidos, poder calorífico y eficiencia global del proceso.

En suma, el modelo construido se considera válido para la simulación de la gasificación de madera con aire y vapor dentro de las condiciones estudiadas, y puede emplearse como base para desarrollar el modelo de gasificación de plástico y de co-gasificación.

8 REFERENCIAS del capítulo 3

- [1] Basu P, *Biomass gasification and Pyrolysis. Practical design*. Taylor & Francis Group (2006)
- [2] Ahrenfeldt J, Thomsen TP, *Biomass gasification cogeneration - A review of state of the art technology and near future perspectives*, Applied Thermal Engineering 50 (2013) 1407 - 1417
- [3] Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J, *The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals*, Progress in Energy and Combustion Science, 36 (2010) 103-129
- [4] Yan HM, Heidenreich C, Zhang DK, *Mathematical modelling of a bubbling fluidised-bed coal gasifier and the significance of 'net flow'*, Fuel 77 (1998) 1067-1079
- [5] Gómez-Barea A, Leckner B, *Modeling of biomass gasification in fluidized beds*, Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 444-509
- [6] Davidson JF, Harrison D, *Fluidized Particles*, New York: Cambridge Univ. Press; (1963)
- [7] Kunii D, Levenspiel O, *Fluidized Reactor Models. For Bubbling Beds of Fine, Intermediate, and Large Particles. For the Lean Phase: Freeboard and Fast Fluidization*, Industrial Engineering Chemistry Research, 29 (1990) 1226-1234
- [8] Kato K, Wen CY. *Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors*. Chemical Engineering Science 24 (1969) 1351-1369
- [9] Li XT, Grace JR, Lim CJ, Watkinson AP, Chen HP, Kim JR, *Biomass gasification in a circulating fluidized bed*, Biomass and Bioenergy 26 (2004) 171 - 193
- [10] Gungor A, Yildirim U, *Two dimensional numerical computation of a circulating fluidized bed biomass gasifier*, Computers and Chemical Engineering 48 (2013) 234- 250
- [11] Yang Wen-Ching (Ed.) *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*, Taylor & Francis Group LLC (2003)
- [12] De Souza-Santos ML, *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations*, CRC Press 2nd Ed. (2010)
- [13] George SE, Grace JR, *Entrainment of particles from aggregative fluidized beds*, American International Chemical Engineering Symposium Series 74 (1978) 67-74, 1978
- [14] Ergun S. *Fluid flow through packed columns*, Chemical Engineering Progress 48 (1952) 89-94
- [15] Wen CY, Yu YH, *A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity*, AIChE J 12 (1966) 610-2
- [16] Babu SP, Shah B, Talwakar A, *Fluidization correlations for coal gasification materials - minimum fluidization velocity and fluidization bed expansion ratio*, AIChE Symposium series, 176 (1978) 176-186
- [17] Corella J, Sanz A, *Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state*, Fuel Processing Technology 86 (2005) 1021- 1053
- [18] Chejne F, Hernandez JP, *Modelling and simulation of coal gasification processes in fluidised bed*, Fuel 81 (2002) 1687-1702
- [19] Sit SP, Grace JR, *Interphase mass transfer in an aggregative fluidized bed*, Chemical Engineering Science 33 (1978) 1115-1122
- [20] Kunii D, Levenspiel O, *Fluidization engineering*. Amsterdam: Elsevier (1991)
- [21] Radmanesh R, Chaouki J, Guy C, *Biomass Gasification in a Bubbling Fluidized Bed Reactor: Experiments and Modeling*, Environmental and Energy Engineering, 52 (2006) 4258-4272
- [22] Hoffmann AC, Janssen PBM, Prins J. *Particle segregation in fluidized binary mixtures*, Chemical Engineering Science 48 (1993) 1583-1592
- [23] Kocatulum B, Basesme EA, Levy EK, Kozangolu B, *Particle motion in the wake of a bubble in a gas-fluidized bed*, Proceedings of the Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Los Angeles; (1991) 40-50
- [24] Gómez-Barea A, Leckner B, *Estimation of gas composition and char conversion in a fluidized bed biomass gasifier*, Fuel 107 (2013) 419-431
- [25] Kaushal P, Abedi J, Mahinpey N, *A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor*, Fuel 89 (2010) 3650-3661

- [26] Kalina J, *Modelling of fluidized bed biomass gasification in the quasi-equilibrium regime for preliminary performance studies of energy conversion plants*, Chemical and Process Engineering 2011, 32 (2), 73-89
- [27] De Souza-Santos ML, *Comprehensive modelling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers*, Fuel 6 (1989) 1507-1521
- [28] Colaykan M, Levenspiel O. *Elutriation from fluidized beds*. Powder Technology, 38 (1984) 223-32
- [29] Johnsson F, Leckner B. *Vertical distribution of solids in a CFB-furnace*, International Conference on Fluidized Bed Combustion 13 (1995) 266-73
- [30] Aboulkas A, El Harfi K, El Bouadili A, *Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms*, Energy Conversion and Management 51 (2010) 1363-1369
- [31] Di Blasi C, *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*, Progress in Energy and Combustion Science 34 (2008) 47-90
- [32] Wurzenberger JC, Wallner S, Raupenstrauch H, *Thermal Conversion of Biomass: Comprehensive Reactor and Particle Modeling*, AIChE Journal 48 (2002) 2398-2411
- [33] Agarwal PK, Genetti WE, Lee YY, *Coupled drying and devolatilization of wet coal in fluidized beds*, Chemical Engineering Science. 41 (1986)
- [34] Hamel S, Krumm W, *Mathematical modelling and simulation of bubbling fluidised bed gasifiers*, Powder Technology 120 Ž2001. 105-112
- [35] Nilsson S, Gómez-Barea A, Fuentes-Cano D, Ollero P, *Gasification of biomass and waste in a staged fluidized bed gasifier: Modeling and comparison with one-stage units*, Fuel 97 (2012) 730-740
- [36] Di Blasi C, Branca C, *Kinetics of Primary Product Formation from Wood Pyrolysis*, Industrial Engineering Chemistry Research 2001, 40, 5547-5556
- [37] Grønli MG, *Mathematical Model for Wood Pyrolysis. Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions*, Energy & Fuels 14 (2000) 791-800
- [38] Bryden KM, Ragland K, Rutland C, *Modeling thermally thick pyrolysis of wood*, Biomass and Bioenergy 22 (2002) 41-53
- [39] Branca C, Albano A, Di Blasi C, *Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization*, Thermochemica Acta 429 (2005) 133-141
- [40] Couhert C, Commandre JM, Salvador S, *Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?*, Fuel 88 (2009) 408-417
- [41] Cozzani V, Nicoletta C, Petarca L, Rovatti M, Tognotti L, *A Fundamental Study on Conventional Pyrolysis of a Refuse-Derived Fuel*, Industrial Engineering Chemistry Research 34 (1995) 2006-2020
- [42] Ji P, Feng W, Chen B, *Production of ultrapure hydrogen from biomass gasification with air*, Chemical Engineering Science 64 (2009) 582-592
- [43] Nunn TR, Howard JB, Longwell JP, Peters WA, *Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 844-852
- [44] Di Blasi C, Branca C, *Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry*, Fuel 104 (2013) 847-860
- [45] Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho L, Gómez-Barea A, *Characterization and prediction of biomass pyrolysis products*, Progress in Energy and Combustion Science 37 (2011) 611-630
- [46] Jiang H, Morey RV, *A numerical model of a fluidized bed biomass gasifier*, Biomass and Bioenergy 3, (1992) 431-447
- [47] Gomez-Barea A, Nilsson S, Vidal F, Campoy M, *Devolatilization of wood and wastes in fluidized bed*, Fuel Processing Technology 91 (2010) 1624-1633
- [48] Miao Q, Zhu J, Barghi S, Wu C, Yin X, Zhou Z, *Modeling biomass gasification in circulating fluidized beds*, Renewable Energy 50 (2013) 655-661
- [49] Thunman H, Niklasson F, Johnsson F, Leckner B, *Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds*, Energy & Fuels 15 (2001) 1488-1497
- [50] Grieco EM, Baldi G, *Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields*, Waste Management 32 (2012) 833-839
- [51] Commandré JM, Lahmidi H, Salvador S, Dupassieux N, *Pyrolysis of wood at high temperature: The influence of experimental parameters on gaseous products*, Fuel Processing Technology 92 (2011) 837-844
- [52] Dufour A, Masson E, Girods P, Rogaume Y, Zoulalian A, *Evolution of Aromatic Tar Composition in Relation to Methane and Ethylene from Biomass Pyrolysis-Gasification*, Energy & Fuels 25 (2011) 4182-4189

- [53] Dupont C, Chen L, Cances J, Commandré JM, Cuocu A, Pierucci S, Ranzi E, *Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 85 (2009) 260–267
- [54] Li C, Suzuki K, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 594–604
- [55] Qin YH, Feng J, Li WY, *Formation of tar and its characterization during air–steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor*, Fuel 89 (2010) 1344–1347
- [56] Van den Aarsen FG, *Fluidized bed wood gasifier performance and modeling. PhD thesis*, University of Twente (NL) (1985)
- [57] Adams TN, *A simple fuel bed model for predicting particulate emissions from a wood-waste boiler*, Combustion and Flame 39 (1980) 225–239
- [58] Ragland KW, Aerts DJ, *Properties of Wood for Combustion Analysis*, Bioresource Technology 37 (1991) 161–168
- [59] Tinaut FV, Melgar A, Pérez JF, Horrillo A, *Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study*, Fuel Processing Technology 89 (2008) 1076–1089
- [60] Smoot LD, Smith P J, *Coal Combustion and Gasification*, Plenum Press: New York (1985.)
- [61] Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG, *Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar*, Fuel Process Technol 86 (2005) 707–30
- [62] Ross DP, Yan HM, Zhang DK, *Modelling of a laboratory-scale bubbling fluidised-bed gasifier with feeds of both char and propane*, Fuel 83 (2004) 1979–1990
- [63] Maki T, Miura K, *A Simulation Model for the Pyrolysis of Orimulsion*, Energy & Fuels 11 (1997) 819–824
- [64] Corella J, Caballero MA, Aznar MP, Brage C, *Two advanced models for the kinetics of the variation of the tar composition in its catalytic elimination in biomass gasification*, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3001–3011
- [65] Ranzi E, *Wide-range kinetic modeling study of oxidation and combustion of transportation fuels and surrogate mixtures*, Energy & Fuels 2006, 20, 1024–1032
- [66] Evans RJ, Milne TA, *Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals*, Energy & Fuels 1 (1987) 123–137
- [67] Grace JR. *Fluid beds as chemical reactors*. In: Geldart D, editor. *Gas fluidization technology*. Chichester: Wiley; (1986) 285–339.
- [68] Yoshida H, Jiyono F, Tajima H, Yamasaki A, Ogasawara K, Masuyama T, *Two-stage equilibrium model for a coal gasifier to predict the accurate carbon conversion in hydrogen production*, Fuel 87 (2008) 2186–2193
- [69] Babu BV, Chaurasia AS, *Modeling, simulation, and Estimation of Optimum Parameters in Pyrolysis of Biomass*, Energy Conversion and Management, 44 (2003) 2135–2158
- [70] Zainal ZA, Ali R, Lean CH, Seetharamu KN, *Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials*, Energy Conversion & Management 42 (2001) 1499–1515
- [71] Puig-Arnavat M, Bruno JC, Coronas A, *Review and analysis of biomass gasification models*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 2841–2851
- [72] Westbrook CK, Dryer FL. *Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion*, Progress in Energy and Combustion Science 10 (1984) 1–57
- [73] Dryer FL, Glassman I. *High-temperature oxidation of CO and CH₄*. Proceedings 14th International Symposium on Combustion (1973) 987–1003.
- [74] Howard JB, Williams GC, Fine DH, *Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases*, Proceedings 14th International Symposium on Combustion (1973) 975–86
- [75] Yetter RA, Dryer FL, Rabitz H, *Complications of one-step kinetics for moist CO oxidation*, Proceedings 21st International Symposium Combustion (1986) 749–60
- [76] Hannes JP. *Mathematical modeling of circulating fluidized bed combustion* PhD Thesis, RWTH Aachen, Germany; (1996)
- [77] Groppi G, Tronconi E, Forzatti P, Berg M, *Mathematical Modeling of Catalytic Combustors Fuelled by Gasified Biomasses*, Catalysis Today, 59 (2000)
- [78] Vilienskii TV, Hezmalian DM, *Dynamics of the Combustion of Pulverized Fuel (Dinamika Gorenia Prilevidnovo Tolpliva)*, Energia, Moscow, USSR (1978) 246
- [79] Kim YJ, Lee JM, Kim SD, *Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube*, Fuel 79 (2000) 69
- [80] Petersen I, Werther J. *Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed*. Chemical Engineering Process 44 (2005) 717–36
- [81] Di Blasi C, *Dynamic Behavior of Stratified Downdraft Gasifiers*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 2931
- [82] Jones WP, Lindstedt RP, *Global reaction schemes for hydrocarbon combustion*, Combustion and Flame 73 (1988) 233–49

- [83] Yoon H, Wei J, Denn MM. *A model for moving bed coal gasification reactors*, AIChE J 24 (1978) 885–903
- [84] Biba V, Macak J, Klose E, Malecha J, *Mathematical modeling for the gasification of coal under pressure*, Industrial Engineering Chemical Processing Design and Development, 17 (1978) 92-98
- [85] Callaghan CA, *Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: a microkinetic and graph theoretic approach*, PhD Thesis, Chemical Engineering Department, Worcester Polytechnic Institute (2006)
- [86] Qian F, Kong X, Cheng H, Du W, Zhong W, *Development of a kinetic model for industrial entrained flow coal gasifiers*, Ind Eng Chem Res, 52 (2013), pp. 1819–1828
- [87] Babu BV, Sheth PN, *Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor*, Energy Conversion and Management 47 (2006) 2602–2611
- [88] Tepper H, *Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen*, PhD Thesis (2005) Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- [89] Boroson ML, Howard JB, Longwell JP, Peters WA, *Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces*, Energy & Fuels 1989,3, 735-740
- [90] Morf P, Hasler P, Nussbaumer T, *Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips*, Fuel 81 (2002) 843-53
- [91] Milne TA, Evans RJ, Abatzoglou N, *Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion*, NREL/TP-570-25357 (1998)
- [92] Li C, Suzuki K, *Resources, properties and utilization of tar*, Resources, Conservation and Recycling 54 (2010) 905-915
- [93] Brage C, Yu Q, Chen G, Sjöström, *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal*, Biomass and Bioenergy 18 (2000) 87-91
- [94] Mastral JF, Berrueco C, Ceamanos J, *Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series*, Energy & Fuels 20 (2006) 1365-1371
- [95] Gao N, Li A, *Modeling and simulation of combined pyrolysis and reduction zone for a downdraft biomass gasifier*, Energy Conversion and Management 49 (2008) 3483–3490
- [96] Hannula I, Kurkela E, *A semi-empirical model for pressurised air-blown fluidised-bed gasification of biomass*, Bioresource Technology 101 (2010) 4608–4615
- [97] Sadaka SS, Ghaly AE, Sabbah MA, *Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I—model development*, Biomass and Bioenergy 22 (2002) 439 – 462
- [98] Corella J, Herguido J, Gonzalez-Saiz J. *Steam gasification of biomass in fluidized bed - effect of the type of feedstock*. In: Ferrero GL, Maniatis K, Buekens A, Bridgwater AV, editors. *Pyrolysis and gasification*. London: Elsevier Applied Science, (1989) 618–23.
- [99] Gerber S, Behrendt F, Oevermann M, *An Eulerian modeling approach of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor using char as bed material*, Fuel 89 (2010) 2903–2917
- [100] Gerun L, Paraschiv M., Vijeun R, Bellettre J, Tazerout M, Gøbel B, Henriksen U, *Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier*, Fuel 87 (2008) 1383–1393
- [101] Su Y, Luo Y, Chen Y, Wu W, Zhang Y, *Experimental and numerical investigation of tar destruction under partial oxidation environment*, Fuel Processing Technology 92 (2011) 1513–1524
- [102] Liden AG, Berruti F, Scott DS, *A kinetic model for production of liquids from the fast pyrolysis of biomass*, Chemical Engineering Communications 65 (1988) 207–221
- [103] Rath J, Staudinger G, *Cracking reactions of tar from spruce wood*, Fuel 80 (2001) 1379-1389
- [104] Rath J, Staudinger G, *Vapour phase cracking of tar from pyrolysis of birch wood*, Thermal Science 5 (2001) 83-94
- [105] Baumlin S, Broust F, Ferrer M, Meunier N, Marty E, Lede J, *The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours*, Chemical Engineering Science 60 (2005) 41 – 55
- [106] Virk PS, Chambers LE, Woebcke HN, American Chemical Society Advances in Chemical Ser. (1974) 131, 237
- [107] Yang Y, Yamauchi H, Nasserzadeh V, Swithenbank J, *Effects of fuel devolatilisation on the combustion of wood chips and incineration of simulated municipal solid wastes in a packed bed*, Fuel 82 (2003) 2205–2221
- [108] Jess A, *Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels*, Fuel 75 (1996) 144-1448
- [109] Corella J, Herguido JM, Toledo J, Gómez I, *Modelling fluidized bed gasifiers. Part II: gasification with steam in a bubbling fluidized bed*, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, vol. II, Sevilla, Spain, (2000)

- [110] Donghoon SCS, *The combustion of simulated waste particles in a fixed bed*, Combustion and Flame 121 (2000) 167–180
- [111] Rath J, Steiner G, Wolfinger MG, Staudinger G, *Tar cracking from fast pyrolysis of large beech wood particles*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 62 (2002) 83–92
- [112] Evans RJ, Milne TA, *Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 2. Applications*, Energy & Fuels 1 (1987) 311–319
- [113] Kopinke FD, Zimmermann G, Ondruschka B, *Tendencies of Aromatization in Steam Cracking of Hydrocarbons*, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2393–2397
- [114] Tian L, Wang J, Shen B, Liu J, *Building a Kinetic Model for Steam Cracking by the Method of Structure-Oriented Lumping*, Energy Fuels 24 (2010) 4380–4386
- [115] Dahlquist E, *Technologies for Converting Biomass to Useful Energy: Combustion, Gasification, Pyrolysis, Torrefaction and Fermentation* CRC Press (Sustainable Energy Developments) (2013)
- [116] Di Blasi C, *Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars*, Progress in Energy and Combustion Science 35 (2009) 121–140
- [117] Gómez-Barea A, Leckner B, Ollero P, *Methods to improve the performance of fluidized bed biomass gasifiers*, 2nd European Conference on polygeneration – 30th March - 1st April (2011) Tarragona, Spain
- [118] Gómez-Barea A, Leckner B, Santana D, Ollero P, *Gas–solid conversion in fluidised bed reactors*, Chemical Engineering Journal 141 (2008) 151–168
- [119] Umeki K, Roh S, Min T, Namioka T, Yoshikawa K, *A simple expression for the apparent reaction rate of large wood char gasification with steam*, Bioresource Technology 101 (2010) 4187–4192
- [120] Recari J, Berrueto C, Abelló S, Montané D, Farriol X, *Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars*, Bioresource Technology (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.080>
- [121] Guizani C, Escudero Sanz FJ, Salvador S, *The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H₂O and CO₂*, Fuel 108 (2013) 812–823
- [122] Wang Y, Kinoshita CM, *Kinetic model of biomass gasification*, Solar Energy 51 (1993) 19–25
- [123] Newstov DA, Zabaniotou A, *Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor*, Chemical Engineering Journal 143 (2008) 10–31
- [124] Kulasekaran S, Linjewile TM, Agarwal PK, Biggs MJ, *Combustion of a porous char particle in an incipiently fluidized bed*, Fuel 77 (1998) 1549–60
- [125] Di Blasi C, Buonanno F, Branca C, *Reactivities of some Biomass Chars in Air* Carbon 37 (1999) 1227
- [126] Kashiwagi T, Nambu H, *Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic sample*, Combustion & Flame 88 (1992) 345–368
- [127] Janse AMC, De Jonge HG, Prins W, Van Swaaij MP, *Combustion kinetics of char obtained by flash pyrolysis of pine wood*, Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (1998) 3909–3918
- [128] Adanez J, De Diego LF, Garcia-Labiano F, Abad A, Abadanes JC, *Determination of biomass char combustion reactivities for FBC applications by a combined method*, Industrial Engineering Chemical Research 40 (2001) 4317–23
- [129] Branca C, Di Blasi C, *Devolatilization and combustion kinetics of wood chars*, Energy & Fuels 17 (2003) 1609–15
- [130] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, Wall TF, *Biomass gasification kinetics: influence of pressure and char structure*, Combustion Science and Technology 177 (2005) 765–791
- [131] Biggs MJ, Agarwal PK, *The CO/CO₂ product ratio for a porous char particle within an incipiently fluidized bed: a numerical study*, Chemical Engineering Science 52 (1997) 941
- [132] Brewster BS, In: *Coal Science and Technology, Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use*, Smoot LD, Ed. Elsevier: New York (1993)
- [133] Barrio M, Hustad JE, *CO₂ gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics*. In: Bridgwater AV, editor. *Progress in thermochemical biomass conversion*. Oxford: Blackwell Science Ltd. (2001)
- [134] De Groot WF, Shafizadeh F, *Kinetics of Douglas fir and cottonwood chars by carbon dioxide*, Fuel 63 (1984) 210–216
- [135] Barrio M, Gobel B, Risnes H, Henriksen U, Hustad JE, Sorensen LH, *Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics*, In: Bridgwater AV, editor: *Progress in thermochemical biomass conversion* (2001) Oxford: Blackwell Science Ltd.
- [136] Mühlen HJ, Van Heek H, Jüngen KH, *Kinetic Studies of Steam Gasification of Char in the Presence of H₂, CO₂ and CO*, Fuel 64 (1985) 944
- [137] González-Saiz J, *Advances in biomass gasification in fluidized bed*, PhD thesis, University of Saragossa (1988) Department of Chemical Engineering

- [138] Campoy M, Gómez-Barea A, Vidal FB, Ollero P, *Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air*, Fuel Processing Technology 90 (2009) 677–685
- [139] Gomez Barea A, Campoy M, Ollero P, *Prediction of Gas Composition in Biomass Gasifiers*, International Congress of Energy and Environment Engineering and Management. Badajoz, España (2007)
- [140] Hawley MC, Boyd M, Anderson C, DeVera A, *Gasification of wood char and effects of intraparticle transport*, Fuel 62 (1983) 213–216
- [141] Kojima T, Assavadakorn P, Furusawa T, *Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed*, Fuel Processing Technology 36 (1993) 201–217

CAPÍTULO 4.

Modelo de gasificación de plástico

1. CONSIDERACIONES GENERALES	114
2. PIRÓLISIS DE PLÁSTICO	115
2.1. Vista general del proceso.....	115
2.2. Representación del proceso de pirólisis.....	116
2.2.1. Estrategias de representación disponibles	116
2.2.2. Planteamiento adoptado en el modelo	118
2.3. Estimación de la composición de los volátiles.....	120
2.3.1. Evaluación de la tasa de alquitrán y su grado de aromaticidad	120
2.3.2. Evaluación de la composición de los gases ligeros	122
2.4. Representación y modelado del alquitrán de plástico.....	124
2.5. Definición final del modelo de pirólisis de plásticos.....	125
3. REACCIÓN DE ESPECIES VOLÁTILES	126
3.1. Modelo de reacción de gases ligeros.....	126
3.2. Modelo de reacción de alquitranes.....	128
4. VALIDACIÓN DEL MODELO DE GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS	132
4.1. Vista general de los resultados.....	132
4.2. Predicción del efecto del ratio de equivalencia.....	134
4.3. Predicción del efecto del ratio de vapor.....	137
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES SOBRE EL MODELO DE PLÁSTICO	139
6. REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 4	140

CAPÍTULO 4.

Modelo de gasificación de plástico

1 CONSIDERACIONES GENERALES

Este capítulo tiene como objetivo definir un modelo completo de simulación de la gasificación de residuos de polietileno en lecho fluido. Este nuevo modelo se integrará más adelante con el de gasificación de biomasa presentado en el capítulo anterior, con el objeto de crear una única herramienta de evaluación de la gasificación y co-gasificación de residuos de madera y plástico. Los objetivos impuestos en el capítulo anterior de sencillez, versatilidad y validez siguen siendo válidos en el modelo de plástico; además, se incluye una condición de consistencia con el modelo de biomasa, con objeto de que la integración en el modelo de co-gasificación sea congruente y directa.

La revisión bibliográfica exhaustiva del estado del arte del modelado del proceso ha revelado sólo unos pocos modelos globales de gasificación de plástico, los cuales son o bien demasiado simplificados (modelos de equilibrio sin evaluación del alquitrán) o bien excesivamente detallados (con evaluación de cientos de reacciones entre especies radicalarias) y por lo tanto precisan una cantidad de datos que no son sencillos de obtener. Por ello, se ha preferido desarrollar una propuesta propia, combinando el conocimiento desarrollado para otros materiales, la experiencia propia adquirida a través de la experimentación descrita en el capítulo 2, así como una investigación bibliográfica extensa y rigurosa.

Naturalmente, la escasez de literatura científica disponible acerca de la gasificación de plásticos (el enfoque tradicional ha optado por su pirólisis) y las significativas diferencias que presentan con respecto a los materiales biomásicos ha hecho preciso adoptar algunas asunciones adicionales, que se examinarán aquí en detalle. En el capítulo 2 se han descrito algunas de las diferencias que las investigaciones experimentales revelan entre el comportamiento en gasificación de los materiales plásticos y los combustibles biomásicos. Entre ellas se cuentan las siguientes:

- tendencia del plástico a reblandecerse a baja temperatura (a partir de 120°C)
- la biomasa presenta cierta proporción de carbono fijo y de cenizas en su composición, mientras que las poliolefinas puras se descomponen sólo en fracción volátil
- las poliolefinas no contienen oxígeno en su composición elemental, mientras que en la biomasa puede alcanzar valores cercanos al 50% en peso,
- el poder calorífico de la biomasa es significativamente inferior al de las poliolefinas (del orden de la mitad)
- la madera devolatiliza a una temperatura algo inferior al polietileno, y lo hace en varias etapas, mientras que éste presenta una única fase de descomposición
- la producción de alquitranes es muy diferente, tanto en magnitud como en composición

Algunas de estas diferencias influyen significativamente en el resultado del proceso de gasificación, de manera que no es posible adoptar directamente el modelo desarrollado para la madera, sino que es preciso examinar la validez de cada uno de sus principios.

La estructura de la simulación, que se representa en la Figura 59, es análoga a la definida para el de biomasa. La mayoría de los submodelos de éste, descritos en el capítulo anterior, se adoptan directamente en el modelo de plásticos: el de evaluación de la fluidodinámica del lecho, los balances de materia y energía por volúmenes de control, así como el procesamiento de resultados. Por otro lado, la parte del submodelo de reacciones que se refiere a las especies químicas presentes en ambos modelos se emplea también aquí pero, como se verá, es preciso ampliarlo para tener en cuenta los procesos asociados a especies particulares del modelo de plásticos. En cuanto al modelo de pirólisis, aunque comparte los fundamentos definidos en el capítulo anterior, se ha definido una estrategia nueva apropiada para el proceso con el material polimérico.

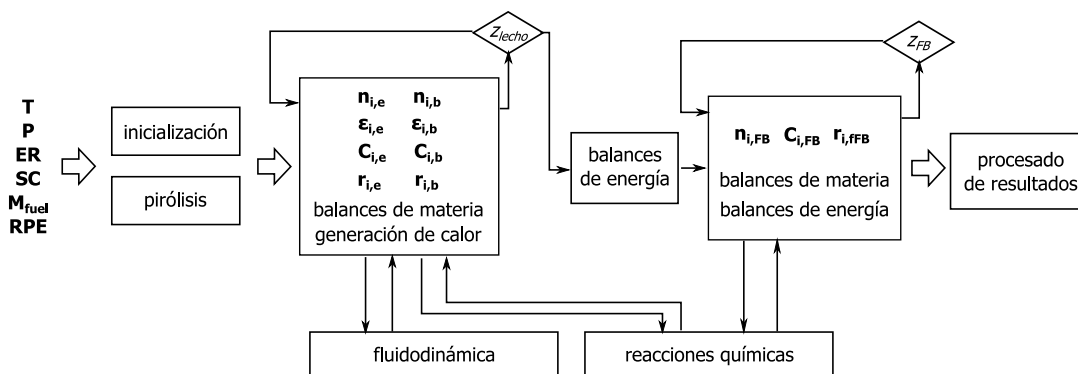


Figura 59. Diagrama de la estructura de simulación

Como se verá al final de este capítulo, el nuevo modelo de simulación es capaz de estimar con fidelidad los resultados de procesos de gasificación de diferente magnitud en distintas condiciones, así como sus tendencias con respecto a las variaciones de éstas.

2 PIRÓLISIS DE PLÁSTICO

2.1 Vista general del proceso

Como se ha visto en el análisis experimental de la pirólisis de polietileno recogido en el capítulo 2, el proceso de descomposición térmica del plástico da lugar a su conversión total en sustancias volátiles. Como este material no contiene humedad ni carbono fijo, la pirólisis se compone de una única etapa, que tiene lugar aproximadamente entre 400 y 450°C, como se ilustra en la curva experimental de la Figura 60.

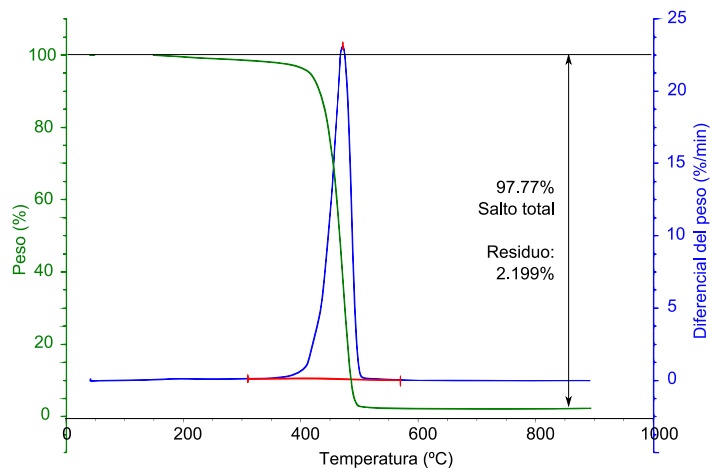


Figura 60. Curva experimental de la pirólisis de polietileno en balanza termogravimétrica

La pirólisis de las partículas de polímero tiene lugar a través de un proceso radicalario en el que predominan las reacciones de escisión aleatoria de la cadena, esto es, los enlaces de las largas cadenas alifáticas de polímero van rompiéndose al azar como producto de su excitación térmica, dando lugar a sustancias progresivamente más pequeñas [1].

Es conveniente tener en cuenta que no todas las rupturas de enlaces dan lugar a la evaporación de las moléculas resultantes, ya que esto depende del peso y las características de éstas [2]. Es decir, si al dividirse una cadena se genera un compuesto cuya longitud sigue siendo elevada, continuará en estado condensado hasta que futuras escisiones logren hacer compuestos que sean volátiles a las condiciones del entorno. Esto explica por qué el orden de reacción de la pirólisis de poliolefinas cambia con la conversión [2, 3].

En una atmósfera inerte, las moléculas resultantes pueden experimentar además un amplio conjunto de reacciones secundarias que involucran fenómenos de deshidrogenación, ciclación o aromatización, los cuales van transformando progresivamente la naturaleza del gas. La naturaleza aleatoria de gran parte del proceso de transformación hace que se genere un gran abanico de sustancias químicas, que pueden incluir desde hidrocarburos ligeros (metano, etano, etileno...) hasta largas cadenas alifáticas (tanto parafinas como olefinas) de decenas de carbonos, así como una diversidad de compuestos aromáticos (tolueno, xileno, benceno, naftaleno...) generados en procesos secundarios. De acuerdo con investigaciones como la de Mastral et al [1], las reacciones primarias predominan a bajas temperaturas y tiempos de residencia, mientras que conforme ambos aumentan, las reacciones secundarias ganan en importancia y se va incrementando la tasa de aromatización y, con ella, la proporción de residuos alquitranosos inertes.

2.2 Representación del proceso de pirólisis

2.2.1 Estrategias de representación disponibles

De acuerdo con la investigación realizada, existen dos estrategias principales para representar el procedimiento de pirólisis de poliolefinas. La primera, representada por modelos como los de Ranzi [4] y Mastral [5], realiza una definición exhaustiva del proceso de generación y recombinación de compuestos radicalarios, en el que toman parte cientos de reacciones y de compuestos químicos.

Si bien este tipo de modelos puede informar en detalle de la distribución final de los compuestos, sus características no encajan con el planteamiento que aquí se persigue. En primer lugar, precisan una gran cantidad de parámetros de entrada y de fenómenos que modelar en detalle, tales como [2]: la definición de todas las cinéticas de cada uno de los enlaces existentes; las características tanto físicas como químicas del enorme número de moléculas implicadas, incluyendo puntos de fusión y evaporación, fenómenos térmicos, etc; la definición del grado de ramificación y de saturación de cada una de las sustancias y su tendencia a evolucionar hacia grados diferentes; la definición estadística de los diferentes caminos de reacción que una molécula puede tomar aleatoriamente.

Por otro lado, además de que el detallado abanico de datos que resultan del modelo no encajaría bien con el modelo diseñado para la biomasa, no sería posible validar los resultados, ya que esta investigación no dispone de información tan detallada acerca de la composición resultante. Por todo lo expuesto, se descarta la adopción de modelos de esta naturaleza en este trabajo.

La segunda alternativa propone una representación simplificada del proceso; pese a la complejidad que entraña el proceso de descomposición, investigadores como Westerhout [2] o Conesa [6] han demostrado experimentalmente que es posible simplificar el modelado del proceso, ya que a órdenes de conversión elevados el proceso global encaja bien con pseudo-mecanismos sencillos gobernados por cinéticas de primer orden. Estos se basan en grupos de compuestos representativos que pueden interaccionar entre sí mediante reacciones expresadas con cinéticas sencillas. Típicamente, estos se distribuyen en función de su estado físico (gas, líquido, ceras sólidas), de su peso molecular (pesados, intermedios, ligeros), o de su carácter químico (aromático, char, ceras). En las Figuras de 61 a 65 se representan algunas propuestas presentadas por distintos autores que se enmarcan dentro de esta estrategia.

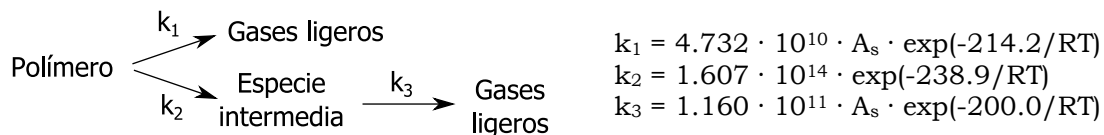


Figura 61. Modelo de pirólisis de polietileno de Conesa et al. [6] (A_s es área específica del combustible en $[m^2/kg]$, R es la constante universal de los gases en $[kJ/molK]$ y T es la temperatura en $[K]$)

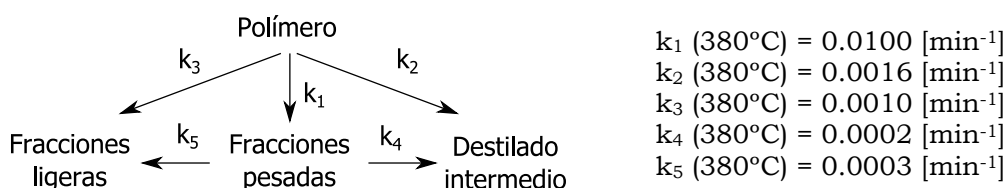


Figura 62. Modelo de pirólisis de polietileno de Ding et al. [7]

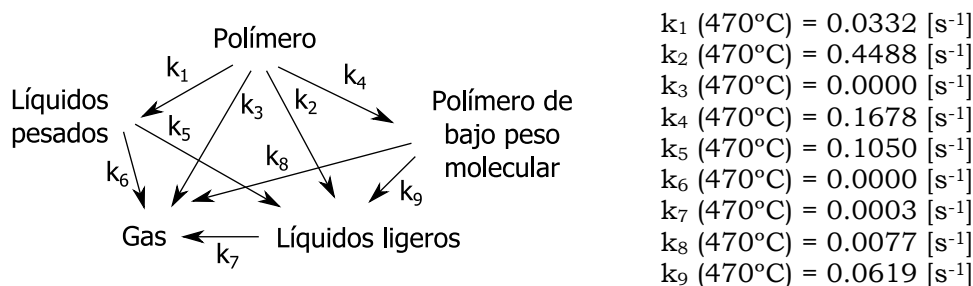


Figura 63. Modelo de pirólisis de polietileno de Costa et al. [8]

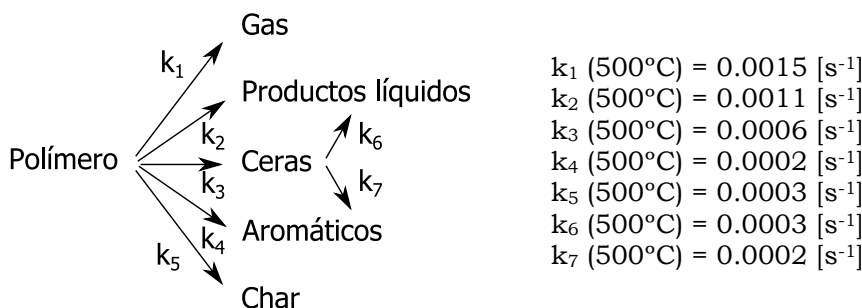


Figura 64. Modelo de pirólisis de polietileno de Al Salem et al. [9]

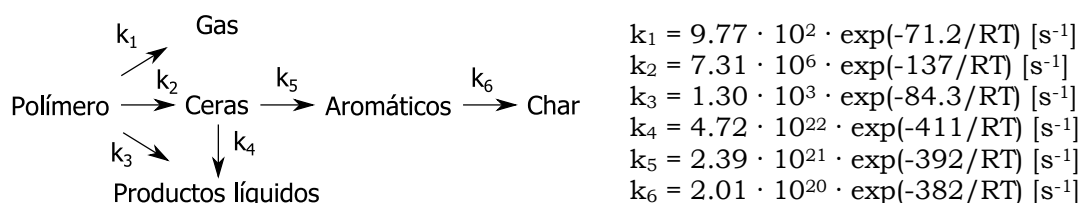


Figura 65. Modelo de pirólisis de polietileno de Elordi [10]

2.2.2 Planteamiento adoptado en el modelo

Los modelos representados arriba buscan estimar qué grupos de compuestos aparecen al final de la pirólisis en función del tiempo de residencia y las condiciones de reacción (a pesar de que algunos no proporcionan datos de los parámetros cinéticos en función de la temperatura). Sin embargo, ninguno informa acerca de la composición de cada uno de estos grupos y, como se ha visto en el capítulo anterior, esto es fundamental para construir un modelo de gasificación capaz de predecir las propiedades finales del gas de síntesis (tal como se ha planteado para el proceso con biomasa).

Por otro lado, la adopción de una estrategia análoga a la que se ha diseñado para el proceso con biomasa facilitaría mucho la definición y la integración de ambos modelos. Como se ha visto, ésta se compone de una pirólisis instantánea que da lugar a una serie de sustancias químicas cuya composición es preciso estimar, y un conjunto de reacciones químicas posteriores cuya ocurrencia y magnitud dependen de dicha composición inicial.

Para verificar que este esquema es válido también para la gasificación de residuos poliméricos, en primer lugar es preciso examinar que se puede aplicar la hipótesis de que los volátiles se liberan instantáneamente y, una vez comprobado esto, se analizará en el siguiente apartado la estrategia para estimar la composición inicial de los mismos.

En primer lugar, se propone comprobar si es posible asumir que la devolatilización del plástico se puede considerar instantánea, tal como se ha realizado en el modelo de biomasa. Como se discute en él, muchos modelos recurren a la comparación del tiempo característico de este proceso con el de la gasificación del char sólido (varios órdenes de magnitud mayor) para justificar la hipótesis de pirólisis instantánea. Sin embargo, ya que las poliolefinas se componen sólo de materia volátil, en este caso no tiene sentido considerar la gasificación heterogénea como referencia.

Por ello, en este caso se recurre a la estrategia de Radmanesh [11] de comparar el tiempo de pirólisis con el de mezclado del combustible en el lecho. De esta manera, si se demuestra que el tiempo que tardan las partículas en devolatilizarse es significativamente más rápido que el que tardan en alcanzar la mezcla (que se asume perfecta) en el lecho, será posible suponer que la pirólisis es aproximadamente instantánea.

En la Tabla 53 se muestran las estimaciones realizadas a los tiempos característicos asociados a la pirólisis del plástico ($\tau_{\text{pirólisis}}$) y de mezclado del lecho (τ_{mezcla}), que se han calculado de forma análoga a la descrita en el capítulo anterior en referencia al proceso con biomasa. En este caso, el tiempo de pirólisis se ha calculado en base a la cinética de devolatilización de polietileno obtenida experimentalmente por Conesa et al [12], mientras que τ_{mezcla} se ha evaluado como en el modelo de biomasa, en base a la definición de Radmanesh et al [13]. Los datos muestran que el tiempo de mezclado de los sólidos en el lecho es un orden de magnitud mayor que la devolatilización a temperatura moderada y dos órdenes en caso de alta temperatura. Por lo tanto, se

puede concluir que también la pirólisis sucede más deprisa que el mezclado de los materiales en el lecho, por lo que se puede asumir que el proceso es instantáneo.

Tabla 53. Tiempos característicos (s) asociados a la descomposición del plástico

	T^a (°C):	700	850	REF.
$\tau_{\text{pirólisis}} = 1/k_{\text{pirólisis}}$		0.56	0.02	[12]
$\tau_{\text{mezcla}} = 1/K_{\text{fases}} = (2 \cdot \epsilon_{\text{mf}} \cdot d_b)/0.081$		4.21	5.40	[13]

Por otro lado, el desarrollo del modelo de devolatilización requiere proporcionar una estimación inicial de la distribución de las sustancias volátiles que se liberan en la pirólisis primaria. Para ello y tal como se realizó en el modelo de biomasa, en primer lugar se ha llevado a cabo una búsqueda bibliográfica para tratar de identificar estrategias existentes. Sin embargo, no se ha identificado ninguna, por lo que se plantea adoptar la estrategia empleada en el modelo de pirólisis de biomasa, que consiste en asumir una distribución inicial prefijada, extraída a partir de datos empíricos procedentes de bibliografía sobre experimentos de pirólisis.

Con el objeto de evaluar si el comportamiento de la pirólisis de polímeros es comparable al de la biomasa y así determinar si es adecuado comprobar la misma estrategia para estimar sus volátiles, se ha comparado la composición de éstos en función de la temperatura. En primer lugar, se examina el comportamiento del alquitrán con respecto a la temperatura; la Figura 66 representa la evolución del tar de madera [14] y de polietileno de alta densidad [15] obtenido en sendos estudios experimentales de pirólisis en lecho fluido.

En ella se advierte cómo la producción de alquitranes disminuye progresivamente con la temperatura en el caso de la madera, mientras que el plástico presenta un acusado mínimo de producción de tar cerca de 800°C. Como se verá más adelante, este fenómeno se reproduce en experimentos de otros investigadores como Conesa et al. [12], Hernández et al. [16] o Mastellone et al [17]. Su origen se encuentra en la tendencia a la polimerización de las especies condensables conforme aumenta la severidad de las condiciones, lo que favorece la generación de hidrocarburos poliaromáticos desde especies más ligeras como el etileno [15,18].

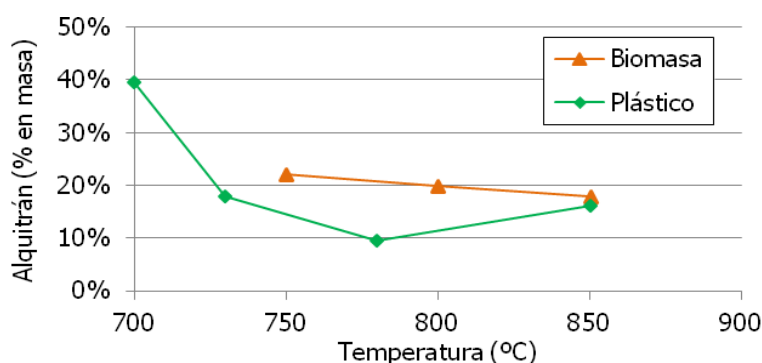


Figura 66. Evolución experimental de la tasa másica de alquitrán de pirólisis de madera [14] y de polietileno [15] con respecto a la temperatura

Por su parte, la influencia de la temperatura es aún más acusada en la composición de los gases ligeros tal como se puede apreciar en Figuras 67 y 68, que muestran la distribución de gases de pirólisis resultante de los experimentos con madera [14] y polietileno de alta densidad [15]. Mientras que la composición de la biomasa sufre sólo ligeros cambios entre 750 y 850°C, el rango de interés en esta investigación. Por lo tanto, en el modelo de gasificación de plástico no resulta aconsejable adoptar datos independientes de la temperatura (tal como se ha hecho en el de biomasa), sino que es preciso introducir mecanismos que la reflejen.

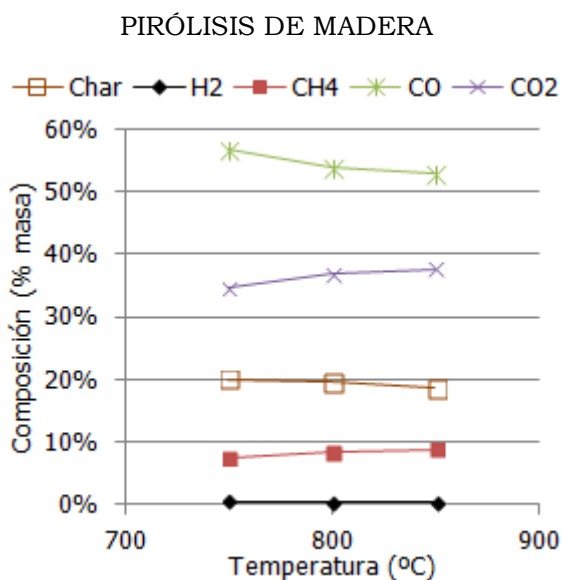


Figura 67. Evolución con respecto a la temperatura del gas de pirólisis en lecho fluido de biomasa [14] (composición másica)

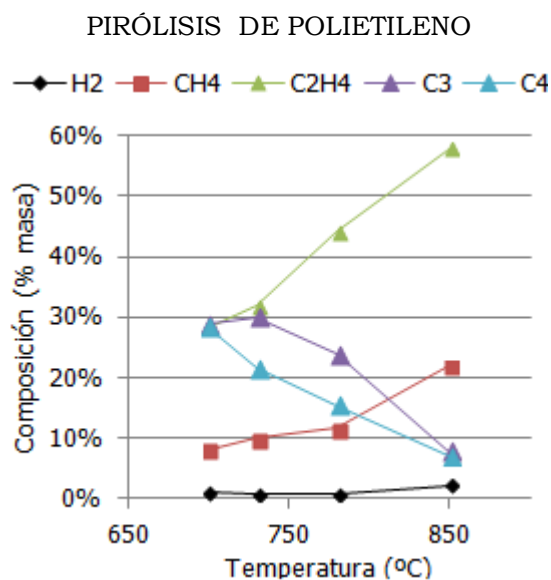


Figura 68. Evolución con respecto a la temperatura del gas de pirólisis en lecho fluido de polietileno [15] (composición másica)

Cabe mencionar también la notable diferencia que existe entre las distribuciones de los productos de pirólisis, lo que, como ya se ha discutido en el capítulo 2 de esta tesis, influirá sobre el resultado final de la gasificación. Mientras que la descomposición de la madera da lugar a una gran proporción de óxidos de carbono (cerca del 75% en volumen y el 90% en peso), la de la poliolefina sólo contiene compuestos no oxigenados, ya que carece de oxígeno en su composición elemental. Por su parte, los hidrocarburos que se generan tras la degradación del plástico presentan distintos tamaños, y muestran una marcada evolución hacia las especies más ligeras conforme aumenta la temperatura.

A la vista del análisis realizado, se ha resuelto desarrollar correlaciones que estimen la producción de cada una de los productos de la pirólisis del polietileno en función de la temperatura, lo cual se lleva a cabo a continuación.

2.3 Estimación de la composición de los volátiles

Para obtener correlaciones de estimación de los productos de pirólisis, se precisan datos obtenidos en un lecho fluido con el mismo combustible en condiciones similares a las que se consideran en esta investigación, y que permitan reflejar la respuesta del combustible a la temperatura. La investigación bibliográfica ha permitido identificar un conjunto limitado de publicaciones experimentales que reúnan las condiciones señaladas en las que, como se verá, se observa una gran dispersión entre los datos proporcionados. Las publicaciones experimentales empleadas en este estudio son las de Mastral et al [15], Conesa et al [12], Mastellone et al [17] y Martínez et al [19].

2.3.1 Evaluación de la tasa de alquitrán y su grado de aromaticidad

Con objeto de procurar que los resultados sean comparables en la medida de lo posible, se ha adoptado la misma definición en todos los casos para el gas (compuesto por hidrógeno e hidrocarburos de hasta cuatro carbonos) y el alquitrán (la diferencia entre el polímero inicial y el gas detectado). Sin embargo, pueden seguir existiendo diferencias entre las tasas mostradas para distintos tipos de experimentos, que

pueden aparecer de diferencias en la tasa de conversión del plástico (si ésta no es completa, la fracción de polímero no convertido se asociará a la de los alquitranes generados), en la extensión de la producción de alquitranes secundarios (que depende a su vez de diversos parámetros), así como de las diferencias existentes en el proceso de limpieza y análisis de los gases generados.

En primer lugar, la Figura 69 muestra la tasa másica de alquitrán generada en función de la temperatura en cada campaña experimental. En ella se observan las diferencias entre experimentos; la mayor proporción de alquitrán se da en los experimentos de Martínez et al, lo cual se debe probablemente a una baja tasa de conversión resultante de tiempos de residencia mucho más breves que en el resto de los casos. En cuanto al resto de las series experimentales, en todas ellas se advierte un mínimo en la tasa de alquitrán, situado en torno a 700°C en los datos de Mastellone y cerca de 800°C para Mastral y Conesa. De acuerdo con estos autores, este mínimo se debe a la competencia entre la destrucción de alquitrán primario, que se favorece con la temperatura, y la generación de alquitrán secundario por polimerización y condensación, las cuales comienzan a ser importantes a temperaturas más elevadas.

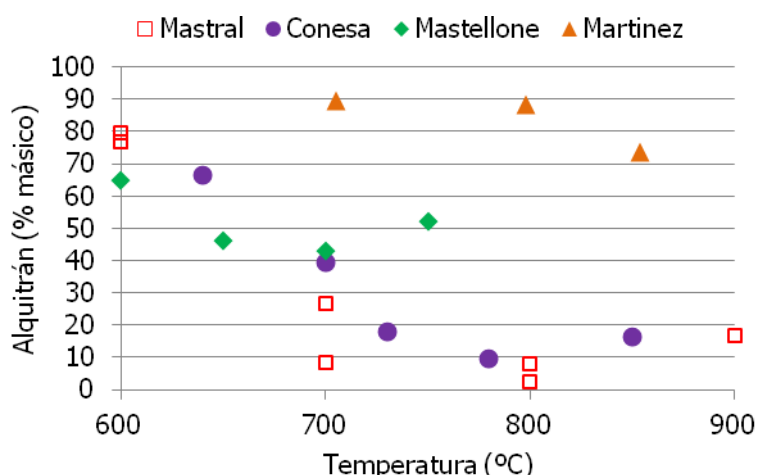


Figura 69. Tasa de alquitrán generado en la pirólisis de polietileno en función de la temperatura, de acuerdo con las investigaciones de Mastral [15], Conesa [12], Mastellone [17] y Martínez [19]

La evolución de las especies alquitranes en el interior del reactor da lugar a un incremento progresivo de la tasa de aromatización. La extensión de ésta depende fundamentalmente de dos factores: el tiempo de residencia y la temperatura. Las Figuras 70 y 71 muestran los resultados experimentales de la pirólisis de polietileno en una serie de reactores de caída libre [20], los cuales permiten controlar el tiempo de residencia; aunque los resultados no son directamente asimilables a los de un lecho fluido, sí permiten extraer conclusiones cualitativas acerca de la influencia de este parámetro, y su relación con la temperatura.

A temperatura moderada, la tasa de aromatización permanece prácticamente nula para todo el rango de tiempos de residencia. Sin embargo, a 800°C existe un incremento prácticamente proporcional de la aromatización a tiempos de residencia hasta 8 s. A 1000°C existe una alta tasa de aromáticos para todo el rango de tiempos, varios órdenes de magnitud superiores al resto de los datos. En todo caso, como se ha dicho, esta transformación del carácter de los alquitranes no trae consigo una destrucción proporcional de su cantidad. Como se ve en la Figura 71, la proporción de alquitranes en los productos finales varía muy poco con el tiempo de residencia, en especial a la temperatura más elevada.

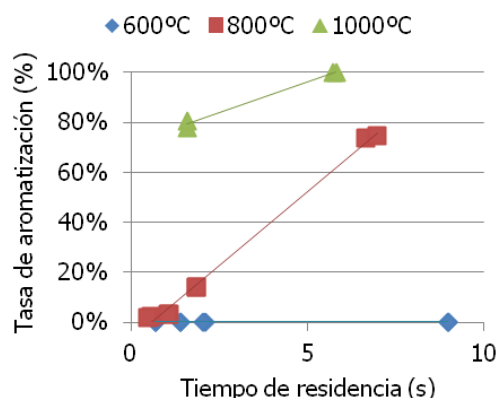


Figura 70. Influencia del tiempo de residencia sobre la tasa másica de aromáticos en el alquitrán en una serie de reactores de caída libre [20]

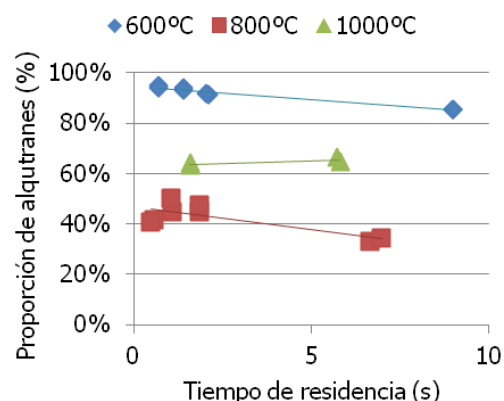


Figura 71. Influencia del tiempo de residencia sobre la tasa másica de alquitrán en una serie de reactores de caída libre [20]

A la luz de los resultados, se concluye que el modelo de pirólisis de polietileno precisa tener en cuenta la tasa de aromatización de los productos alquitrán en función de la temperatura, para lo cual se ha desarrollado una correlación sencilla en función de un conjunto de los resultados experimentales que se muestran en la Figura 72, y que proceden del trabajo de Mastral et al en lecho fluido [15]. Los resultados reflejan un grado de aromatización que varía desde un valor casi nulo por debajo de 650°C hasta cerca del 80% a 850°C.

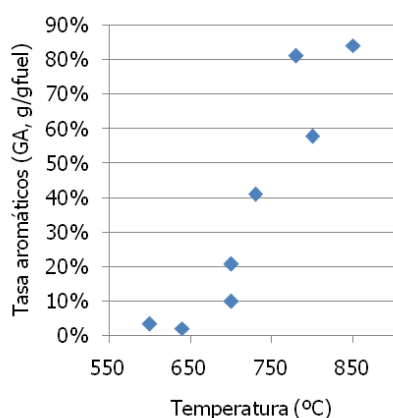


Figura 72. Influencia de la temperatura sobre la tasa másica de aromáticos en el alquitrán [15] para un reactor de lecho fluido

Por su parte, de los datos que se representan en la Figura 69 se ha extraído una nueva correlación en función de la temperatura para evaluar la tasa final de alquitrán [17]. Ambas correlaciones se muestran en la Tabla 54. En cuanto a la composición de los alquitrán generados, se discutirá en detalle en la siguiente

sección, ya que primero es preciso definir la distribución de los gases ligeros generados en la pirólisis primaria.

Tabla 54. Correlaciones en función de la temperatura para estimar la proporción de tar [17] y su tasa de aromáticos [15] en la pirólisis de polietileno del lecho fluido

$Y_{TAR}(T)$ [g/g _{PE}]	$= -6.22 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 1.44 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1.11 \cdot 10^{-1} \cdot T + 28.5$
$X_{GA}(T)$ [% masa]	$= 6.1991 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 5.2287 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.87037$

2.3.2 Evaluación de la composición de los gases ligeros

Las reacciones secundarias no sólo influyen sobre la tasa y carácter de los alquitrán sino que, naturalmente, traen consigo cambios en la composición del gas con respecto a la producción primaria. Para evaluar el carácter de estos, se examinan a continuación resultados de pirólisis de plásticos aportados por distintos autores en condiciones similares a las que aquí se consideran, esto es, degradación de polietileno en lecho fluido burbujeante y atmósfera inerte, entre 600 y 900°C. La Figura 73 ilustra la proporción de los principales compuestos ligeros de la fase gas en los trabajos experimentales de los grupos de Conesa [12], Mastellone [17], Mastral [15] y

Martínez [19]. La comparación arroja órdenes de magnitud similares para el metano y el etileno, mientras que existen diferencias significativas en los datos de hidrógeno y de los hidrocarburos intermedios.

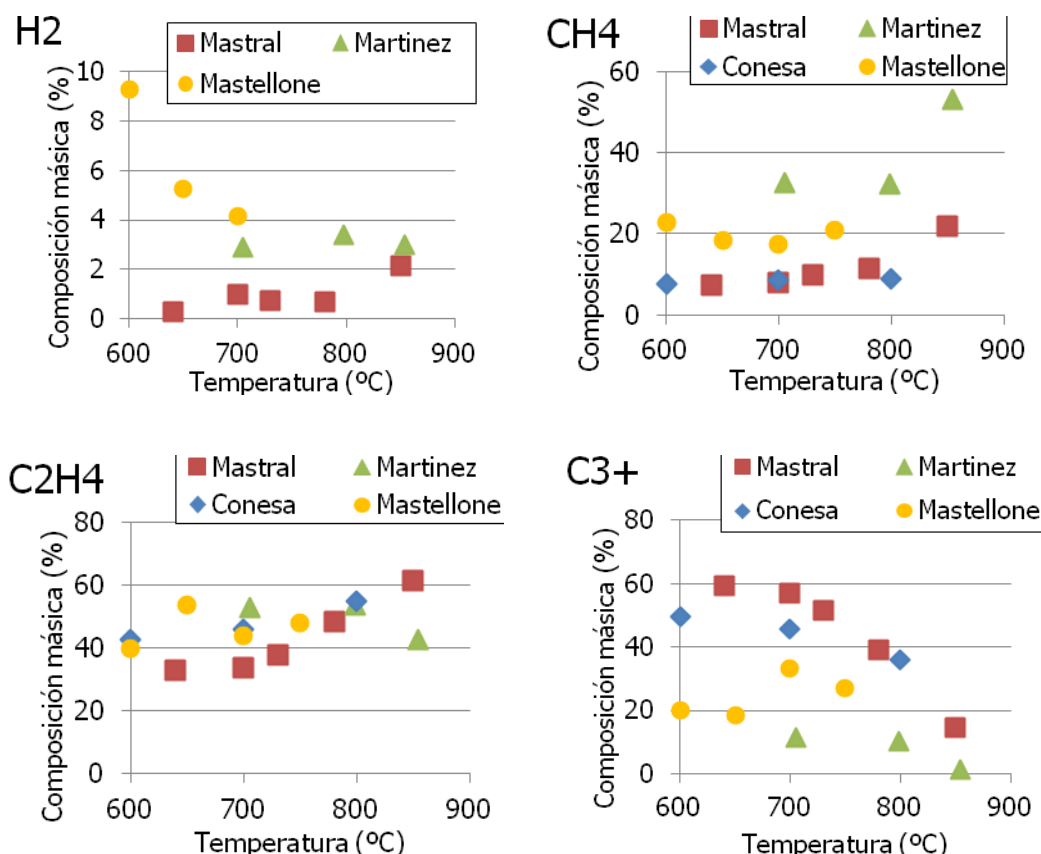


Figura 73. Datos empíricos de producción de tres especies gaseosas en la pirólisis de polietileno en lecho fluido de Conesa et al. [12], Mastellone et al [17], Mastral et al. [15] y Martínez et al [19]

Ante estas diferencias, es preciso recordar que, como se ha visto arriba, el proceso de pirólisis es muy dependiente de la conversión, de modo que los resultados pueden diferir significativamente si se refieren a grados de transformación diversos. Por ejemplo, ya se ha visto en la Figura 69 que los experimentos de Martínez et al presentan un grado de conversión muy bajo (tasas de alquitrán por encima del 80%), lo que podría explicar las diferencias en los resultados con las otras series.

El análisis de los datos de un experimento en particular puede orientar acerca de las respuestas cualitativas del proceso en función de la temperatura (tal como el incremento de los hidrocarburos ligeros a expensas de los más pesados) o incluso informar de tendencias de comportamiento de un material bajo un sistema experimental particular. Sin embargo, resulta difícil combinar todos los datos para extraer correlaciones globales a raíz de ellas. Por lo tanto, se ha optado por extraer correlaciones del conjunto de datos que mejor encaje con el modelo global de simulación de gasificación.

De acuerdo con la propuesta de plantear una pirólisis primaria tras la que los productos puedan evolucionar de acuerdo con un conjunto de reacciones, tiene sentido escoger un conjunto de datos obtenidos a bajas tasas de conversión, como los de Martínez et al [19]. Estos datos fueron obtenidos en el seno de la misma investigación experimental que incluye los experimentos de gasificación realizados en CIRCE y recogidos en el capítulo 2 de esta tesis, y han revelado dar los mejores resultados en la estimación de la composición del alquitrán resultante, así como en el proceso de validación del modelo.

La Tabla 55 muestra las correlaciones finalmente adoptadas a partir de ellos, definiendo cuatro gases ligeros en la composición del gas primario: hidrógeno, metano, etileno (como representante de las especies de dos carbonos) y buteno (como representante de las especies de tres o más carbonos). Se han escogido olefinas para designar a los hidrocarburos ligeros, de acuerdo a la evidencia experimental de que la pirólisis de plásticos en lecho fluido a alta temperatura favorece generación de alquenos sobre sus alcanos correspondientes.

Tabla 55. Correlaciones calculadas en la pirólisis a escala de laboratorio para estimar la composición del gas de polietileno en función de la temperatura del lecho fluido [12,15]

<i>Correlación con respecto a la temperatura (°C)</i>	
$X_{H_2}(T) [g/g_{gas}]$	$= -8.6478 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1.3572 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.49816$
$X_{CH_4}(T) [g/g_{gas}]$	$= 2.4997 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3.7594 \cdot 10^{-2} \cdot T + 14.406$
$X_{C_2H_4}(T) [g/g_{gas}]$	$= -1.4122 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2.1329 \cdot 10^{-2} \cdot T - 7.4892$
$X_{C_4H_8}(T) [g/g_{gas}]$	$= -9.7835 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1.4567 \cdot 10^{-2} \cdot T - 5.2915$

2.4 Representación y modelado del alquitrán de plástico

Para completar la definición de los productos de la pirólisis primaria del polietileno, es necesario describir la composición química del alquitrán generado.

Como ya se ha visto, el alquitrán que se genera en el proceso no contiene un único compuesto, sino que se compone de una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, cuya proporción depende de la severidad de las condiciones de operación. En la primera fracción dominan los alquenos sobre los alcanos, tal como se desprende de los análisis químicos realizados por Berrueco et al [18], Conesa et al [12] y Simon et al [20] a los productos de la pirólisis en lecho fluido entre 600 y 900°C. En cuanto a los aromáticos, sus componentes principales son benceno, tolueno, xileno y naftaleno; la presencia de este último se incrementa con la temperatura, tal como corresponde al carácter de alquitrán secundario que ya se le ha asignado en el modelado del proceso con biomasa.

En la literatura científica no se han identificado modelos de pirólisis de polímeros análogos al que aquí se desea plantear, de modo que ha sido preciso realizar una definición propia de la composición del alquitrán, basada en las evidencias experimentales que se acaban de exponer. El procedimiento diseñado se representa en la Figura 74, y se basa en la definición de un alquitrán primario formado por dos compuestos representativos, con objeto de reflejar su doble naturaleza alifática y aromática.

Mientras que la composición inicial del combustible se evalúa de acuerdo a su análisis elemental, el modelo de pirólisis descrito en la sección anterior define la distribución de gases, la tasa de alquitrán total y el ratio de aromáticos. A partir estas dos últimos, es posible determinar las tasas de alquitrán primario alifático y aromático. Para representar la molécula del primero, se escoge un alqueno de cadena intermedia, el deceno ($C_{10}H_{20}$), cuyo punto de ebullición está en 172°C. Por su parte, la composición de las especies aromáticas primarias (C_6H_x), se realiza en la última fase del modelo combinando en un balance elemental de materia los datos de composición del combustible y de los gases ligeros, así como las tasas de los dos tipos de alquitránes.

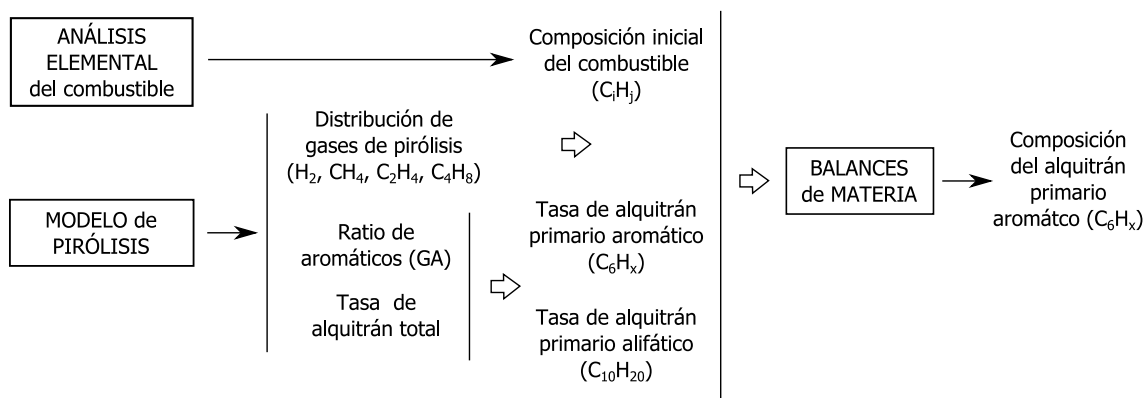


Figura 74. Procedimiento de estimación de la composición del alquitrán a partir de los modelos de pirólisis

2.5 Definición final del modelo de pirólisis de plásticos

Tras todos los análisis realizados, queda definido por completo el modelo de pirólisis primaria de polietileno, cuyo procedimiento de cálculo se esquematiza en la Figura 75:

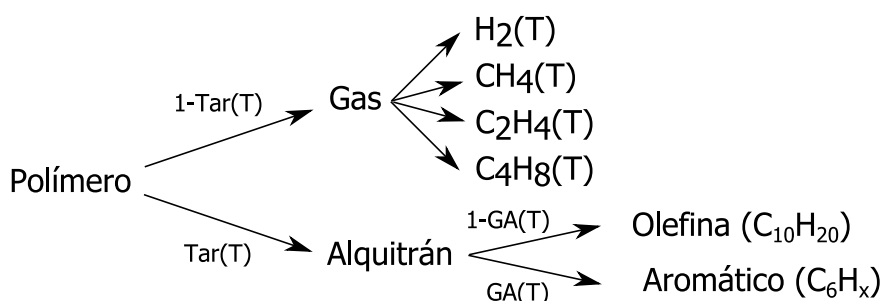


Figura 75. Diagrama del modelo definido para la pirólisis primaria de polietileno

Las principales características del modelo diseñado son las siguientes:

- La pirólisis primaria se considera instantánea, y da lugar a gas primario y alquitrán en una fracción que depende de la temperatura a través de la correlación empírica que se muestra en la Tabla 54
- El gas primario se compone de hidrógeno (H_2), metano (CH_4), etileno (C_2H_4) y buteno (C_4H_8) en una proporción que depende de la temperatura a través de las correlaciones experimentales que se recogen en la Tabla 55
- El alquitrán primario se compone de dos tipos de especies, cada una de ellas representada por un único compuesto: el deceno ($C_{10}H_{20}$) representará a los hidrocarburos alifáticos, y una especie aromática de fórmula genérica (C_6H_x), cuya composición molecular se determinará mediante balances elementales de materia al proceso de pirólisis
- La proporción entre sustancias aromáticas y alifáticas existente en el alquitrán primario viene dada por el grado de aromatización, que se define en función de la temperatura mediante la correlación incluida en la Tabla 54
- Ambas especies de alquitranes pueden sufrir reacciones de oxidación, de reformado y de craqueo o pirólisis secundaria, que se definirán en detalle en el siguiente apartado.

3 REACCIÓN DE LAS ESPECIES VOLÁTILES

Los productos de pirólisis, generados en el lecho a la altura de la alimentación, se mezclan desde el primer momento con el gas intersticial de la emulsión del lecho, y comienzan su interacción con el resto de las especies presentes. De esta manera, la composición de la mezcla de gases va evolucionando en su ascenso por el reactor, de modo que las transformaciones químicas que atraviesa en el camino determinarán las propiedades finales del gas de síntesis. Por ello, como se ha visto, resulta fundamental definir con detalle la red de reacciones químicas de cada una de los compuestos principales considerados en el modelo.

Las Tablas 56 y 57 resumen respectivamente las especies químicas que se consideran dentro del modelo de gasificación de polímeros y las reacciones que éstas pueden experimentar. Como se ha dicho, las reacciones que son comunes con el modelo de biomasa descrito en el capítulo anterior se evalúan igual que en éste, mientras que para las especies y procesos nuevos (que se detallarán a lo largo de este apartado) se han incorporado nuevas expresiones.

Tabla 56. Especies químicas volátiles consideradas en el modelo

GASES PERMANENTES		HIDROCARBUROS	
Hidrógeno	H ₂	Buteno	C ₄ H ₈
Metano	CH ₄	Tar primario alifático (deceno)	C ₁₀ H ₂₀
Etileno	C ₂ H ₄	Tar primario aromático no oxigenado	C ₆ H _x
Monóxido de carbono	CO	Tar secundario (aromático pesado)	C ₁₀ H _m
Dióxido de carbono	CO ₂		
Vapor de agua	H ₂ O		
Oxígeno	O ₂		
Nitrógeno	N ₂		

Tabla 57. Reacciones químicas consideradas en el modelo

OXIDACIÓN con O ₂	REFORMADO con H ₂ O	CONVERSIÓN de TAR
Oxidación de H ₂	Reformado de CH ₄	Craqueo de C ₄ H ₈
Oxidación de CH ₄	Reformado de C ₂ H ₄	Craqueo de C ₁₀ H ₂₀
Oxidación de C ₂ H ₄	Intercambio agua-gas	Craqueo de C ₆ H _x
Oxidación de CO		Generación de C ₂ H ₄
Oxidación de C ₁₀ H ₂₀		Aromatización de C ₂ H ₄
Oxidación de C ₆ H _x		
Oxidación de C ₁₀ H _m		

3.1 Modelo de reacción de gases ligeros

Las especies químicas ligeras que se definen en el modelo de gasificación de polímeros son las mismas que las contempladas en el modelo de biomasa, por lo que las reacciones de oxidación y reformado asociadas a ellas (recogidas en las Tablas 58 y

59) se definen de la misma manera. Toda la información acerca de la selección de cada parámetro y características particulares asociadas a estas reacciones puede consultarse en la sección 4.2 del capítulo 3.

Tabla 58. Reacciones de oxidación para gases ligeros [kmol/m³s]

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
1.	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$10^{11} \cdot \exp(-10000/T) \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]$	[23]
2.	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.58 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-24343/T) \cdot [\text{CH}_4]^{0.7} \cdot [\text{O}_2]^{0.8}$	[24]
3.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.58 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-24343/T) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^{0.7} \cdot [\text{O}_2]^{0.8}$	[24]
4.	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$10^{10} \cdot \exp(-126/RT) \cdot [\text{CO}]^{0.5} \cdot [\text{O}_2]^{0.5} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{0.5}$	[25]

Tabla 59. Reacciones de reformado para gases ligeros [kmol/m³s]

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
5.	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$f_{\text{ref}} \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-15000/T) \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$	[26]
6.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$f_{\text{ref}} \cdot 3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-15000/T) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$	[26]
7.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$k_{\text{directa}} = 2.78 \cdot 10^3 \cdot \exp(-12.6/RT)$	[27]
		$K_{\text{WGS}} = 0.0265 \cdot \exp(3968/T)$	[28]

En estas tablas no están incluidos los procesos químicos del buteno, a pesar de que en el proceso de pirólisis se ha incluido dentro de los productos ligeros de pirólisis, como representante de los hidrocarburos de cadena mediana (especies de 3 a 5 carbonos, no condensables). La razón es que en el modelo de simulación éste se considera parte de la fracción de alquitranes y no del gas de síntesis, por los motivos que se exponen a continuación.

Por un lado, ninguno de los estudios experimentales de gasificación de plásticos [29-32] tiene en cuenta esta fracción desagregada de otras especies, de modo que no es posible validar la estimación de su producción. Sin embargo, en dichos estudios los hidrocarburos ligeros se asignan a la fracción de alquitrán, por lo que es preciso tenerlos en cuenta como tales en el proceso de validación, para corroborar la validez de las predicciones obtenidas.

Además, pese a que los hidrocarburos de este rango se dan en pequeñas cantidades, su elevado poder calorífico influye considerablemente sobre los resultados globales del proceso en cuanto a calidad del gas resultante y eficiencia global del proceso. Ya que el buteno contemplado en el modelo engloba en realidad, como se ha dicho, a varios tipos de hidrocarburos, sus procesos químicos no están modelados en tanto detalle como el resto de las sustancias ligeras, de modo que los márgenes de desviación al estimar su producción podrían ser de orden de magnitud similar a ésta.

Por todo ello, se prefiere adoptar la estrategia conservadora de contabilizarlo como un alquitrán. Esto no quiere decir que no contribuya al poder calorífico en términos globales, ya que sufre procesos de oxidación y craqueo que generan especies ligeras (monóxido de carbono, hidrógeno, metano y etileno). Sin embargo, el buteno que esté presente a la salida del reactor se asignará a la fracción de alquitranes, junto con el resto de hidrocarburos presentes (C_6H_x , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, C_{10}H_m).

3.2 Modelo de reacción de alquitranes

Como se ha discutido en secciones anteriores, se consideran como alquitranes; dos olefinas, una que representa a las de cadena corta (buteno, C_4H_8) y otra a las de cadena intermedia (deceno, $C_{10}H_{20}$), y una especie aromática, definida aquí con una composición genérica C_6H_x , cuya definición depende de los balances de materia realizados en el submodelo de pirólisis. Como se ha discutido anteriormente, estas especies son de naturaleza muy diferente a los alquitranes de biomasa, lo que hace necesario definir nuevos esquemas de reacción para cada una de ellas.

En primer lugar, se definen las reacciones de oxidación parcial, que se muestran en la Tabla 60. Se ha considerado que las dos olefinas presentarían comportamiento de oxidación muy similar y se ha adoptado la cinética desarrollada experimentalmente por Westbrook [33] para la oxidación de hidrocarburos alifáticos. Por su parte, las reacciones de combustión de las especies aromáticas primaria (reacción 11) y secundaria (reacción 12) se han definido según la propuesta del modelo de Su [34], que recoge la cinética de combustión de volátiles de Shaw et al [35] y Bryden et al [36].

Tabla 60. Reacciones de oxidación de las olefinas corta y larga y de la especie aromática del alquitrán [kmol/m³s]

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
8.	$C_4H_8 + 9/2O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2O$	$6.04 \cdot 10^9 \cdot \exp(-15000/T) \cdot [C_4H_8]^{0.25} \cdot [O_2]^{1.5}$	[33][67]
9.	$C_{10}H_{20} + 7O_2 \rightarrow 10CO + 4H_2O$	$6.04 \cdot 10^9 \cdot \exp(-15000/T) \cdot [C_{10}H_{20}]^{0.25} \cdot [O_2]^{1.5}$	[33]
11.	$C_6H_x + 9/2O_2 \rightarrow 6CO + x/2H_2O$	$3,8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-5545/RT) \cdot [C_6H_x] \cdot O_2$	[35]
12.	$C_{10}H_m + (10+m/2)O_2 \rightarrow 10CO + (m/2)H_2O$	$9,2 \cdot 10^6 \cdot T \cdot \exp(-9650/RT) \cdot [C_{10}H_m]^{0.5} \cdot O_2$	[36]

Ya que las especies alifáticas no sufren reformado húmedo directo bajo las condiciones consideradas [37], no se considerarán estas reacciones para dichas sustancias. En cambio y como se ha discutido previamente, para reflejar el comportamiento real de las especies en la degradación térmica del plástico, se considera importante incluir procesos de aromatización progresiva. Para ello, se han incluido las reacciones recogidas en la Tabla 61; esta incluye en la reacción 15 el proceso de Seifzadeh [38] para la generación de benceno (que aquí se asimila a la fracción aromática ligera C_6H_x) a partir de etileno y buteno, y las propuestas del modelo de pirólisis de Maki et al. [39] para la aromatización de la olefina larga a naftaleno (reacciones 16 y 17).

Adicionalmente y con objeto de reflejar la generación de etileno por deshidrogenación de parafinas observado por algunos autores [18,22], se incluye la reacción propuesta de Seifzadeh [38] de transformación de metano en etileno.

Tabla 61. Reacciones de aromatización del etileno y la olefina de cadena larga, y de deshidrogenación de parafinas de cadena corta

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
15.	$C_2H_4 + C_4H_8 \rightarrow C_6H_x + 3H_2$	$8.35 \cdot 10^6 \cdot \exp(-144/RT) \cdot [C_2H_4]^2$	[38]
16.	$C_{10}H_{20} \rightarrow C_{10}H_8 + 6H_2$	$6.5 \cdot 10^5 \cdot \exp(-111/RT) \cdot [C_{10}H_{20}]$	[39]
17.	$C_{10}H_{20} \rightarrow 5/4C_{10}H_8 + 15/4CH_4$	$6.5 \cdot 10^5 \cdot \exp(-111/RT) \cdot [C_{10}H_{20}]$	[39]
18.	$CH_4 \rightarrow 1/2C_2H_4 + H_2$	$5.88 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-215/RT) \cdot [CH_4]$	[38]

Por último, resulta necesario incluir las reacciones de craqueo térmico de las olefinas (buteno y deceno) y las especies aromáticas (primaria y secundaria). La Tabla 62 muestra las velocidades de reacción escogidas para cada especie: para el craqueo del buteno (reacción 19) se ha tomado la propuesta de Maki [39], mientras que para la degradación del alquitrán primario (reacciones 20 y 22) se ha adoptado la cinética hallada por Cozzani [40] para un alquitrán de polietileno en lecho fluido.

Tabla 62. Reacciones de craqueo térmico de las especies alquitranosas

#	ESTEQUIOMETRÍA	VELOCIDAD DE REACCIÓN [kmol/m ³ s]	REF
19.	$C_4H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4 + C$	$410 \cdot \exp(-80/RT) \cdot [C_4H_8]$	[39]
20.	$C_{10}H_{20} \rightarrow \zeta_{H_2,r20} H_2 + \zeta_{CH_4,r20} CH_4 + \zeta_{C_2H_4,r20} C_2H_4 + \zeta_{C_4H_8,r20} C_4H_8 + \zeta_{C,r20} C$	$9.8 \cdot 10^6 \cdot \exp(-137/RT) \cdot [C_{10}H_{20}]$	[40]
22.	$C_6H_x \rightarrow \zeta_{H_2,r21} H_2 + \zeta_{CH_4,r21} CH_4 + \zeta_{C_2H_4,r21} C_2H_4 + \zeta_{C_4H_8,r21} C_4H_8 + e_a C + \zeta_{C_{10}H_m,r21} C_{10}H_m$	$9.8 \cdot 10^6 \cdot \exp(-137/RT) \cdot [C_6H_x]$	[40]

En cuanto a la estequiometría de la reacción 22, no ha sido posible identificar en la bibliografía modelos de descomposición de tar de plástico que incluyan estimaciones de la distribución de gases ligeros. Por ello, en esta investigación se ha optado por recopilar datos experimentales de craqueo de diversos hidrocarburos (de naturaleza alifática y de mezclas aromáticas) para obtener estimaciones de coeficientes apropiados para cada especie. A continuación se describe el procedimiento y los resultados obtenidos de este proceso de definición, que finalmente permite definir la estequiometría de las reacciones de craqueo de las dos especies de alquitranes intermedios.

En primer lugar, se examina el craqueo de la fracción aromática del alquitrán, cuya presencia se va incrementando con la temperatura. Como en el caso del tar de biomasa, la dificultad principal de este análisis reside en que la naturaleza de la sustancia no está bien definida (en parte porque se trata de una mezcla de diversas especies), pero además en este caso no se dispone de investigaciones experimentales que informen sobre el resultado de la descomposición de este alquitrán.

Al igual que en la pirólisis, el resultado del craqueo de plásticos puede verse influido significativamente por la temperatura, de manera que resulta conveniente determinar la respuesta de los coeficientes estequiométricos a las variaciones de temperatura.

Ante la ausencia de datos disponibles acerca del comportamiento del alquitrán de plástico, se ha resuelto basar las estimaciones de la generación de especies en función de la temperatura con datos de pirólisis del polímero en condiciones de operación relativamente severas. Esto se fundamenta en la suposición de que, ya que en estas condiciones la presencia de alquitranes aromáticos es mayoritaria, las variaciones en la generación de gases provendrá fundamentalmente del craqueo de estas especies. Aunque esta suposición no tiene en cuenta la influencia de la pirólisis primaria sobre dichas variaciones, se adopta como primera aproximación ante la ausencia de datos experimentales más ajustados a las condiciones que aquí se tratan.

De acuerdo a esta suposición, se han tomado los datos experimentales de la pirólisis de polietileno en lecho fluido de Mastral et al [15], y se han extraído las correlaciones experimentales que se muestran en la Tabla 63.

Tabla 63. Correlaciones para la estimación de los coeficientes molares de la pirólisis de alquitrán de polímero (calculados de los datos de [15])

<i>Correlación con respecto a la temperatura (°C)</i>	
H_2 [mol/mol _{tar}]	$2.2026 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2.4618 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.69926$
CH_4 [mol/mol _{tar}]	$1.2420 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 7.6467 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.8767 \cdot 10^{-2}$
C_2 [mol/mol _{tar}]	$-5.8223 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1.0376 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4.1722$
$> C_3$ [mol/mol _{tar}]	$-1.1223 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.6541 \cdot 10^{-2} \cdot T - 5.9019$

Estas permiten calcular los coeficientes molares de los resultados del craqueo en función de la temperatura, reflejando los perfiles que se muestran en la Figura 76. Además de estas especies, el craqueo da lugar a un alquitrán secundario, que se supone una mezcla de alquitranes pesados de naturaleza poco reactiva y cierta proporción de *soot* o residuo carbonoso. La tasa de generación y la composición de esta sustancia se deducen por medio de balances molares a la molécula de alquitrán aromático primario. En el rango de temperaturas analizado, estos coeficientes dan lugar a tasas másicas de alquitrán secundario entre 88 y 75% (con respecto al alquitrán primario reaccionado), ratios C/H entre 1.5 y 2.5 y entalpías de reacción endotérmicas en torno a los 70 kJ/kg.

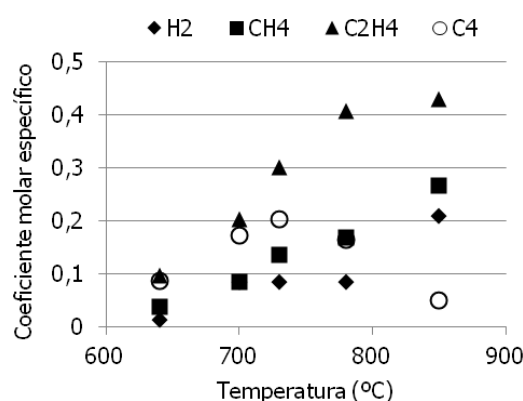


Figura 76. Gases resultantes de la pirólisis de polietileno en lecho fluido

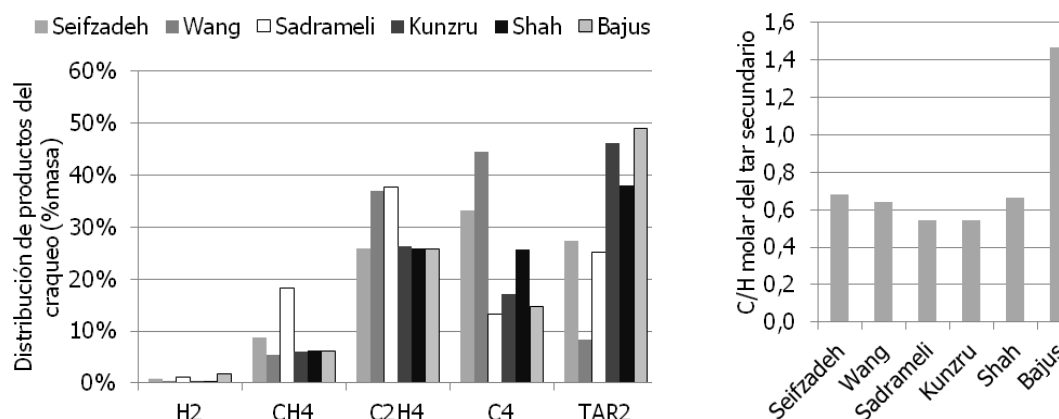


Figura 77. Resultados del craqueo de algunos hidrocarburos [38, 42-46] en términos de distribución másica de productos en la gráfica de la izquierda y de ratio molar C/H en el alquitrán residual a la derecha

A continuación se analiza el resultado de la descomposición de la fracción alifática de los alquitranes (reacción 20). Para ello, se han extraído datos de publicaciones sobre la descomposición de mezclas de sustancias alifáticas, principalmente parafinas y olefinas entre 5 y 8 carbonos.

La Figura 77 muestra algunas de las composiciones del gas resultante de la degradación térmica de naftas de la síntesis Fischer-Tropsch (entre cinco y seis carbonos) en los experimentos de Seifzadeh (700°C) [38], Wang (700°C) [42] y

Sadrameli (850°C) [43], así como de parafinas puras (entre siete y nueve carbonos) en los experimentos de Bajus [44], Kunzru [45] y Shah [46]. Como se ve en la gráfica, aunque existen algunas desviaciones para ciertos compuestos entre casos (asociadas a la diversidad entre los sistemas experimentales), la distribución másica de los productos es comparable. De acuerdo con las evidencias experimentales [38], existe cierta producción de coque (o *soot*), que en este caso se ha asumido cercana a un 5% en masa. Como se ve en la gráfica derecha de la Figura 77, casi todas las series de datos dan lugar a ratios molares C/H en torno a 0.6, lo que refleja la tendencia a la deshidrogenación de los hidrocarburos.

Tabla 64. Coeficientes estequiométricos molares extraídos de publicaciones experimentales de craqueo de hidrocarburos alifáticos (parafinas y naftas)

	Combustible	ζ_{H_2}	ζ_{CH_4}	$\zeta_{C_2H_4}$	ζ_{C_3+}
Seifzadeh [38]	naftas	0.50	0.76	1.29	0.83
Wang [42]	naftas	0.22	0.48	1.85	1.11
Kunzru [46]	nonano	0.35	0.53	1.32	0.43
Shah [45]	nonano	0.25	0.55	1.29	0.64
Bajus [44]	heptano	1.17	0.53	1.29	0.37
PROMEDIO	-	0.50	0.57	1.41	0,68

El examen de los resultados experimentales obtenidos en la pirólisis de sustancias alifáticas ha permitido seleccionar un conjunto de coeficientes molares para determinar una distribución orientativa de los productos gaseosos. Estos coeficientes, cuyo cálculo se indica en la Tabla 65, se han definido como en el caso del alquitrán de biomasa en términos relativos con respecto al contenido molar en carbono (z) e hidrógeno (x) de la molécula de tar alifático C_zH_x . Se han adoptado coeficientes constantes bajo la consideración de que las temperaturas elevadas dan lugar a proporciones más significativas de aromáticos, cuyo craqueo sí refleja la influencia de la temperatura. Además, se ha asumido una generación de coque proporcional a la generación de metano, y una tasa de alquitrán secundario que se determina mediante balances molares al proceso.

Tabla 65. Relaciones para la evaluación de los coeficientes estequiométricos molares de la reacción de craqueo con respecto a la composición del alquitrán primario alifático definido como C_zH_x

Componentes base	Componentes secundarios	Cierre de balances
$\zeta_{H_2} = x/40$	$\zeta_{C_2H_4} = 3 \cdot \zeta_{CH_4}$	$\zeta_{C_{10Hm}} = (z - \zeta_{CH_4} - 2 \cdot \zeta_{C_2H_4} - \zeta_C)/10$
$\zeta_{CH_4} = z/20$	$\zeta_C = \zeta_{CH_4}$	

Los resultados obtenidos al aplicar estas relaciones a la molécula que representa al tar primario alifático en este modelo ($C_{10}H_{20}$) se muestran en la Tabla 66. La generación de alquitrán corresponde a una tasa másica algo inferior al 40%, mientras que su composición tiene un ratio C/H cerca del 0.6. Además, la entalpía global de reacción es endotérmica, de 135 kJ/mol.

Tabla 66. Coeficientes estequiométricos obtenidos mediante los coeficientes de la Tabla 65 para la molécula de tar alifático primario definida en el modelo ($C_{10}H_{20}$)

Tar primario	ζ_{H_2}	ζ_{CH_4}	$\zeta_{C_2H_4}$	$\zeta_{C_4H_8}$	ζ_C	$\zeta_{C_{10Hm}}$
$C_{10}H_{20}$	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.4

Con el desarrollo completo del submodelo de reacción de alquitranes, queda completamente definido el modelo de simulación de la gasificación de plásticos. Para evaluar su validez, en el siguiente apartado se comparan sus resultados con datos de experimentación.

4 VALIDACIÓN DEL MODELO DE GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS

La validación del modelo de gasificación de plásticos se ha llevado a cabo mediante un procedimiento análogo al descrito para la biomasa. En este caso, se han incluido en el proceso los resultados experimentales propios obtenidos para la gasificación de polietileno de baja densidad a escala de laboratorio que ya se muestran y discuten en el capítulo 2 de esta tesis (denotados con el código “L”); junto a ellos, se han adoptado los datos publicados por Arena et al [47] acerca de de gasificación de polietileno de alta densidad con aire (código “A”), y con mezclas de aire y vapor (código “V”), en planta a escala piloto. Las Tablas 67, 68 y 69 resumen respectivamente las características de las instalaciones, el combustible empleado y las condiciones de los experimentos realizados en cada caso.

Tabla 67. Publicaciones experimentales empleadas para la validación del modelo

CÓDIGO	Combustible	M _{fuel} (kg/h)	D _{lecho} (m)	D _{freeb} (m)	H _{lecho} (m)	H _{freeb} (m)	H _{feed} (m)	Ref.
L	LDPE	1.2	8	12	0.25	1.2	0.03	[47]
A, V	HDPE	30	38.1	38.1	-	5	-	[48]

Tabla 68. Características del combustible empleado en cada publicación

CÓDIGO	AI [%, base húmeda]				PCI [MJ/kg]	AE [%, base seca]		
	Hum	Vol	CF	Cen		C	H	O
L	0	99.7	0	0	39.0	0.85	0.15	0.0
A	0	100	0	0	42.9	0.84	0.16	0.0
V	0	100	0	0	42.9	0.84	0.16	0.0

Tabla 69. Rangos de condiciones de los experimentos empleados en la validación del modelo de plástico

	L1	L2	L3	A1	A2	A3	V1	V2	V3
M _{fuel} [kg/h]	1.2	0.9	0.8	31.0	27.9	20.0	27.9	20.8	21.4
T [°C]	705	715	725	845	867	898	867	850	853
ER [kmol/kmol]	0.25	0.30	0.35	0.20	0.22	0.31	0.22	0.22	0.22
SB [kg/kg]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.56

4.1 Vista general de los resultados

El análisis general de los resultados obtenidos de la simulación permite realizar una evaluación preliminar del modelo de gasificación de plásticos. Ya que no existen en la bibliografía modelos simplificados para el proceso de estas características, no es posible comparar con otros; sin embargo, los errores obtenidos son comparables a los

del modelo de biomasa, que a su vez se corresponden con los de otros modelos similares de bibliografía. Después del análisis general de errores, se conducirá un examen más profundo acerca de la respuesta del sistema ante las variables de operación principales.

Tabla 70. Datos experimentales (e) y de simulación (s) de la composición del gas seco (en % volumétrico) en la gasificación de plástico

	L1	L2	L3	A1	A2	A3	V1	V2	V3
H₂ (e)	2,97%	2,71%	2,59%	9,10%	9,50%	8,10%	9,50%	7,80%	7,70%
H₂ (s)	4,23%	4,55%	4,47%	7,31%	6,55%	5,01%	6,55%	7,83%	8,24%
CH₄ (e)	9,77%	6,99%	6,55%	10,40%	9,10%	7,10%	9,10%	8,70%	8,10%
CH₄ (s)	9,98%	7,41%	5,60%	10,45%	10,90%	9,37%	10,90%	9,53%	9,63%
C₂H₄ (e)	-	-	-	4,50%	4,70%	4,20%	4,70%	2,90%	5,10%
C₂H₄ (s)	-	-	-	4,41%	3,20%	1,08%	3,20%	3,79%	3,65%
CO (e)	6,46%	6,13%	5,59%	2,80%	2,40%	2,20%	2,40%	5,00%	3,70%
CO (s)	6,79%	6,52%	6,64%	4,57%	4,85%	4,35%	4,85%	4,33%	3,88%
CO₂ (e)	8,18%	8,82%	9,03%	9,10%	9,60%	10,40%	9,60%	8,70%	8,90%
CO₂ (s)	7,90%	8,85%	9,27%	8,70%	9,37%	10,90%	9,37%	9,68%	10,10%

En primer lugar se analiza la estimación de distribución de especies en el gas producto, que se muestra en la Tabla 70 con datos de porcentaje volumétrico de gas seco obtenidos en los experimentos (e) y las simulaciones (s) para los distintos casos de estudio. La representación de estos datos puede consultarse en la gráfica izquierda de la Figura 78, que permite comparar visualmente la bondad de las estimaciones. Como se puede observar, existe cierta dispersión en las mismas, aunque en términos generales se identifica el orden de magnitud de las especies. Las desviaciones son más elevadas que en el modelo de biomasa, y oscilan entre un -23% relativo (que corresponde a un -1.4% en términos absolutos) y un +43% en el caso del CO (si bien este corresponde tan sólo a un error absoluto del 1.1%). Como ya se ha discutido en el caso de la biomasa, la tasa de CO depende en gran medida del equilibrio agua-gas. Por ello, ya que el CO₂ se predice con una gran exactitud (0.2% absoluto y 2.2% de error relativo) y que tanto el contenido en CO como la desviación en su estimación son moderados en términos absolutos, se considera que dicho error es aceptable.

Esto se confirma si se examinan los datos de poder calorífico de la Tabla 71, representados junto con la tasa de gas en la gráfica central de la Figura 78. En ellas se muestra que el poder calorífico del gas puede predecirse con una desviación promedio del 5.7% y la tasa de gas de 8.5%; como se verá, esto permite estimar los resultados globales con gran precisión. En cuanto al cálculo de la generación de alquitranes, presenta mejores estimaciones que en el modelo de biomasa, con un error promedio de 19.4% y máximo del -23.9%.

Tabla 71. Datos experimentales (e) y de simulación (s) del poder calorífico del gas seco (PCI, en MJ/Nm³), de la tasa de producción de gas seco (GAS, en Nm³/kg combustible) y de alquitrán (TAR, en g/Nm³ de gas seco) en la gasificación de polietileno

	L1	L2	L3	A1	A2	A3	V1	V2	V3
PCI (e)	4,64	3,57	3,33	7,65	7,29	6,11	7,29	6,26	7,13
PCI (s)	4,89	3,97	3,33	7,64	7,06	5,08	7,06	6,98	7,13
GAS (e)	3,59	3,46	3,42	3,00	3,30	4,30	3,30	3,20	3,00
GAS (s)	3,21	3,77	4,32	2,83	3,08	4,08	3,08	3,10	3,11
TAR (e)	158,80	128,50	96,49	160,00	130,00	81,00	130,00	138,22	119,94
TAR (s)	138,79	107,56	84,11	121,79	102,17	59,15	102,17	103,25	103,03

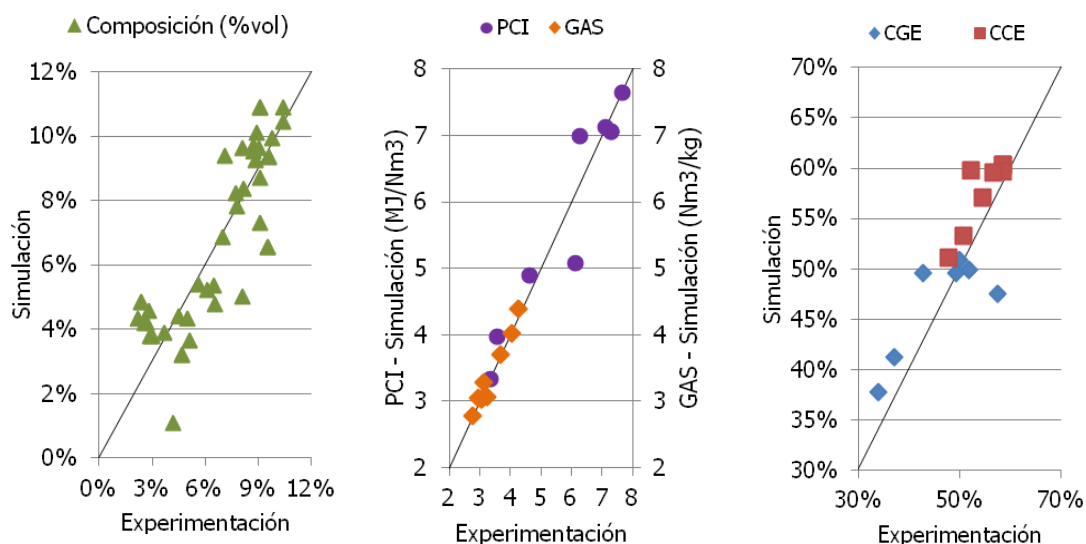


Figura 78. Comparación de los datos experimentales y de simulación obtenidos en los casos de estudio de gasificación de biomasa para la composición volumétrica de gas seco, el poder calorífico y la generación de gas seco, así como para la eficiencia de gas frío (CGE) y de conversión de carbono (CCE)

Por último, se analizan los resultados globales de eficiencia de conversión de carbono (CCE) y de gas frío (CGE), cuyos datos pueden consultarse en la Tabla 72 o en la gráfica derecha de la Figura 78. Como producto de la mejora en la estimación del alquitrán con respecto al modelo de biomasa, se consiguen predicciones más ajustadas de la eficiencia de conversión de carbono, con una desviación relativa promedio de sólo el 5.3%. La eficiencia global presenta en este caso una dispersión algo mayor, si bien ésta se encuentra entre valores relativos de -17% y +15%, y un promedio del 7.7%. Teniendo en cuenta que se trata de un modelo simplificado de un proceso en gran medida desconocido bajo condiciones diversas, este nivel de precisión se considera aceptable para el modelo de gasificación de polímeros.

Tabla 72. Datos experimentales (e) y de simulación (s) de las eficiencias de conversión de carbono (CCE, en %) y de gas frío (CGE, en %) en la gasificación de polietileno

	L1	L2	L3	A1	A2	A3	V1	V2	V3
CCE (e)	47,97%	50,82%	56,78%	54,68%	58,66%	71,73%	58,66%	52,24%	58,65%
CCE (s)	51,15%	53,30%	59,58%	57,12%	60,28%	67,90%	60,28%	59,84%	59,72%
CGE (e)	37,07%	33,65%	36,36%	49,37%	51,80%	57,62%	51,80%	42,83%	50,00%
CGE (s)	41,24%	37,78%	37,50%	49,58%	49,92%	47,55%	49,92%	49,62%	50,93%

En conclusión, el modelo desarrollado para la simulación de la gasificación de plásticos logra estimar bajo condiciones de operación diversas los resultados del proceso con una precisión suficiente, en términos de composición, generación de productos y eficiencia del proceso. A continuación, se procede a analizar en más detalle la eficacia del modelo para capturar la respuesta del sistema ante variaciones de los parámetros de operación principales.

4.2 Predicción del efecto del ratio de equivalencia

En primer lugar, se examina la respuesta del sistema simulado a la variación del ratio de equivalencia, tanto en la planta a escala de laboratorio (serie L) como en la de escala piloto (serie A). Resulta importante señalar que existen notables diferencias entre ambos casos, no sólo por la dimensión del reactor sino también por las

características propias de cada sistema de medida, por el rango de temperaturas de operación (en torno a 700°C en el primero y entre 850 y 900°C en el segundo) y por las variaciones en los caudales de aire y combustible dentro de los casos de la misma serie. Como es natural, cabe esperar que la diversidad en los datos dé lugar a errores de origen diverso, ya que un modelo simplificado y semiempírico como este sólo es capaz de capturar una parte de la complejidad del proceso.

La Figuras 79 y 80 muestran la evolución de los datos de composición volumétrica de gas seco con el ratio de equivalencia que se obtuvo respectivamente en las series L y A mediante la experimentación (gráficas a la izquierda) y la simulación (a la derecha).

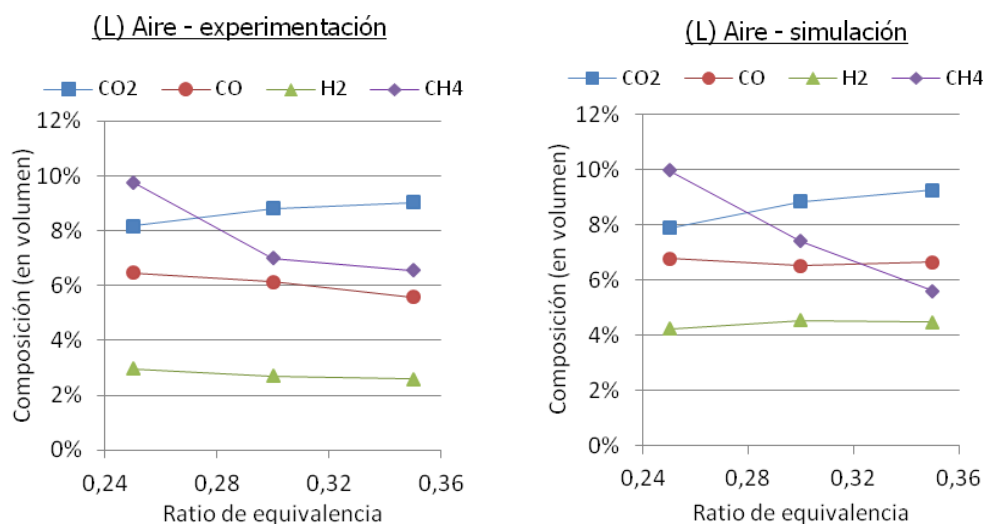


Figura 79. Influencia del ratio de equivalencia sobre la composición del gas registrada experimentalmente y por las simulaciones de gasificación de plástico a escala de laboratorio (serie L)

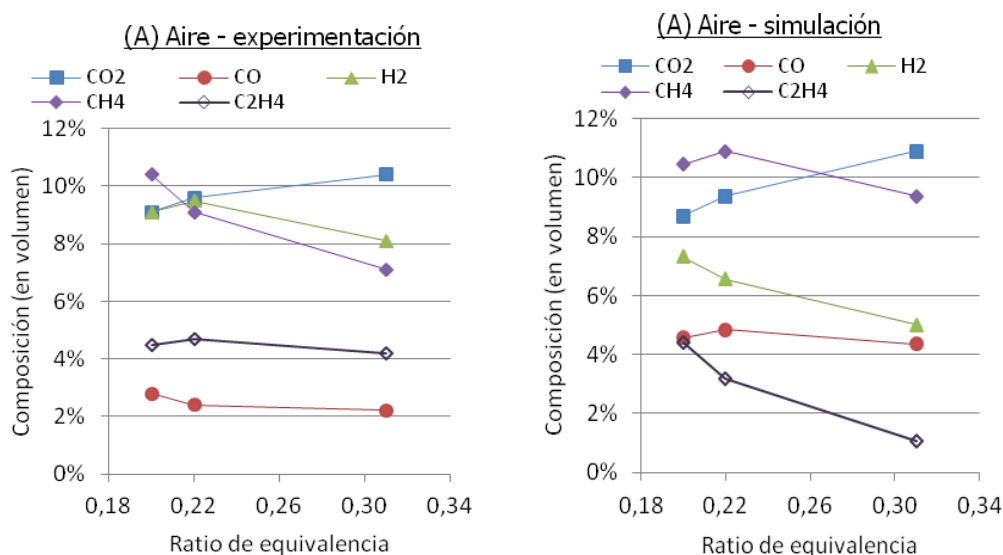


Figura 80. Influencia del ratio de equivalencia sobre la composición del gas registrada experimentalmente y por las simulaciones de gasificación de plástico a escala piloto (serie A)

Como se ve, todos los compuestos presentan respuestas paralelas a las experimentales con el aumento de ER, aunque parece cierta sobreestimación de la combustión de los hidrocarburos ligeros (metano y etileno) en ambos casos. El orden de magnitud varía en cierta medida en algún parámetro; así, en la planta de laboratorio se observa una sobreestimación del hidrógeno por el modelo, aunque ésta podría corresponder en realidad a una infraestimación causada por el sistema

experimental de medida, ya que se empleó helio como gas de arrastre en el cromatógrafo de gases. En cuanto a la planta piloto, es el monóxido de carbono el que se sobreestima en este caso, aunque como se ha comentado llama la atención que no sucede así con el dióxido de carbono, que en cambio se predice con gran exactitud.

Independientemente de dichas desviaciones en el valor absoluto de algunos parámetros, queda patente que el modelo es capaz de captar con precisión la respuesta de todos ellos cuando aumenta la presencia de agente oxidante, para dos escalas y temperaturas de operación muy diferentes. Como es natural, esto queda reflejado también en los resultados finales del proceso en términos de poder calorífico del gas y de producción de gas y de alquitrán, como se advierte en las Figuras 81 y 82. En ambos casos se observa una reproducción fiel de la respuesta del sistema al incremento del ER.

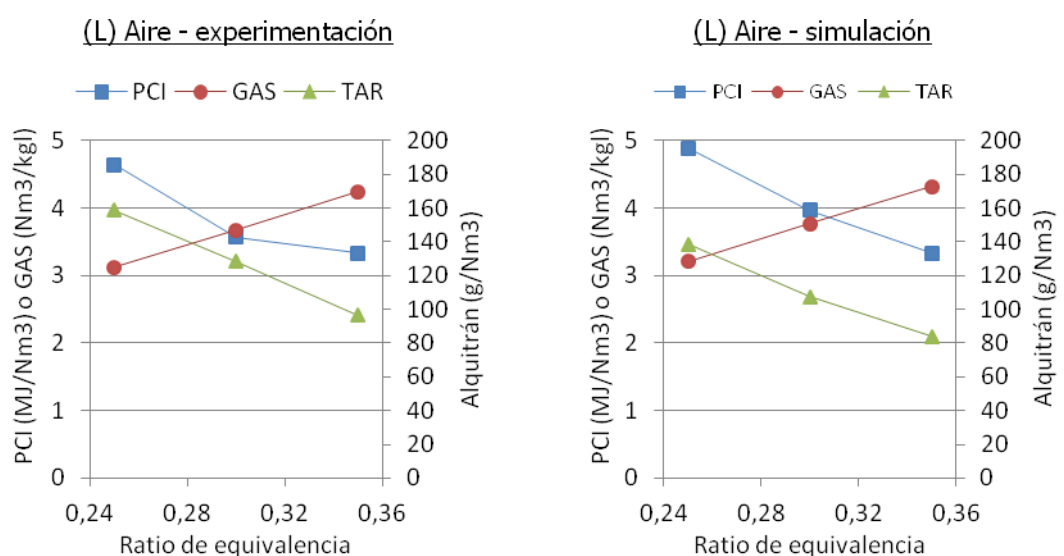


Figura 81. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre el PCI, la tasa de gas y de alquitrán registradas experimentalmente y con las simulaciones a escala de laboratorio (serie L)

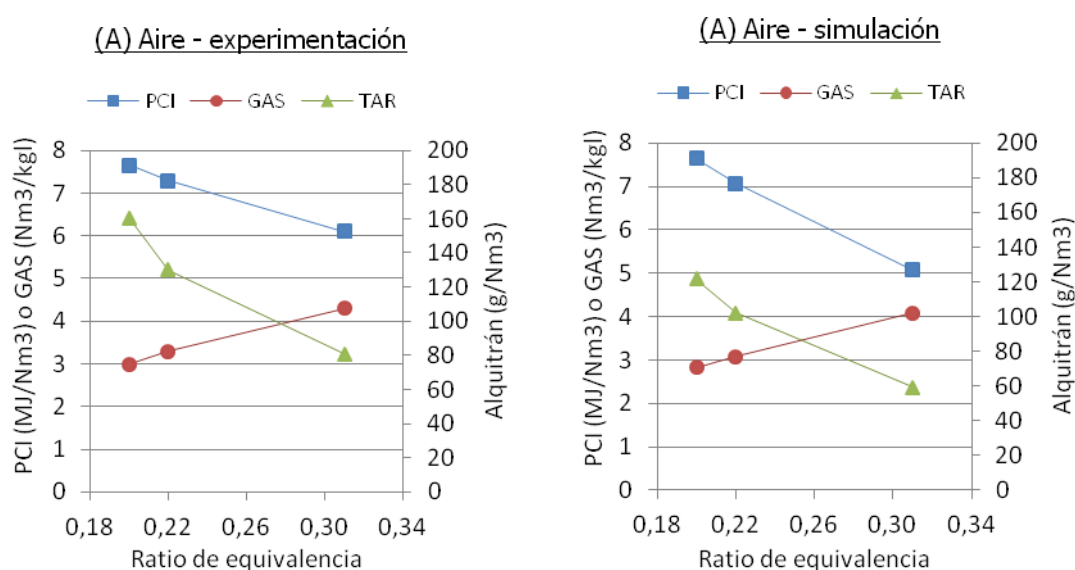


Figura 82. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre el PCI, la tasa de gas y de alquitrán registradas experimentalmente y con las simulaciones de gasificación de plástico a escala piloto (serie A)

Por último, se examina ahora la capacidad del modelo para capturar el efecto del ratio de equivalencia sobre la eficiencia del proceso para ambos casos. Los datos se

representan en las Figuras 83 y 84, que como se ve en ambos casos refleja aproximadamente la respuesta del sistema con respecto al incremento de agente oxidante, que es ligera en el caso de los experimentos a escala de laboratorio y algo más acusada para el caso a escala piloto.

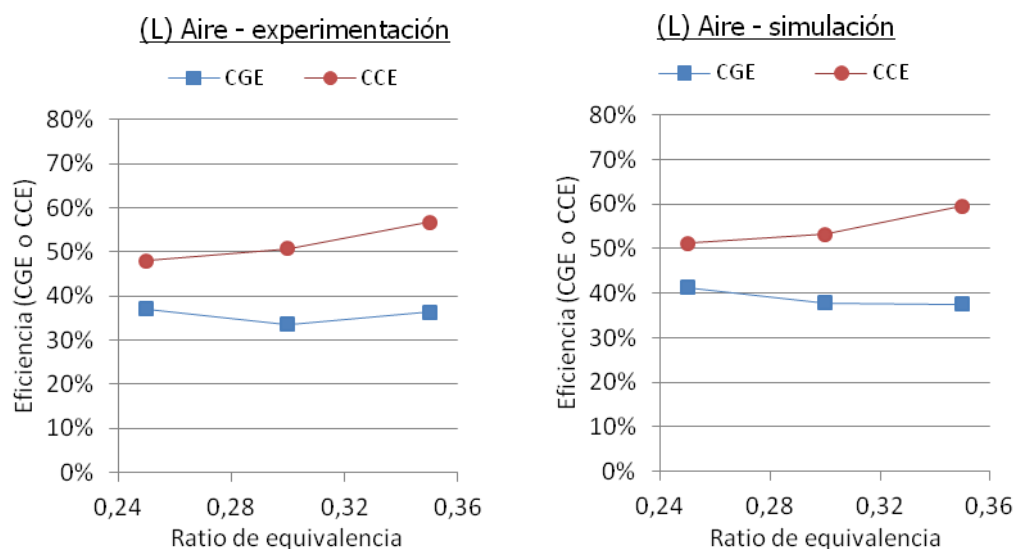


Figura 83. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre la eficiencia de gas frío (CGE) y la eficiencia de conversión de carbono (CCE) en la escala laboratorio (serie L)

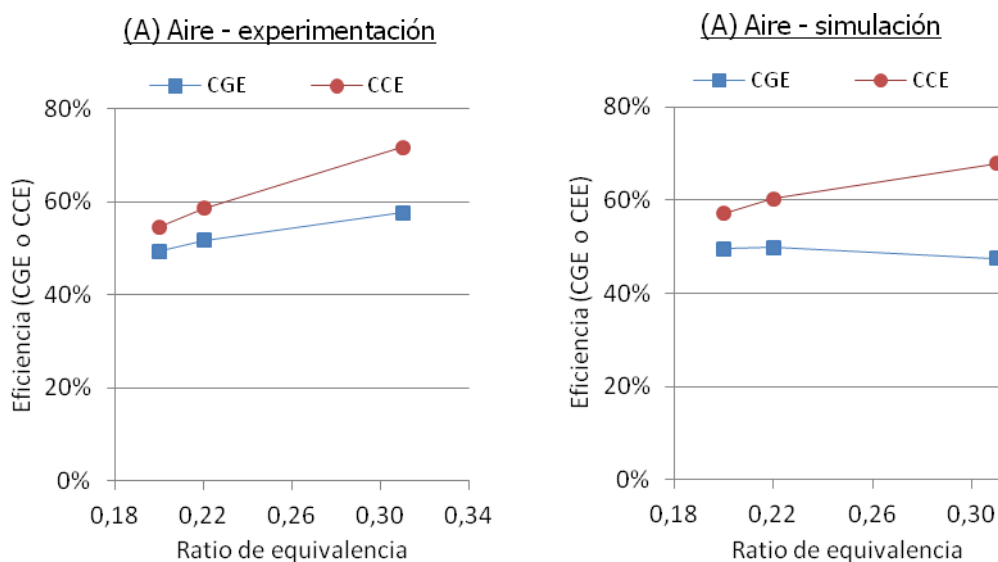


Figura 84. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre la eficiencia de gas frío (CGE) y la eficiencia de conversión de carbono (CCE) en la escala piloto (serie A)

4.3 Predicción del efecto del ratio de vapor

A continuación, se examina el efecto que tiene sobre el sistema el incremento de la proporción másica entre vapor de entrada y combustible, con una serie de experimentos realizados para un mismo ratio de equivalencia y temperaturas en torno a 850°C.

Como se observa en la Figura 85, los órdenes de magnitud de las composiciones volumétricas se estiman con precisión, aunque de nuevo se tienen ciertas desviaciones con respecto a los datos experimentales. En todo caso, merece la pena examinar con algo más de detenimiento los datos de referencia: el incremento de vapor no parece inducir tendencias claras en el caso de los óxidos de carbono ni del etileno (ya que presentan máximos y un mínimo). En estos experimentos en particular, esto no se debe a variaciones en otros parámetros relevantes (ya que ER y temperatura se mantienen aproximadamente constantes en todos los casos). Por otro lado, además, en contra de lo que la mayoría de los experimentos con vapor sugieren [47][49][50], el aumento de la presencia de vapor parece disminuir la proporción de hidrógeno.

Los resultados del modelo, en cambio, muestran tendencias ligeras pero claras con respecto al aumento de SB; en concordancia con las evidencias experimentales habituales en procesos de gasificación con vapor, éstas sugieren incrementos de H_2 y CO_2 a expensas del contenido en CO, como resultado de la influencia sobre el equilibrio de la reacción agua-gas. No es posible contrastar la validez de esta suposición con otros experimentos de gasificación de polímeros con vapor, ya que no se han identificado publicaciones análogas con suficientes datos como para realizar la validación. Sin embargo, los resultados del modelo no sólo predicen el nivel de concentración de cada especie sino que, pese a las diferencias observadas con los datos de experimentos, parecen ser consistentes con el proceso real, de modo que se consideran aceptables.

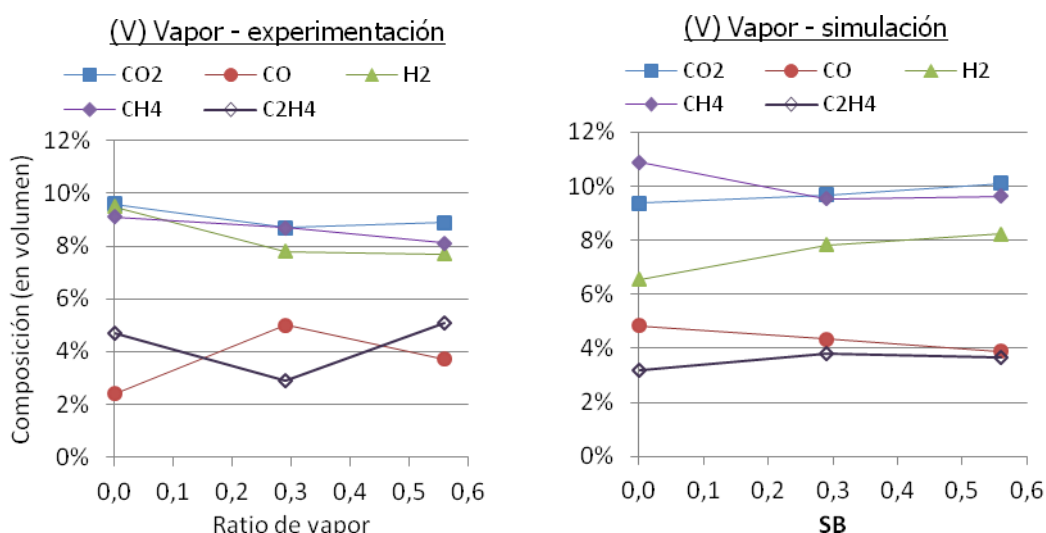


Figura 85. Influencia del ratio entre biomasa y vapor sobre la composición del gas registradas experimentalmente y por las simulaciones de la gasificación de plásticos

De la misma manera, el modelo predice con éxito el orden de magnitud de la producción de gas y de su poder calorífico (ver Figura 86), si bien no refleja respuestas iguales a las de los datos experimentales disponibles. De nuevo, éstos presentan tendencias poco claras (el PCI muestra un mínimo y el alquitrán un máximo) con respecto al aumento del SB, que responden a los perfiles de composición que se han visto. El modelo muestra, por su parte, un ligero incremento del PCI para ratios de vapor altos y una generación de gas y alquitrán prácticamente independiente de dicho parámetro. Como ya se ha comentado, la tasa de alquitrán se infraestima en cierta medida con respecto a los valores de los autores de los experimentos, pero proporciona una valiosa orientación acerca de su magnitud.

Como resultado de todo lo dicho, tanto la eficiencia de gas frío como la de conversión de carbono (que se muestran en la Figura 87) presentan sendos mínimos en los datos experimentales mientras que son prácticamente constantes en los resultados del modelo. En todo caso, la predicción de los valores globales es bastante buena, y el

modelo es claramente capaz de orientar acerca del comportamiento del sistema bajo condiciones de operación muy diferentes.

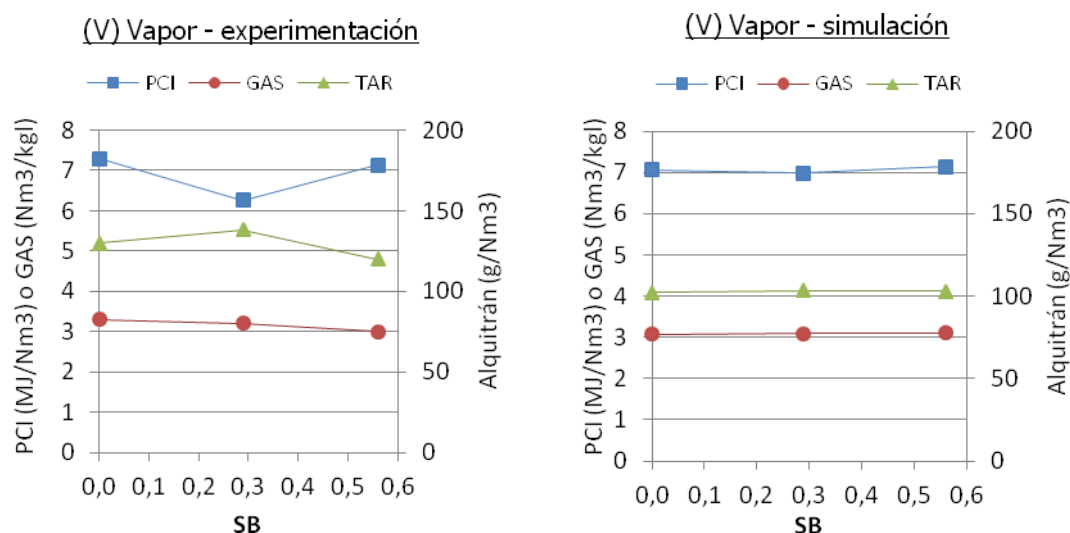


Figura 86. Influencia del ratio entre biomasa y vapor sobre el PCI, la tasa de gas y de alquitrán registrada experimentalmente y por las simulaciones de la gasificación de plásticos

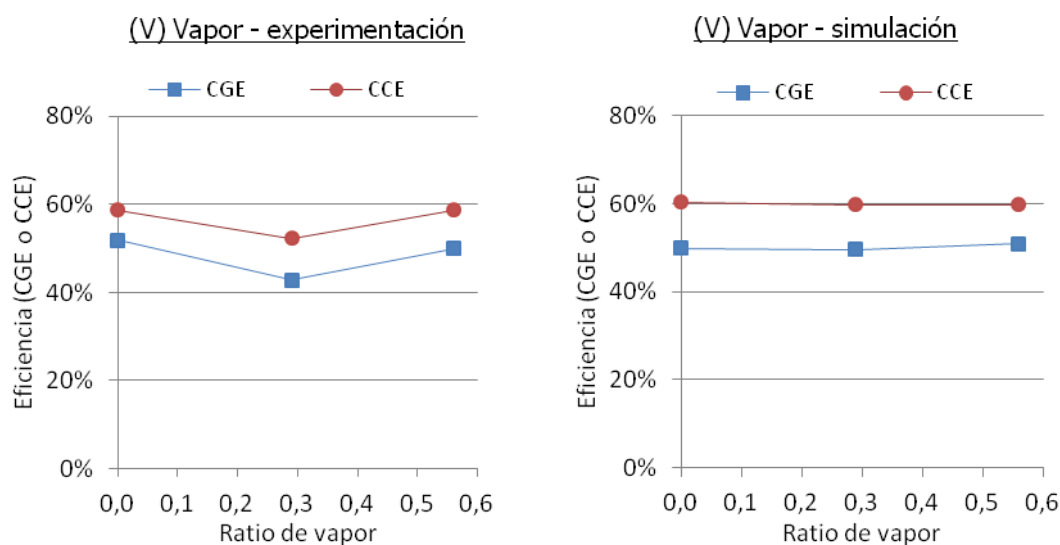


Figura 87. Influencia del ratio de equivalencia de operación sobre la eficiencia de gas frío (CGE) y la eficiencia de conversión de carbono (CCE) en la escala piloto con vapor (serie V)

5 RESUMEN Y CONCLUSIONES SOBRE EL MODELO DE PLÁSTICO

El objetivo de este capítulo era diseñar un modelo de simulación de la gasificación de polietileno en lecho fluido que fuera compatible con el modelo desarrollado para la gasificación de madera, con el que se integrará para simular el proceso de co-gasificación. Para llevar a cabo esto, se ha realizado en primer lugar una evaluación crítica de las alternativas de modelado existentes en la literatura científica para cada una de las partes del modelo, y se han desarrollado estrategias de modelado nuevas en aquellas que no encajaban bien en esta propuesta.

Entre las alternativas para definir la pirólisis primaria del polietileno, se han descartado las estructuras de simulación basadas en reacciones radicalarias por su excesiva complejidad y los pseudo-mecanismos de reacción existentes porque no contribuyen a esclarecer la composición exacta de las sustancias resultantes. Tras constatar que la hipótesis de pirólisis instantánea es aplicable a este caso, se ha adoptado ésta en combinación de una serie de correlaciones empíricas, extraídas de datos experimentales de bibliografía sobre pirólisis de polietileno en lecho fluido, que permiten estimar la proporción y la composición del gas, así como la tasa de aromatización del alquitrán primario. Éste se ha definido como una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, cada uno de los cuales se representa con una molécula modelo. En el caso de la especie aromática, su composición final viene determinada por los balances de materia.

La red de reacciones químicas que pueden atravesar los productos de pirólisis parte de la ya definida para el modelo de biomasa, e incorpora procesos para las sustancias específicas del plástico. Tanto la cinética de reacción como la estequiometría de éstas han sido adoptadas de diversas fuentes bibliográficas; particular atención ha requerido la degradación térmica del alquitrán alifático, para cuya estequiometría ha sido preciso recopilar datos experimentales de diversos autores y estimar la distribución de sus productos.

El modelo se ha validado con respecto a tres conjuntos experimentales diferentes, que permiten evaluar la bondad del modelo en un amplio conjunto de condiciones. En primer lugar, los resultados obtenidos a escala de laboratorio dentro de esta investigación y presentados en el capítulo 2; por otro lado, de los experimentos con aire y con vapor en un reactor de escala piloto. La validación demuestra que el modelo es capaz de estimar con éxito el orden de magnitud de todos los compuestos del gas de síntesis para un amplio abanico de temperaturas (de 700 a 900°C) y en diversas condiciones de operación, si bien con errores algo mayores que en el modelo de simulación de gasificación de biomasa.

Así, la composición del gas se obtiene con un error promedio del 15%, aunque conviene señalar que en términos absolutos el máximo error promedio de cada compuesto es sólo de un 1.1% en volumen. Además, las tendencias de cada uno de las sustancias con respecto al ratio de equivalencia y el de vapor se reproducen con fidelidad para todo el rango de temperaturas y condiciones. Pese a las desviaciones en la estimación de algunos compuestos, el modelo es capaz de estimar con precisión los principales parámetros de evaluación del proceso, con errores promedio de sólo el 0.5% en la estimación del PCI, 0.1% en la producción de gas, 19% en la tasa de alquitrán, y 4.2% en la eficiencia final de gas frío.

A la vista de los resultados, se concluye que el modelo polietileno es una herramienta práctica y eficaz para estimar el comportamiento de instalaciones de gasificación. Conviene recordar la novedad del modelo de simulación, ya que no se ha identificado ningún otro en la investigación bibliográfica, y su valor en combinación con el modelo de gasificación de madera, que permitirá en el capítulo siguiente comparar ambos procesos y evaluar el potencial de la co-gasificación de los dos combustibles.

6 REFERENCIAS del capítulo 4

- [1]. Mastral JF, Berrueco C, Ceamanos J, *Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series*, Energy & Fuels 2006, 20, 1365-1371
- [2]. Westerhout RWJ, Waanders J, Kuipers JAM, Van Swaaij WPM, *Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental*

- Determination, and Comparison with Literature Models and Data*, Industrial Engineering Chemical Resources 36 (1997) 1955-1964
- [3]. Di Blasi C, *Transition between regimes in the degradation of thermoplastic polymers*, Polymer Degradation and Stability 64 (1999) 359-367
 - [4]. Ranzi E, Dente M, Faravelli T, Bozzano G, Fabini S, Nava R, Cozzani V, Tognotti L, *Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41 (1997) 305-19
 - [5]. Mastral J.F., Berruenco C., Ceamanos J, *Modelling of the pyrolysis of high density polyethylene. Product distribution in a fluidized bed reactor*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007) 313-322
 - [6]. Conesa JA, Marcilla A, Font R, Caballero JA, *Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 36 (1996) 1-15
 - [7]. Ding F, Xiong L, Luo C, Zhang H, Chen X, *Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 94 (2012) 83-90
 - [8]. Costa PA, Pinto FJ, Ramos AM, Gulyurtlu IK, Cabrita IA, Bernardo MS, *Kinetic Evaluation of the Pyrolysis of Polyethylene Waste*, Energy & Fuels 2007, 21, 2489-2498
 - [9]. Al-Salem SM, Lettieri P, *Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis*, Chemical Engineering Research and Design 8 8 (2010) 1599-1606
 - [10]. Elordi E, Lopez G, Olazar M, Aguado R, Bilbao J, *Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene*, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 708-714
 - [11]. Radmanesh R, Chaouki J, Guy C, *Biomass Gasification in a Bubbling Fluidized Bed Reactor: Experiments and Modeling*, Environmental and Energy Engineering, 52 (2006) 4258-4272
 - [12]. Conesa JA, Font R, Marcilla A, Caballero JA, *Kinetic model for the continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41 (1997) 419-431
 - [13]. Hoffmann AC, Janssen PBM, Prins J. *Particle segregation in fluidized binary mixtures*, Chemical Engineering Science 48 (1993) 1583-1592
 - [14]. Gomez-Barea A, Nilsson S, Vidal F, Campoy M, *Devolatilization of wood and wastes in fluidized bed*, Fuel Processing Technology 91 (2010) 1624-1633
 - [15]. Mastral FJ, Esperanza E, Berruenco C, Juste M, Ceamanos J, *Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air/nitrogen mixtures*, Journal Analytical and Applied Pyrolysis 70 (2003) 1-17
 - [16]. Hernández MR, García AN, Marcilla A, *Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73 (2005) 314-322
 - [17]. Mastellone ML, Perugini F, Ponte M, Arena U, *Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene*, Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 479-487
 - [18]. Berruenco C, Mastral FC, Esperanza E, Ceamanos J, *Production of Waxes and Tars from the Continuous Pyrolysis of High Density Polyethylene. Influence of Operation Variables*, Energy & Fuels 2002, 16, 1148-1153
 - [19]. Martinez L, Aguado A, Moral a, Irusta R, *Fluidized bed pyrolysis of HDPE: A study of the influence of operating variables and the main fluidynamic parameters on the composition and production of gases*, Fuel Processing Technology 92 (2011) 221-228
 - [20]. Simon CM, Kaminsky W, Schlesselmann B, *Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 38 (1996) 75-87
 - [21]. Mastral JF, Berruenco C, Ceamanos J, *Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series*, Energy & Fuels 2006, 20, 1365-1371
 - [22]. Dufour A, Masson E, Girods P, ROgaume Y, Zoulalian A, *Evolution of Aromatic Tar Composition in Relation to Methane and Ethylene from Biomass Pyrolysis-Gasification*, Energy Fuels 25 (2011) 4182-4189
 - [23]. Di Blasi C, Branca C, *Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry*, Fuel 104 (2013) 847-860
 - [24]. Dryer FL. *High Temperature Oxidation of CO and CH₄ in a Turbulent Flow Reactor*. PhD thesis, Princeton University, Aerospace and Mechanical Sciences Department, Princeton, New Jersey, USA (1972)
 - [25]. Hannes JP. *Mathematical modeling of circulating fluidized bed combustion*, PhD Thesis, RWTH Aachen, Germany (1996)
 - [26]. J.-F. Bilodeau, N. Thérien, P. Proulx, S. Czernik, E. Chornet, *A mathematical model of fluidized bed biomass gasification*, The Canadian Journal of Chemical Engineering 71 (1993) 549
 - [27]. Biba V, Macak J, Klose E, Malecha J. *Mathematical model for the gasification of coal under pressure*, Industrial Engineering Prod Res Dev 17 (1978) 92-98

- [28]. Yoon H, Wei J, Denn MM. *A model for moving bed coal gasification reactors*, AIChE J 24 (1978) 885–903
- [29]. Arena U, Di Gregorio F, *Energy generation by air gasification of two industrial plastic wastes in a pilot scale fluidized bed reactor*, Energy 68 (2014) 735e743
- [30]. Toledo JM, Aznar MP, Sancho JA, *Catalytic Air Gasification of Plastic Waste (Polypropylene) in a Fluidized Bed. Part II: Effects of Some Operating Variables on the Quality of the Raw Gas Produced Using Olivine as the In-Bed Material*, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 11815–11821
- [31]. Wu C, Williams PT, *Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst*, Fuel 89 (2010) 3022–3032
- [32]. Xiao R, Jin B, Zhou H, Zhong Z, Zhang M; *Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier*, Energy Conversion and Management 48 (2007) 778–786
- [33]. Westbrook CK, Dryer FL. *Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion*, Progress in Energy and Combustion Science 10 (1984) 1–57
- [34]. Su Y, Luo Y, Chen Y, Wu W, Zhang Y, *Experimental and numerical investigation of tar destruction under partial oxidation environment*, Fuel Processing Technology 92 (2011) 1513–1524
- [35]. Shaw DW, Zhu X, Misra MK, Essenhugh RH, *Determination of global kinetics of coal volatiles combustion*, Symposium (International) on Combustion, 23 (1991) 1155–1162
- [36]. Bryden KM, Ragland KW, *Numerical modeling of a deep, fixed bed combustor*, Energy & Fuels 10 (1996) 269–275
- [37]. Depeyre D, Filcoteaux C, Chardaire C, *Pure n-Hexadecane Thermal Steam Cracking*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985) 1251–1258
- [38]. Seifzadeh SH, Rahimpour MR, Raeissi S, Dehghani O, *Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide*, Chemical Engineering Journal 228 (2013) 1158–1167
- [39]. Maki T, Miura K, *A Simulation Model for the Pyrolysis of Orimulsion*, Energy & Fuels 11 (1997) 819–824
- [40]. Cozzani V, Nicoletta C, Rovatti M, Tognotti L, *Influence of Gas-Phase Reactions on the Product Yields Obtained in the Pyrolysis of Polyethylene*, Industrial Engineering of Chemical Resources 36 (1997) 342–348
- [41]. Jess A, *Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels*, Fuel 75 (1996). 144–1448
- [42]. Wang F, Xu Y, Ren J, Li Y, *Experimental investigation and modeling of steam cracking of Fischer-Tropsch naphtha for light olefins*, Chemical Engineering and Processing 49 (2010) 51–58
- [43]. Sadrameli SM, Green AES, *Systematics and modeling representations of naphtha thermal cracking for olefin production*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73 (2005) 305–313
- [44]. Bajus M, Vesely V, Leclercq PA, Rijks JA, *Steam Cracking of Hydrocarbons. 1. Pyrolysis of Heptane*, Industrial Engineering Chemical Processes Design and Development, 18 (1979) 30–37
- [45]. Kunzru D, Shah YT, Stuart EB, *Thermal Cracking of n-Nonane*, Industrial Engineering Chemical Processes Design and Development, 11 (1972) 605–612
- [46]. Shah YT, Stuart EB, Kunzru D, *Thermal Cracking of Hydrocarbon Mixtures. Mixtures of Octane-Nonane and Nonane-2-Pentene*, Industrial Engineering Chemical Processes Design and Development 12 (1973) 344–351
- [47]. Arena U, Zacciarrello L, Mastellone ML, *Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste*, Waste Management 29 (2009) 783–791
- [48]. Martínez-Lera S, Torrico J, Pallarés J, Gil A, *Design and first experimental results of a bubbling fluidized bed for air gasification of plastic waste*, Journal of Material Cycles & Waste Management 15 (2013) 370–381
- [49]. Tsuji T, Hatayama A, *Gasification of waste plastics by steam reforming in a fluidized bed*, Journal of Material Cycles & Waste Management 11 (2009) 144–147
- [50]. Wu C, Williams PT, *Hydrogen Production from the Pyrolysis-Gasification of Polypropylene: Influence of Steam Flow Rate, Carrier Gas Flow Rate and Gasification Temperature*, Energy & Fuels 23 (2009) 5055–5061

CAPÍTULO 5.

Análisis y diseño del proceso de co-gasificación

1. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS	145
2. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO	147
2.1. Casos de referencia	147
2.2. Resultados de la gasificación	149
2.3. Perfiles fluidodinámicos	154
2.4. Reacciones químicas implicadas	156
2.4.1. Vista general de las reacciones homogéneas	156
2.4.2. Vista general de las reacciones heterogéneas	157
2.4.3. Perfil de concentración de las especies químicas	159
2.5. Análisis del proceso de co-gasificación	161
3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	165
3.1. Temperatura	165
3.1.1. Gasificación individual	165
3.1.2. Co-gasificación	168
3.2. Ratio de equivalencia	170
3.2.1. Gasificación individual	170
3.2.2. Co-gasificación	172
3.3. Ratio de vapor de agua	174
3.3.1. Gasificación individual	174
3.3.2. Co-gasificación	176
3.4. Altura del lecho	177
3.4.1. Gasificación individual	178
3.4.2. Co-gasificación	180
3.5. Conclusiones	181
4. DISEÑO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	182
4.1. Consideraciones preliminares	182
4.2. Interacción entre los principales parámetros de operación	184
4.2.1. Gasificación de madera con aire	184
4.2.2. Gasificación de madera con mezclas de aire y vapor	186

4.2.3. Gasificación de polietileno	188
4.2.4. Co-gasificación	190
4.3. Conclusiones acerca del diseño	192
5. REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 5	193

CAPÍTULO 5.

Análisis y diseño del proceso de co-gasificación

1 OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS

Los modelos de gasificación de biomasa y de materiales plásticos que se han desarrollado en los capítulos anteriores se han integrado para simular procesos de gasificación y co-gasificación bajo distintas condiciones de operación. El objetivo general consiste en proporcionar una visión de conjunto sobre el funcionamiento de los combustibles, y determinar eventuales sinergias derivadas del uso conjunto de ambos. De este análisis se persigue por una parte comparar los procesos y esclarecer los rangos de resultados esperables de cada uno, y por otra proporcionar una orientación acerca del diseño del proceso en función del combustible empleado.

Para ello, se ha analizado un amplio conjunto de casos de estudio a través de la simulación de los procesos con los modelos desarrollados. Como se ha visto, éstos pueden predecir el comportamiento de plantas de gasificación en lecho fluido de combustibles biomásicos (validado con madera) y poliolefinicos (validado con polietileno virgen) en diversas condiciones, que incluyen un rango de temperaturas entre 700 y 900°C y el empleo como agente gasificante de aire solo o mezclado con vapor. Como se ha descrito en capítulos anteriores, entre los parámetros que pueden analizarse en el proceso se cuentan:

- perfiles axiales de parámetros fluidodinámicos del lecho y cada una de sus fases (emulsión y rodaja),
- perfiles axiales de flujos y composiciones de todas las especies gaseosas,
- perfiles axiales de reacciones químicas homogéneas y heterogéneas,
- flujos finales de gas, alquitrán y otros residuos del proceso
- características del gas resultante (composición, poder calorífico, temperatura...)
- eficiencia del proceso (CGE, CCE, tasas de gas y alquitrán...)

La investigación que se presenta a continuación parte en primer lugar de una caracterización completa de los casos de referencia con aire y con mezclas de aire y vapor para cada combustible y para una mezcla de ambos. El análisis, que se recoge en el apartado 2, incluye una descripción detallada de las dinámicas internas de los procesos como sus resultados, así como de las principales diferencias que éstos presentan para cada combustible y agente gasificante. A continuación, la sección 3 investiga la respuesta de los procesos al variar diversos parámetros de operación y determina la influencia relativa de cada uno. Por último, se recogen las conclusiones derivadas de estos estudios para investigar el diseño óptimo de cada sistema de gasificación, lo que permite realizar una evaluación global comparativa acerca del empleo de cada material individual o conjuntamente.

Para realizar las simulaciones enumeradas, es preciso definir la instalación y los combustibles de referencia con los que se van a llevar a cabo las simulaciones. En este estudio se ha escogido una planta real de gasificación [1] de escala piloto con una potencia de combustible entre 50 y 100 kW. De las instalaciones consideradas en los procesos de validación de los capítulos 3 y 4, se ha optado por una planta de dimensión intermedia y capacidad para gasificar con aire o con mezclas de vapor en condiciones aproximadamente adiabáticas y en rangos de operación dentro de los

considerados en el modelo. Ya que la dimensión de esta instalación es significativamente mayor que la empleada en la experimentación en esta investigación (descrita en el capítulo 2) y por tanto más cercana a los procesos reales, se considera más apropiada que ésta para estudiar el proceso en condiciones realistas.

El reactor presenta una zona inferior estrecha (diámetro interno de 15 cm y altura de 1.4 m) y un *freeboard* más ancho (25 cm de diámetro interno y 2.15 de altura). El reactor se alimenta mediante un tornillo sinfin a 3 cm de altura sobre la placa distribuidora, que puede suministrar combustible con flujos entre 12 y 21 kg/h. Puede gasificarse con aire puro o mezclado con vapor (la tasa máxima de vapor es de 45 kg/h), que se precalientan hasta 400°C antes de entrar al reactor por la base. Además, el reactor consta de tres calefactores independientes, que permiten controlar la temperatura tanto del lecho (una resistencia eléctrica de 21 kW) como del *freeboard* (dos resistencias de 3 kW). Si bien en la realidad esta planta sólo funciona con biomasa, podría alimentarse también polietileno si se garantizase, como se ha discutido en el capítulo 2, que el sistema de alimentación cuenta con los mecanismos para evitar el bloqueo del tornillo a consecuencia de la fusión del plástico en su interior.

Los combustibles se han extraído de las publicaciones experimentales empleadas en el proceso de validación, y se trata de madera [1] y residuo de polietileno de baja densidad [2]. Los detalles de composición de ambos combustibles pueden consultarse en la tabla inferior:

Tabla 73. Análisis inmediato (AI), poder calorífico inferior (PCI) y análisis elemental (AE) de los dos combustibles, madera (B) y polietileno (P) empleados como referencia en los análisis de este capítulo

	AI [%, base húmeda]				PCI [MJ/kg]	AE [%, base seca]			
	Hum	Vol	CF	Cen		C	H	O	Ref.
Madera	7	76	12.5	0.5	18.20	50.0	5.7	44.1	[1]
Polietileno	0	99.7	0	0.3	39.0	85.0	15	0	[2]

Una de las cuestiones claves a la hora de abordar el modelado de la co-gasificación es si los procesos se pueden considerar aditivos o bien existen interacciones entre ambos. En el primer caso, es posible modelar los procesos por separado y después simularlos conjuntamente, mientras que en el segundo se hace necesario introducir elementos que permitan predecir las interacciones adicionales.

Algunas investigaciones sobre co-pirólisis de polietileno [3] y de madera [4] muestran la ausencia de interacciones entre ambos combustibles, ya que los resultados revelan contribuciones puramente aditivas de cada uno. Otras [5,6], sin embargo, apuntan a la existencia de posibles sinergias químicas (quizás derivadas del contacto del alquitrán de plástico con el char de biomasa [5]) que podrían mejorar en cierta medida la destrucción de aquel. De hecho, dichas publicaciones muestran sólo desviaciones pequeñas con respecto a la suma de las contribuciones, y en ninguna se cuantifica, ni se demuestra que éstas sean producto de una interacción química específica de la mezcla y no simplemente de las diferentes tasas de reacción que surgen de la distinta composición existente en el lecho.

Bajo esta perspectiva y considerando que la literatura científica no ofrece datos suficientes para poder realizar esta evaluación, este modelo no considera ninguna interacción química especial para la mezcla. Esto no quiere decir que los resultados vayan a ser exactamente la combinación entre los procesos individuales ya que, como se ha dicho, las diferencias en sus productos de la pirólisis primaria dan lugar a perfiles axiales de concentración variables y, por tanto, modifican las tasas de reacción a lo largo del tiempo de residencia de las especies en el reactor, como se verá en los análisis que se presentarán en este capítulo.

2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PROCESOS

2.1 Casos de referencia

Los objetivos descritos arriba buscan examinar las diferencias entre los procesos de gasificación de biomasa, plástico y sus mezclas bajo distintas condiciones. Para evaluarlas, resulta preciso definir un conjunto de casos de referencia comparables entre sí; al contrario de lo que pueda parecer en una primera impresión, el diseño de las condiciones de operación de referencia no resulta trivial, a consecuencia de las enormes diferencias que existen entre los combustibles examinados. A continuación se exponen las implicaciones y conclusiones adoptadas en cuanto al diseño de los casos de referencia.

De acuerdo con la bibliografía [7,8] y con los resultados obtenidos en esta investigación, los parámetros más representativos de las condiciones de un experimento de gasificación en lecho fluido son la temperatura, los ratios de equivalencia (ER) y de vapor (SB). La Tabla 74 muestra los casos de referencia considerados, indicando los parámetros de operación más importantes en cada caso. A continuación, se explica en más detalle el procedimiento de su diseño y selección.

Tabla 74. Condiciones de operación de los casos de referencia

<i>Tipo de combustible</i>	<i>Biomasa (madera)</i>		<i>Polímero (LDPE)</i>	
<i>Denominación del caso</i>	BA	BV	PA	PV
<i>Temperatura de operación (°C)</i>	800	800	800	800
<i>Presión de operación (atm)</i>	1.2	1.2	1.2	1.2
<i>Ratio de equivalencia ER (-)</i>	0.3	0.3	0.3	0.3
<i>Ratio molar de vapor SC (mol_{vapor}/mol_c)</i>	0	0.6	0	0.6
<i>Flujo de combustible (kg/h)</i>	10	10	3.5	3.5
<i>Potencia de combustible (kW)</i>	50.6	50.6	37.9	37.9
<i>Flujo de aire (Nm³/h)</i>	11.9	11.9	12.1	12.1
<i>Flujo de vapor (kg/h)</i>	0	2.1	0	1.2

El reactor considerado opera en un rango de temperatura entre 700 y 900°C, de manera que parece razonable adoptar el punto intermedio (800°C) como temperatura de referencia.

Como ya se ha indicado en capítulos anteriores, el ratio de equivalencia (ER) define la relación molar entre el aire que entra como agente gasificante y el que se precisaría para someterlo a una combustión en condiciones estequiométricas, lo que a su vez depende de la composición elemental del combustible. El ratio de equivalencia determina la disponibilidad de oxígeno en el proceso, por lo que condiciona la extensión de los procesos de oxidación con respecto a los de gasificación. Esto tiene implicaciones muy relevantes tanto sobre el poder calorífico del gas de salida como sobre el balance de calor de la planta, ya que si se desea operar en condiciones autotermas los procesos de oxidación deberían suministrar calor suficiente para compensar la absorción de calor de las reacciones de gasificación. Por lo tanto, para que dos procesos de gasificación sean comparables, deberían operar con ratios de equivalencia similares.

En principio, el valor del ER puede controlarse tanto a través del caudal de combustible como el de aire. Sin embargo y como ya se ha comentado en el capítulo de resultados experimentales, resulta más recomendable mantener constante el caudal de aire, ya que variarlo implica introducir cambios significativos tanto en los procesos térmicos del reactor como sobre la fluidodinámica del lecho. Así, además de incrementarse las pérdidas de calor por convección, aumentar el flujo de aire trae consigo mayor velocidad superficial, lo que implica menor del tiempo de residencia de los gases en el lecho, más arrastre de partículas y, posiblemente, una fluidización no homogénea.

Por otro lado, al contrario que en los experimentos de un solo combustible, los de co-gasificación mantienen con frecuencia [3,9,10] caudales de combustible total, aire y vapor constantes, variando sólo la proporción entre los distintos combustibles. El objetivo es analizar la influencia de la sustitución parcial de un combustible por otro, y parece lógico que esta sustitución se realice en términos de ratio másico. Sin embargo, es importante notar que cuando la composición de los combustibles es muy diferente, variar el porcentaje de mezcla implica cambiar significativamente el ER al que se está operando.

Esto se ilustra en la Figura 88, donde se representa cómo cambia el ratio de equivalencia en función del flujo del caudal de aire entrante para la operación con biomasa (B) o plástico (P) en caudales de 10 15 kg/h. En dicha gráfica se ve, por un lado, que para cierto caudal de aire, un caudal de biomasa dado implica una operación a un ER muy superior que si se alimenta plástico. Por ejemplo, inyectar 14 m³/h de aire para una alimentación de combustible de 10 kg/h supone operar a ER = 0.35 en el caso de madera, mientras que es sólo ER = 0.12 en el de polímero. Esto no siempre se tiene en cuenta a la hora de analizar los resultados de la comparación en los experimentos de co-gasificación [9,10], pero se considera importante en el presente análisis.

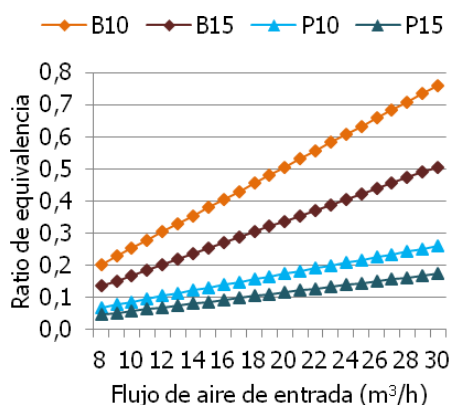


Figura 88. Influencia del flujo de aire de entrada sobre el ratio de equivalencia en función del combustible. LEYENDA: P = plástico, B = biomasa, 10 = 10 kg/h, 15 = 15 kg/h

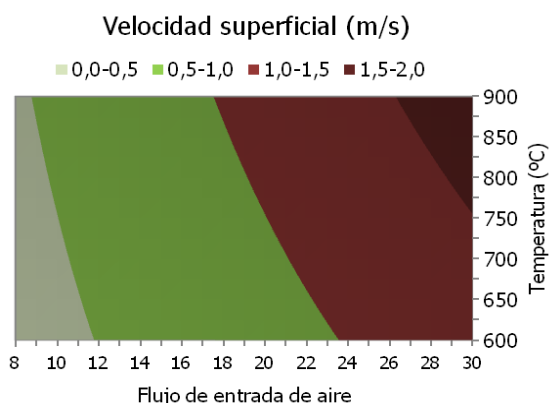


Figura 89. Influencia del flujo de aire de entrada sobre la velocidad superficial en el lecho

De esta manera, en esta investigación se ha considerado fundamental mantener en los casos de referencia condiciones de operación tanto viables como comparables. La viabilidad de la operación viene en parte condicionada por la velocidad del lecho, que para garantizar una buena fluidización debe ser entre 3 y 10 veces mayor que la de mínima fluidización, en función de la placa distribuidora que se emplee [11,12] y considerablemente inferior a la velocidad terminal de las partículas, para evitar su arrastre y elutriación hacia el exterior del reactor.

El rango típico de velocidad de superficial se encuentra entre 0.5 y 2 m/s [12], de modo que para alcanzarlo es preciso diseñar una operación dentro de la zona verde de

la gráfica de la Figura 89. Si se fija el flujo de entrada dentro de este rango y, con objeto de mantener las condiciones de operación comparables, se establece también el valor de ER. De la observación de la Figura 88 se concluye que deben escogerse caudales de combustible diferentes para cada combustible, lo que naturalmente se tendrá en cuenta a la hora de analizar los resultados obtenidos para cada caso.

Tal como se desprende del análisis bibliográfico realizado y como se demostrará a lo largo de este capítulo de resultados, el rango habitual del ratio de equivalencia en condiciones de gasificación se encuentra entre 0.2 y 0.4, ya que es en esta zona donde se obtienen las mejores eficiencias y balances de calor no endotérmicos. Por ello, se escoge el punto intermedio $ER = 0.3$ para el caso de referencia. Los flujos de entrada de aire y combustible se han seleccionado conjuntamente, para garantizar que todas las combinaciones de los casos se encuentran dentro de los rangos de operación de la planta considerada y que dan lugar a regímenes de fluidización viables.

Se examina a continuación el ratio de vapor gasificante, que frecuentemente se define en términos de proporción másica con respecto al flujo de combustible de entrada [1,13,14]. Esta definición es sencilla y puede ser suficiente para experimentos de un solo combustible, pero resulta poco apropiada para comparar el efecto de la disponibilidad de vapor sobre combustibles de composición muy diferente. Por ello, se considera más apropiado definir el ratio de vapor en términos molares, como la relación entre el flujo molar de vapor de entrada y el flujo molar de carbono que entra al reactor por cada kilo de combustible alimentado. De esta manera, el nuevo ratio de vapor (en adelante, SC), puede calcularse como se muestra en la Ec. 62:

$$SC = SB \text{ [kg}_{H_2O}/\text{kg}_{fuel}] \cdot M_{H_2O} \text{ [kg}_{H_2O}/\text{kmol}_{H_2O}] / Y_C \text{ [kmol}_C/\text{kg}_{fuel}] \quad \text{Ec. 62}$$

Esta definición arroja rangos de SC de entre 0 y 1.28 para los experimentos de biomasa analizados en la validación del modelo, y entre 0 y 0.99 para los de gasificación de plástico. Por lo tanto, para los experimentos con vapor se ha fijado un punto intermedio con SC igual a 0.6.

Por último, es importante mencionar que los análisis paramétricos se han diseñado con propósito científico, para analizar la respuesta del proceso ante las variables de operación, de manera que parámetros operacionales como el balance térmico o el consumo global de energía (considerando compresores, bombas o procesos de limpieza de gases) no se han considerado críticos. Sin embargo, en algunos de los estudios subsiguientes sí se tendrá en cuenta el balance neto de calor en el lecho fluido como resultado del análisis, en particular en la última sección del capítulo, destinada al diseño de las condiciones óptimas de operación.

2.2 Resultados de la gasificación

Los casos de estudio cuyas condiciones se resumen en la Tabla 74 han sido evaluados con el modelo de simulación, dando lugar a un amplio conjunto de resultados que se examinan a lo largo de las siguientes secciones. En primer lugar, se analizan los resultados globales de los procesos, en términos de tasas finales de generación de productos y residuos, características del gas resultante, eficiencia del proceso y balance neto de calor.

La Tabla 75 muestra los datos obtenidos para la generación final de cada uno de los productos en los cuatro casos de referencia. Su distribución puede analizarse en la Figura 90, que muestra la distribución másica de productos para los cuatro casos de referencia, expresada en términos específicos por unidad de combustible alimentado en la gráfica de la izquierda, y absolutos como flujo másico horario de cada especie en la de la derecha.

Tabla 75. Distribución de productos para los casos de referencia

	BA	BV	PA	PV
Tasa de gas no condensable Y_g (g/g _{fuel})	2.221	2.334	4.826	4.848
Tasa de alquitrán Y_{TAR} (g/g _{fuel})	0.033	0.034	0.257	0.260
Tasa de char no convertido $(1-x_C)$ (g/g _{fuel})	0.061	0.049	-	-
Tasa de cenizas Y_{cen} (g/g _{fuel})	0.050	0.050	-	-
Tasa de vapor de agua Y_{H_2O} (g/g _{fuel})	0.188	0.346	0.433	0.653
Volumen específico de gas no condensable $Y_{V,g}$ (m ³ N/kg _{fuel})	1.823	1.883	3.915	3.935
Concentración de alquitrán en el gas C_{TAR} (g/m ³ N)	17.96	17.63	65.60	65.77

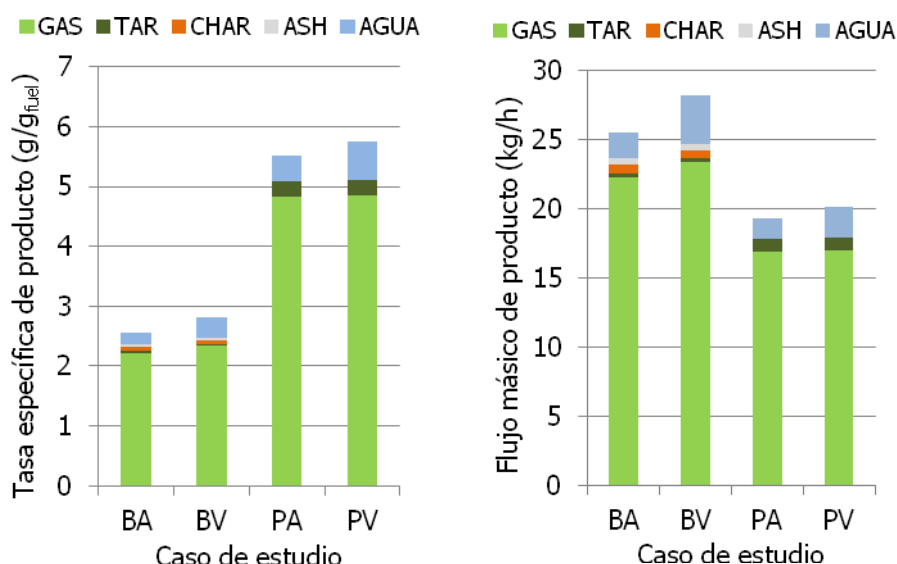


Figura 90. Generación de los productos de reacción por unidad de combustible alimentado (izquierda) y en términos de flujo másico (derecha). GAS es la generación de gases secos, TAR la de alquitranes residuales condensables, CHAR es el carbono fijo no reaccionado, ASH es la generación de cenizas y AGUA la producción de vapor condensable en el gas

Como se ve en la Figura 90, la tasa de generación de gases está en todos los casos entre el 80 y el 90% de la distribución de productos, que cuando se excluye el nitrógeno constituyen en torno a un 41% en los casos de biomasa y a un 25% para el plástico. Al examinar la tasa específica de productos de la gráfica izquierda, puede llamar la atención la diferencia que existe entre las producciones de gas en los estudios con madera y con plástico, ya que ésta última duplica a la primera. Conviene notar que esto no implica un flujo eficaz de gas del doble, porque en los experimentos con plástico se alimenta una cantidad de combustible muy inferior. En efecto, como se aprecia en la gráfica de la derecha, la producción real de gas en los experimentos de plástico es de hecho menor. En todo caso, resulta evidente que el potencial de generación de gases es superior para los residuos plásticos que para la madera.

Si se examinan ahora en la Tabla 75 las diferencias entre los casos de aire y vapor, se ve que la inclusión de vapor de agua en el sistema apenas influye sobre los resultados globales, en particular en el caso del combustible polimérico.

La Figura 91 permite observar en más detalle la distribución másica de los residuos de

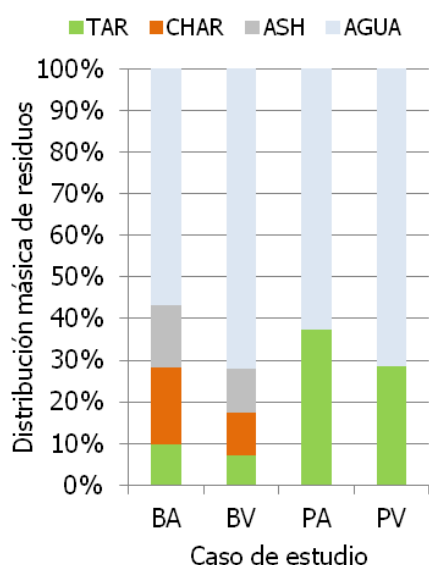


Figura 91. Distribución másica de los residuos generados en la gasificación

la reacción, que como se ha dicho constituyen menos de un 20% de los productos de la gasificación. En ella se advierte que la producción de alquitrán es varios órdenes de magnitud superior en los experimentos con plástico (cerca de un 25% de la tasa original de combustible) que con madera (que constituye sólo un 3% en peso). La introducción del vapor en el sistema mantiene la producción específica de alquitrán prácticamente constante en los casos de estudio con variaciones en torno al 1% con respecto a los casos con aire; esta variación es negativa en la operación con madera, pero positiva para las poliolefinas.

Ya que las poliolefinas puras presentan contenidos despreciables de carbono fijo y de cenizas en su composición, estos dos residuos sólo están presentes en los casos de gasificación de biomasa. Mientras que la producción de cenizas es independiente del

agente gasificante que se emplee, la conversión del carbono fijo mejora cerca del 20% con la introducción de vapor como resultado del aumento en las reacciones de gasificación (tanto la de intercambio agua-gas heterogénea como la reacción de Bouduard). Por su parte, la producción de agua es comparable en todos los casos, aunque es algo mayor para los experimentos de plástico, como resultado de una mayor presencia de hidrógeno en su composición. La introducción de vapor da lugar en ambos casos, como es natural, a cierto aumento en la presencia de agua en los residuos finales.

Una de las claves de la evaluación del proceso es la composición del gas de síntesis, cuyos resultados se muestran en la Tabla 76 en unidades volumétricas para los cuatro casos de referencia.

Tabla 76. Distribución volumétrica de productos (en base seca) para los casos de referencia

	BA	BV	PA	PV
H_2 (%)	11.58	13.35	6.88	7.41
CH_4 (%)	4.98	4.82	5.29	5.23
C_2H_4 (%)	1.30	1.26	3.58	3.54
CO (%)	13.57	13.10	4.26	3.71
CO_2 (%)	17.14	17.70	10.04	10.51
N_2 (%)	51.42	49.77	69.95	69.60

Para facilitar su análisis, estos datos se han representado en la Figura 92 en dos bases diferentes: considerando el nitrógeno en la gráfica de la izquierda, y en base libre de él a la derecha. Ya que los casos de referencia del polímero presentan relaciones aire:combustible considerablemente mayores (pese a que la relación estequiométrica, como se ha dicho, se mantiene constante), el contenido en nitrógeno es muy superior también – cerca de un 70%, en contraste con las concentraciones en torno al 50% de los experimentos con biomasa.

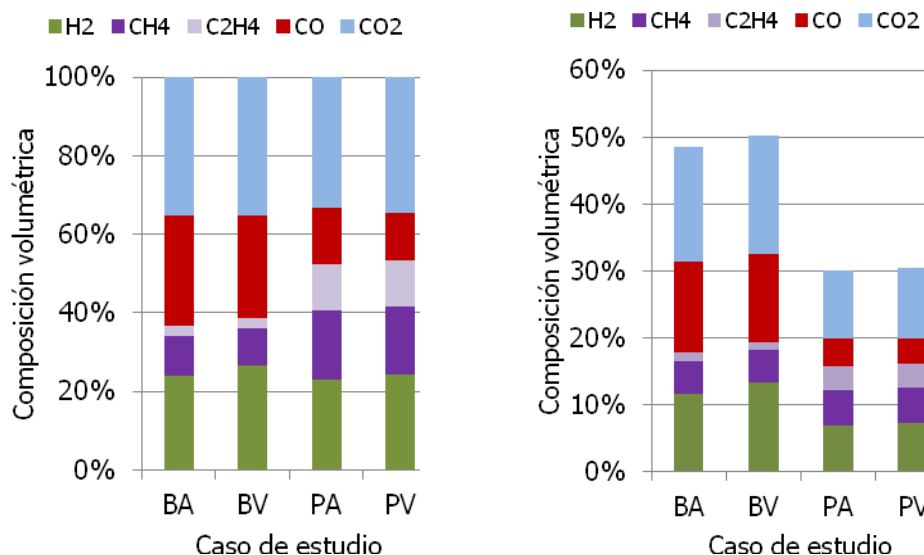


Figura 92. Composición volumétrica del gas de salida seco y limpio, considerando el contenido en nitrógeno (izquierda) y sin considerarlo (derecha)

En términos absolutos, éstos últimos dan lugar a concentraciones superiores tanto de hidrógeno como de óxidos de carbono, mientras que la generación de hidrocarburos ligeros es algo inferior. Comparando la distribución de productos sin tener en cuenta la tasa de nitrógeno, se aprecia que los dos combustibles arrojan proporciones comparables tanto de dióxido de carbono como de hidrógeno. Por su parte, la operación con plástico genera una proporción muy superior de hidrocarburos ligeros, en especial el etileno (producto del craqueo térmico de las cadenas poliméricas [17]), mientras que la tasa de CO es superior en los experimentos con madera como consecuencia de las reacciones secundarias de los alquitranes, que se dan en mayor extensión.

Por su parte, la influencia del vapor sobre la composición del gas sólo presenta influencia significativa en la proporción de hidrógeno, que aumenta un 15% en los experimentos de vapor con biomasa y un 7% con plástico. Este incremento se debe principalmente a la mayor extensión de las reacciones de gasificación del alquitrán, y además del char sólido en el caso de la madera.

Las diferencias en la composición se traducen, naturalmente, en los parámetros de eficiencia que permiten evaluar el resultado global del proceso, tal como se muestra en la Tabla 77.

Tabla 77. Parámetros de eficiencia de los procesos de gasificación

	BA	BV	PA	PV
<i>Eficiencia de conversión de carbono CCE (%)</i>	85.0	87.5	66.0	65.8
<i>Conversión del char X_C (%)</i>	49.4	58.8	-	-
<i>Potencia generada en el gas W_g (kW)</i>	27.9	29.1	20.1	20.0
<i>Poder calorífico del gas PCI (MJ/m³N)</i>	5.5	5.6	5.3	5.2
<i>Producción específica de energía E_{fuel} MJ/kg_{fuel})</i>	10.0	10.5	20.7	20.6
<i>Eficiencia de gas frío (CGE, %)</i>	55.3	57.6	53.1	52.8

En primer lugar, se examina la producción específica de energía. En todos los casos, el proceso da lugar a un gas con un poder calorífico muy similar, en torno a 5.5 MJ/m³N para la biomasa y a 5.2 MJ/m³N para los experimentos con plástico. Esta similitud

resulta notable si se tiene en cuenta que la proporción de nitrógeno presente en el gas de poliolefina es muy superior; el menor volumen de gases combustibles se compensa con el elevado poder calorífico de los hidrocarburos ligeros, cuyo contenido es (como se ha visto) una fracción importante de aquellos. Como se ve, la introducción de vapor en el proceso apenas afecta al poder calorífico del combustible, dando lugar a un ligero incremento en caso de la biomasa (que, como se verá, tiene su origen en la promoción de la conversión del char), y una mínima disminución en la gasificación de plástico (que más adelante se demostrará relacionada con un ligero desplazamiento de la reacción water-gas shift).

Por otro lado, la producción de energía por unidad de combustible alimentado es claramente superior en los experimentos con plástico, del orden del doble que en los de madera. Dicha proporción es muy similar a la que presenta el combustible original (la densidad energética de la poliolefina es mayor que la de la biomasa), lo cual se traduce en eficiencias finales de gas frío (CGE) comparables para ambos combustibles, aunque algo superiores para el caso de la biomasa.

Una de las razones de esa ligera ventaja por parte de la biomasa se encuentra en la conversión de carbono (CCE) que, como se ve, es bastante mejor en sus experimentos. El motivo es que la gasificación de plásticos arroja una gran cantidad de residuos en forma de alquitranes, que evitan que una parte del carbono y del hidrógeno del combustible original se transformen en especies gaseosas combustibles. Los experimentos con vapor dan lugar a una eficiencia de gas frío algo mejor en los casos de biomasa (2.3 puntos superior), principalmente a causa de los casi 10 puntos de mejora en la del char. En cambio, apenas afecta a la transformación del plástico, que mantiene sus eficiencias de CGE y CCE prácticamente constantes.

Por último, se considera importante examinar el balance neto de calor en el lecho fluido para los cuatro casos de referencia, ya que uno de los criterios de diseño habituales para plantas de las características que aquí se consideran consiste en operar en condiciones autotermas. La Figura 93 representa la distribución porcentual de flujos principales de entrada y salida de calor en el proceso, donde los primeros se representan con signo positivo y los sumideros de energía con signo negativo. El balance térmico se deduce de la comparación de la zona positiva con la negativa; si la magnitud de la primera es mayor que la segunda será exotérmica, si sucede a la inversa el proceso es endotérmico, mientras que si son aproximadamente iguales la operación es autoterma.

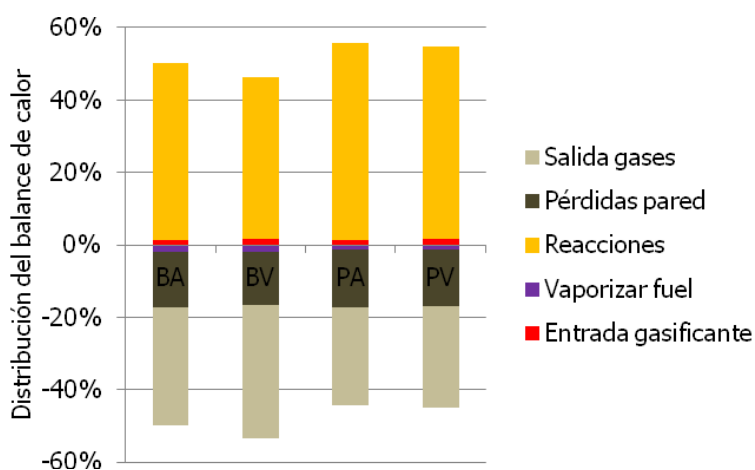


Figura 93. Balances de calor en el lecho para los cuatro casos de referencia

El principal suministro de calor es el balance neto de entalpías de reacción, mientras que el calor sensible que aporta el gasificante constituye sólo una fracción mínima. Por su parte, las pérdidas térmicas en las paredes constituyen aproximadamente un

tercio de los sumideros de calor, mientras que el resto corresponde básicamente al calor sensible que escapa con el gas producto, ya que el calor preciso para calentar, secar y devolatilizar el combustible es en todos los casos muy pequeño.

El balance de todos los flujos térmicos resulta aproximadamente nulo en el caso de la gasificación de biomasa con aire, mientras que el proceso con vapor resulta ligeramente endotérmico, principalmente como consecuencia del incremento relativo de las reacciones de gasificación. Por el contrario, ambos casos de gasificación de plásticos son exotérmicos en las condiciones de operación seleccionadas, con diferencias muy pequeñas entre el caso de aire y el de vapor.

2.3 Perfiles fluidodinámicos

Además de informar sobre los resultados globales de operación del sistema, el modelo de simulación diseñado es capaz de proporcionar perfiles axiales de los parámetros operacionales y termoquímicos más relevantes. En primer lugar, se analiza el perfil de algunos parámetros fluidodinámicos claves.

La principal ventaja de los reactores de lecho fluido es el elevado nivel de contacto que se genera entre los reactivos gracias al nivel de mezcla que proporciona la fluidización del material del lecho, así como la estabilidad térmica que deriva de ésta. En este tipo de sistemas, es importante mantener una fluidización estable y homogénea, con el objeto de garantizar una mezcla eficaz y evitar la formación de canales preferenciales que la impedirían. En términos generales, los parámetros más característicos de la fluidización de un lecho son la fracción de vacío y la velocidad del gas correspondientes a cada fase. Como ya se ha dicho, el modelo considera las fases de emulsión (que contiene las partículas sólidas y el gas intersticial que las mantiene en estado de fluidización, y burbuja). La Figura 94 muestra los perfiles axiales de la fracción de vacío del lecho (ϵ , definida aquí como porcentaje del volumen total que ocupa cada fase en una rodaja) en cada una de las fases y en la mezcla global del lecho.

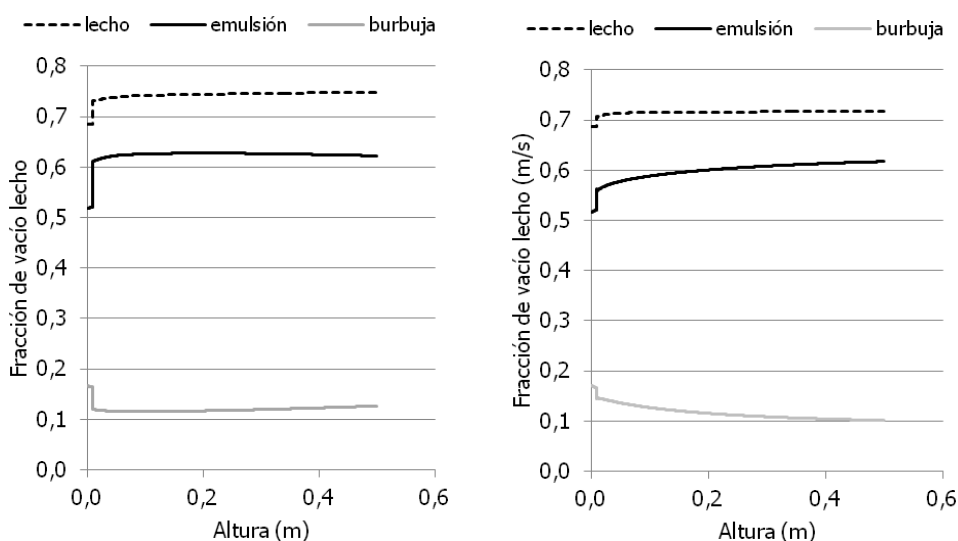


Figura 94. Perfiles axiales de la fracción de vacío del lecho para la gasificación de madera (izquierda) y plástico (derecha)

La comparación de ambas gráficas muestran que los órdenes de magnitud de los parámetros son análogos para ambos casos. Si bien ambos experimentos muestran tasas de expansión análogas en la base del lecho (cuando todavía no se ha realizado la inyección de combustible), los experimentos con biomasa muestran una expansión

total del lecho algo superior a las de los plásticos a partir del punto de alimentación; esto se debe a que la operación diseñada da lugar a una proporción de combustible mayor, y por tanto también aumenta la cantidad de volátiles netos generados y el volumen de gas producido. En ambos casos, la expansión del lecho aumenta ligeramente a causa de la producción neta de gases más ligeros conforme las reacciones evolucionan, si bien se mantiene fundamentalmente estable, lo que es consistente con observaciones de otros investigadores [15].

Los resultados muestran en ambos casos una proporción de volumen ocupado por la emulsión muy superior a la de las burbujas, si bien éste muestra cierta variación con la altura del lecho. En los experimentos con biomasa se observa un ligero aumento de la proporción de burbujas, mientras que con el plástico la burbuja pierde presencia con la altura. Esto se asocia a la suposición, ya descrita en los capítulos de modelado, de que el gas resultante de las reacciones heterogéneas se transfiere a la fracción burbuja; ya que el material polimérico no contiene carbono fijo, este tipo de reacciones no se dan en estos experimentos y por lo tanto no se observa este fenómeno.

El comportamiento de la velocidad del gas a lo largo de toda la altura del reactor puede observarse en la Figura 95. Dentro del lecho fluido (de aproximadamente 0.5 m de altura, de acuerdo a las especificaciones del caso) se muestra la velocidad de cada fase, emulsión y burbuja, calculada como su flujo volumétrico de gas con respecto a su fracción de vacío en cada altura. Por su parte y como es habitual en este tipo de reactores, la velocidad de gas en el reactor se expresa, tanto a lo largo de la altura del lecho como en las zonas libres, como el flujo global de gas con respecto al área interna total del reactor. Donde comienza el ensanchamiento del lecho se observa una disminución abrupta de la velocidad, de manera que en el freeboard los gases ascienden más lentamente, con objeto de garantizar un tiempo de residencia suficiente en su interior. En las zonas libres del lecho la velocidad de los gases se mantiene esencialmente estable, ya que no existe producción neta de sustancias sino sólo transformaciones de unas especies gaseosas en otras.

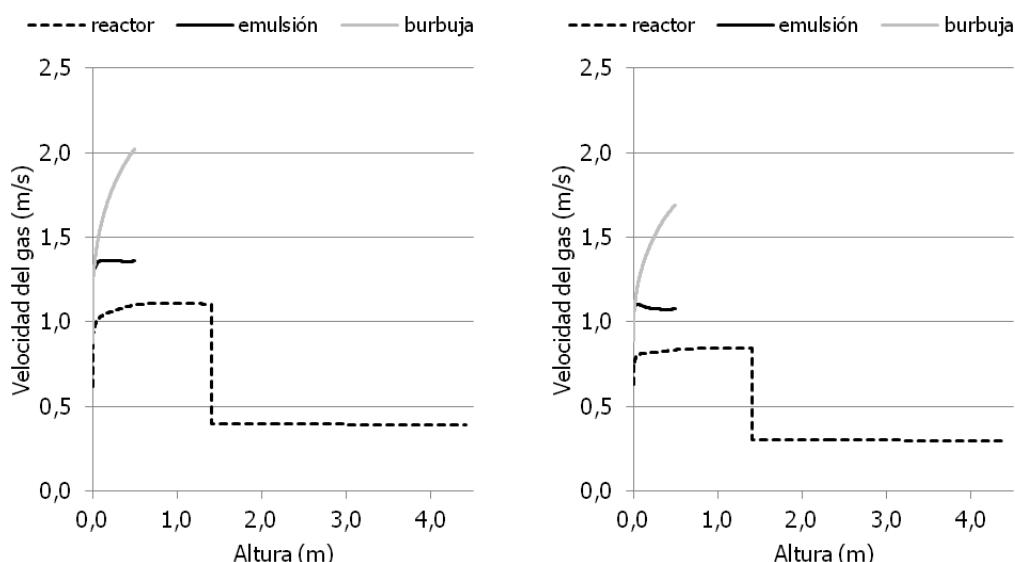


Figura 95. Perfiles axiales de la velocidad superficial del lecho para la gasificación de madera (izquierda) y plástico (derecha)

Como se ve en la gráfica, los perfiles de los experimentos con madera y con polietileno son muy similares, si bien el orden de magnitud es algo menor en este último como consecuencia, como se ha dicho, de la menor proporción global de gases que surge de la propia definición del caso de estudio.

2.4 Reacciones químicas implicadas

Los perfiles de flujo molar en cada proceso son el resultado del conjunto de reacciones químicas homogéneas y heterogéneas que tienen lugar en el interior del reactor. El tipo de reacciones puede variar en función del tipo de combustible que se emplea ya que, tal como se ha visto en el capítulo de modelado, los materiales poliméricos dan lugar a algunas especies que no aparecen en proporción significativa con la biomasa, tales como olefinas o parafinas de cadenas medias y largas. En todo caso, ambos procesos son análogos, y las diferencias de composición en el gas final son principalmente consecuencia del resultado de la pirólisis primaria y de las condiciones de operación. En esta sección se analiza la influencia del tipo de combustible sobre la extensión en la que se dan las distintas reacciones químicas del proceso de gasificación, detallando finalmente la evolución de las especies químicas en el interior del reactor.

2.4.1 Vista general de las reacciones homogéneas

En primer lugar, se analiza el comportamiento de las reacciones homogéneas, que tienen lugar en la fase gaseosa de las distintas etapas del reactor. Los datos referentes a la extensión global de las reacciones implicadas en los procesos de gasificación de biomasa y de plástico con aire (respectivamente, BA y PA) y con vapor (BV y PV) pueden consultarse en la Tabla 78 y la Figura 96.

Tabla 78. Velocidad global de las reacciones homogéneas en el reactor de gasificación (kmol/m³s)

		BA	BV	PA	PV
oxidación	H₂	$7.91 \cdot 10^0$	$8.11 \cdot 10^0$	$8.09 \cdot 10^0$	$8.28 \cdot 10^0$
	CH₄	$7.46 \cdot 10^{-1}$	$7.06 \cdot 10^{-1}$	$8.02 \cdot 10^{-1}$	$7.92 \cdot 10^{-1}$
	C₂H₄	$3.80 \cdot 10^{-1}$	$3.64 \cdot 10^{-1}$	$7.12 \cdot 10^{-1}$	$7.03 \cdot 10^{-1}$
	C₄H₈	-	-	$3.65 \cdot 10^{-1}$	$3.61 \cdot 10^{-1}$
	CO	$3.87 \cdot 10^0$	$3.61 \cdot 10^0$	$2.05 \cdot 10^0$	$1.97 \cdot 10^0$
	AR	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$	$5.80 \cdot 10^{-1}$	$5.69 \cdot 10^{-1}$
	AL	-	-	$4.10 \cdot 10^{-1}$	$4.05 \cdot 10^{-1}$
	S	$7.88 \cdot 10^{-1}$	$7.80 \cdot 10^{-1}$	$0.00 \cdot 10^0$	$0.00 \cdot 10^0$
reformado	CH₄	$9.77 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$9.16 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$
	C₂H₄	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-3}$	$5.65 \cdot 10^{-3}$	$6.54 \cdot 10^{-3}$
	WGS	$7.62 \cdot 10^0$	$8.70 \cdot 10^0$	$3.57 \cdot 10^0$	$3.95 \cdot 10^0$
	AR	$4.74 \cdot 10^{-3}$	$4.92 \cdot 10^{-3}$	$9.40 \cdot 10^{-6}$	$9.45 \cdot 10^{-6}$
aroma- tización	C₂H₄	$1.97 \cdot 10^{-15}$	$1.78 \cdot 10^{-15}$	$1.31 \cdot 10^{-14}$	$1.21 \cdot 10^{-14}$
	AL_H₂	-	-	$6.62 \cdot 10^{-2}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$
	AL_CH₄	-	-	$6.62 \cdot 10^{-2}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$
craqueo	C₂H₄	-	-	$3.10 \cdot 10^{-3}$	$2.99 \cdot 10^{-3}$
	AL	-	-	$5.41 \cdot 10^{-2}$	$5.40 \cdot 10^{-2}$
	AR	$3.17 \cdot 10^0$	$3.15 \cdot 10^0$	$8.45 \cdot 10^{-1}$	$8.30 \cdot 10^{-1}$
	S	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$	$2.44 \cdot 10^{-6}$	$2.32 \cdot 10^{-6}$

En ellas se observa que las reacciones que se dan en mayor extensión son la oxidación del hidrógeno (que sucede de forma casi instantánea y genera vapor de agua) y el equilibrio agua-gas (WGS) que, en términos netos, consume vapor y monóxido de carbono y genera hidrógeno y dióxido de carbono. En una medida sólo algo inferior, se

tienen la oxidación del monóxido de carbono, que consume CO y genera CO₂, y el craqueo del alquitrán primario el cual, como se ha analizado en el capítulo anterior, da lugar a una variedad de especies ligeras además de una fracción de alquitrán secundario.

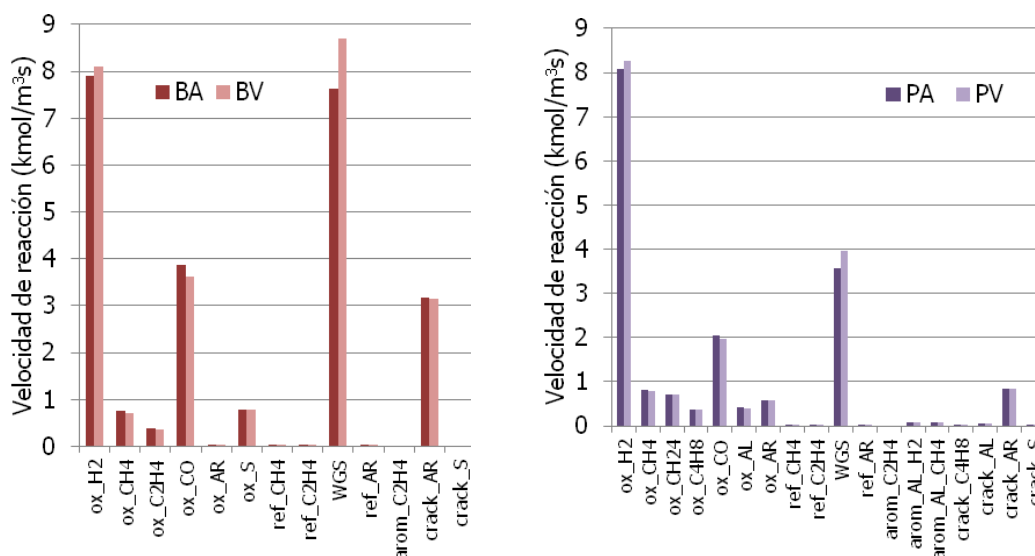


Figura 96. Velocidad de las reacciones homogéneas en la gasificación de biomasa con aire (BA) y con aire-vapor (BV), y de plástico con aire (PA) y con aire-vapor (PV). La nomenclatura de las reacciones se corresponde con la descrita en la Tabla 78, considerando que la etiqueta ox_ designa a las reacciones de oxidación, ref_ a las de reformado, WGS es la reacción de intercambio agua-gas, arom_ indica reacciones de aromatización y crack_ las de craqueo térmico de alquitranes

En términos generales, los casos con plástico presentan tasas de reacción inferiores a los de biomasa, a excepción de la oxidación de hidrógeno; como la proporción de éste en la pirólisis primaria es considerablemente superior, la oxidación casi instantánea que sucede en la base del reactor resulta de magnitud comparable en ambos casos. También la oxidación de las especies carbonosas ligeras es comparable, mientras que la combustión del alquitrán primario es superior en los casos de plástico, lo que compensa la ausencia de óxidos de carbono en la pirólisis primaria.

Si se analizan ahora los mecanismos de generación de alquitrán, se advierte que la aromatización sólo es relevante en la gasificación de plásticos, donde parte de las parafinas sufren este tipo de transformación, mientras que la condensación de etileno presenta tasas de reacción muy pequeñas comparadas con el resto de reacciones. En cuanto a los procesos de destrucción de estas especies, tal como se esperaba es más rápido el craqueo del tar de biomasa que el de polímero, de naturaleza menos reactiva tanto en su fracción alifática como aromática. Comparando los casos con aire con los que inyectan también vapor, se advierte que las diferencias son, de nuevo, pequeñas. Como es natural, las mayores diferencias se observan en las reacciones de reformado, incluyendo el intercambio agua-gas.

2.4.2 Vista general de las reacciones heterogéneas

Las reacciones heterogéneas, que sólo están presentes en los procesos con biomasa, constituyen una contribución relevante al resultado global. La Tabla 79 y la Figura 97 muestran la extensión en la que suceden las tres reacciones heterogéneas consideradas en el modelo, la primera en términos absolutos (expresada en kmol/m³s) y la segunda en relativos (como contribución porcentual al consumo de carbono sólido). Como se ve, a pesar de que el capítulo anterior mostraba que la reacción de oxidación es mucho más rápida que la de reformado húmedo, su extensión neta en todo el volumen del reactor es comparable, y de hecho las reacciones de reformado

tienden a suceder en una extensión algo mayor. La reacción de Boudouard, por su parte, es aproximadamente un orden de magnitud menor.

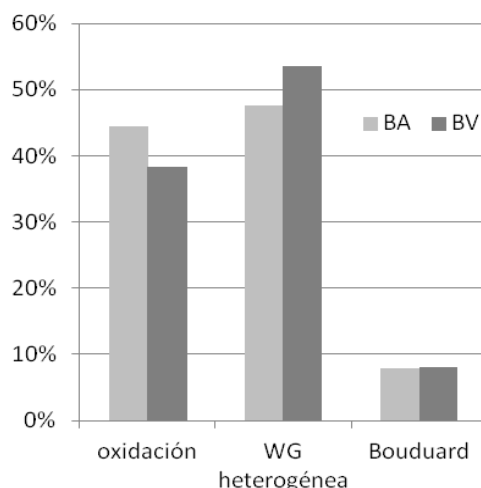


Figura 97. Extensión relativa de las tres reacciones heterogéneas en la gasificación de madera con aire (BA) y con vapor (BV)

Tabla 79. Velocidad global de las reacciones heterogéneas en el lecho ($\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$)

	BA	BV
Oxidación	1.70	1.77
Reformado	1.78	2.42
Boudouard	0.29	0.36
Conversión total	49.4%	58.8%

Se observa también que la adición de vapor al agente gasificante potencia todas las reacciones, ya que la reactividad del char de biomasa se incrementa con la presencia de vapor como consecuencia de una mayor accesibilidad a los centros activos. En términos relativos, en todo caso, el máximo incremento se da en la reacción de reformado, a consecuencia de un aumento de la disponibilidad de vapor de agua en todo el volumen del lecho, por lo que su importancia relativa se incrementa notablemente hasta alcanzar el 52% del consumo del char. En términos globales, la conversión total del char asciende del 49% a casi el 59% como consecuencia de la presencia de vapor.

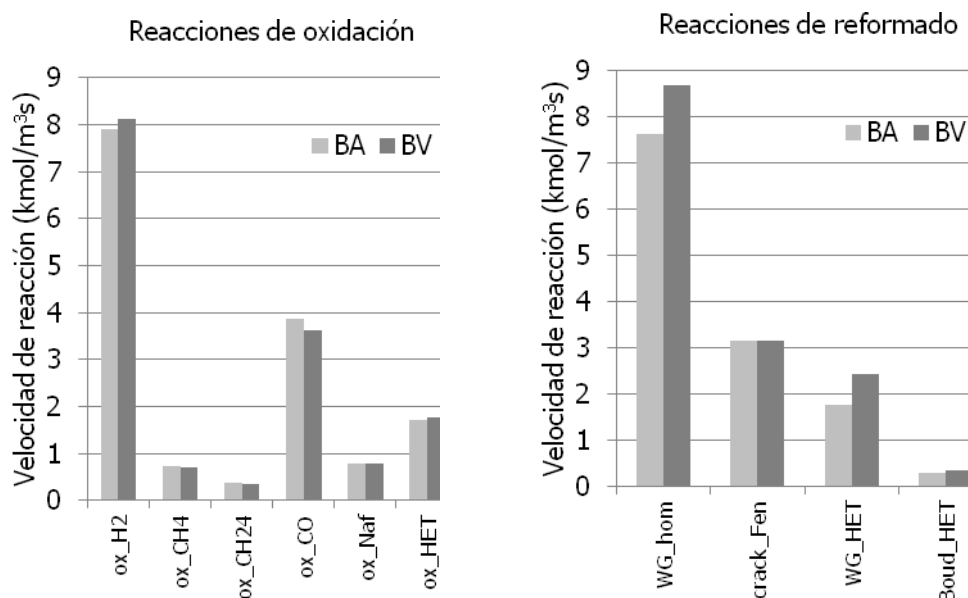


Figura 98. Comparación de las reacciones homogéneas y heterogéneas de oxidación (izquierda) y de reformado (derecha), para la gasificación de madera con aire (BA) y con vapor (BV)

La Figura 98 permite comparar la extensión relativa de las reacciones heterogéneas con las homogéneas de naturaleza similar. Así, en la gráfica de la izquierda se observa que la oxidación heterogénea se da en una extensión de aproximadamente la mitad de extensión que la oxidación del monóxido de carbono, y más del doble que los hidrocarburos ligeros. En cuanto a las reacciones de reformado, mientras que la

reacción de Boudouard es notablemente inferior al resto, la tasa de intercambio agua-gas heterogéneo es aproximadamente un tercio que la homogénea.

2.4.3 Perfil de concentración de las especies químicas

La mezcla entre las especies químicas da lugar a un amplio conjunto de reacciones, que determinan la composición final del gas. En la base del reactor, el gas está formado solamente por el agente gasificante (compuesto por mezclas de nitrógeno, oxígeno y vapor), que comienza a ascender y puede empezar a reaccionar con las partículas de char de biomasa que se encuentran distribuidas homogéneamente en el lecho. En el punto de entrada de combustible, a este gas se añaden los volátiles desprendidos instantáneamente en el combustible; a partir de dicha altura, el gas va evolucionando continuamente en su ascenso como producto de las distintas reacciones heterogéneas del lecho, y homogéneas a lo largo de toda la altura del reactor.

La Figura 99 ilustra esta evolución, mostrando el flujo másico de las especies principales en el caso de la gasificación de biomasa con aire. El nitrógeno ha sido excluido de la representación porque se trata de un gas inerte, de modo que no participa en las reacciones, y su proporción es mucho mayor que el resto de las especies. Con objeto de facilitar la interpretación de la gráfica, en la gráfica se han representado con sendas líneas verticales los límites de la altura del lecho fluido (de aproximadamente 1 m) y del ensanchamiento del reactor (a 1.4 m de altura).

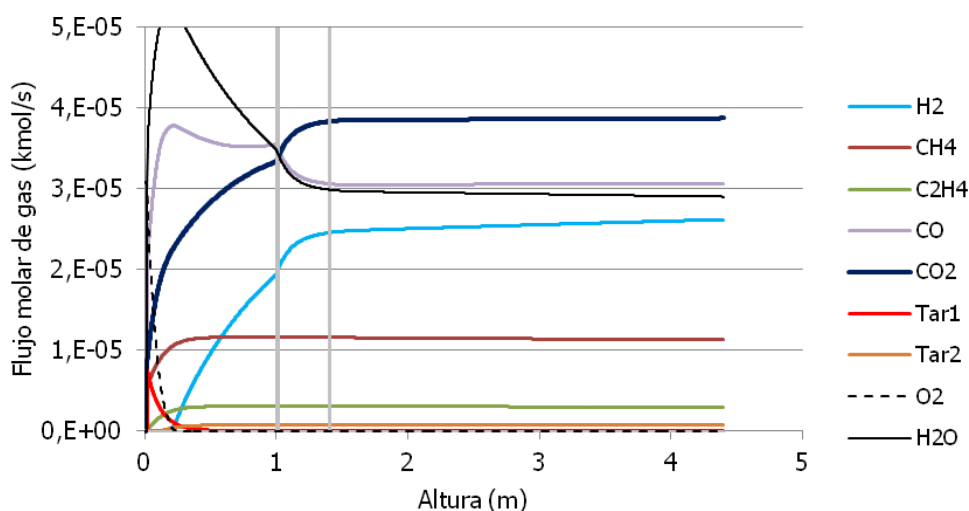


Figura 99. Perfiles axiales de flujo molar para la gasificación de madera con aire

Como se ve en la figura, el oxígeno que accede con el aire de entrada se consume muy deprisa, en las reacciones de combustión homogéneas y heterogéneas. Esto da lugar a un incremento muy rápido de las proporciones de monóxido, dióxido de carbono y vapor de agua, las cuales permanecen siendo mayoritarias durante todo el perfil. En contraste, no se detecta hidrógeno mientras queda oxígeno en el gas, ya que la combustión de éste es casi instantánea.

Cuando se agota el oxígeno, las reacciones de reformado con vapor cobran importancia, de modo que la proporción de éste cae muy deprisa. Esto se traduce principalmente en la generación de hidrógeno, cuyo flujo molar crece hasta alcanzar a la salida del lecho fluido aproximadamente la mitad del de los componentes mayoritarios. A la salida del lecho fluido, estos continúan interaccionando entre sí, evolucionando hacia el equilibrio de la reacción de intercambio agua-gas mediante la generación de hidrógeno y CO_2 a costa del consumo de CO y vapor de agua. Si bien no

se llega a alcanzar el equilibrio químico, la evolución neta de las composiciones de los elementos a lo largo del freeboard es de magnitud mucho menor que los cambios que se experimentan en la base del lecho.

Además de estos componentes mayoritarios, se tienen en el gas hidrocarburos ligeros (representados en el modelo por metano y etileno) y alquitranes primario (Tar1, que en el modelo adopta las propiedades del fenol) y secundario (Tar2, representado por el naftaleno). Como ya ha sido advertido por otros autores [16], los hidrocarburos ligeros apenas evolucionan con respecto a su generación original en la devolatilización primaria, de ahí la importancia de realizar una buena estimación inicial de su concentración. En cuanto a la presencia del alquitranes, ambas especies tienden a desaparecer en la base del reactor conforme se consumen, a consecuencia de las reacciones de combustión. Sin embargo, cuando se agota el oxígeno cobran importancia las reacciones de descomposición, las cuales transforman rápidamente (en el interior del lecho fluido) el alquitrán primario no sólo en especies ligeras, sino también en una fracción de hidrocarburos pesados de carácter muy poco reactivo, que apenas sufren transformaciones y por tanto salen con el gas resultante.

La Figura 100 muestra la evolución de los gases en el caso de la gasificación de plástico. De nuevo, se tienen flujos molares de todas las especies inferiores a los de la biomasa a causa de la definición del caso, pero aquí resulta de interés la proporción entre ellas. En términos generales, se puede observar un progreso más lento de todas las especies: el oxígeno tarda más en agotarse, el alquitrán primario no se descompone por completo dentro del lecho, etc. Además, al contrario del caso de la biomasa, la combustión de las especies genera mayoritariamente CO y no CO₂, si bien la proporción entre ambas se invierte a lo largo de la altura del reactor como producto de la reacción agua-gas, que tiene más impacto relativo en este caso. Como ya se ha comentado en secciones anteriores, la relación entre hidrocarburos ligeros y óxidos de carbono es muy superior en la gasificación de plásticos, debido a la gran proporción de estas especies que se produce en la devolatilización primaria; en todo caso, tampoco aquí se producen variaciones notables con respecto a ésta durante su tiempo de residencia en el reactor. Por último, cabe señalar que, si bien la dinámica de degradación es más lenta, el alquitrán primario logra descomponerse por completo, si bien una parte del mismo se transforma en una especie inerte de alquitrán secundario (aquí representada por el naftaleno).

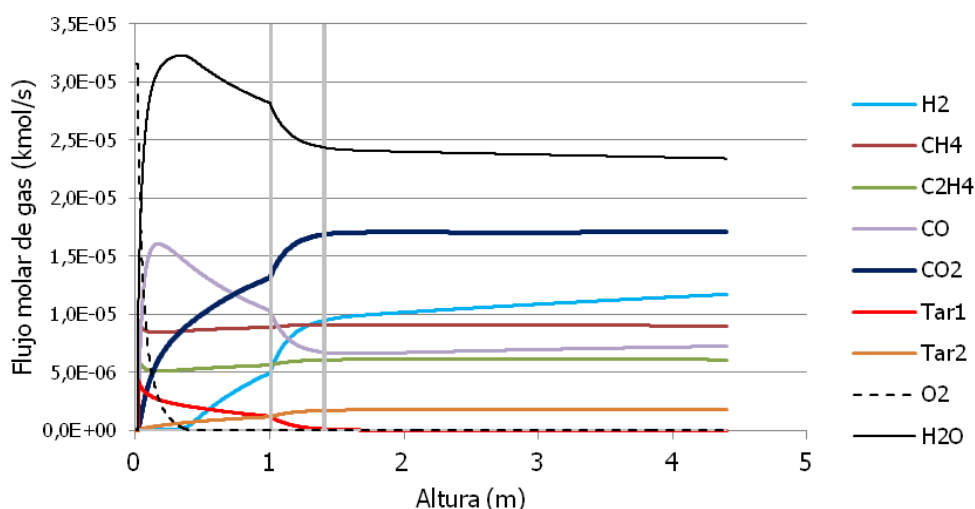


Figura 100. Perfiles axiales de flujo molar para la gasificación de polietileno con aire

La Figura 101 muestra el perfil axial de flujo molar para la gasificación de madera con mezcla de aire y vapor. Comparada con su análoga de sólo aire (Figura 99), la influencia más clara se encuentra en la generación de hidrógeno, que es notablemente

superior en el caso con vapor, mientras que la producción de CO_2 se incrementa sólo ligeramente. El resto de las especies no sufren cambios significativos.

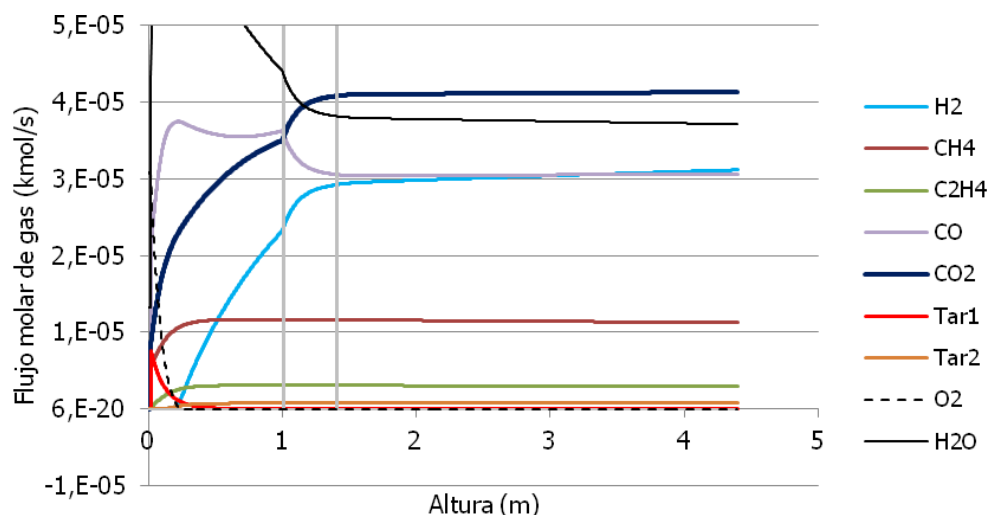


Figura 101. Perfiles axiales de flujo molar para la gasificación de madera con vapor

El proceso de gasificación de polietileno con vapor, que se muestra en la Figura 102, muestra una influencia menor todavía. Sólo el dióxido de carbono y el hidrógeno parecen incrementarse en pequeña medida, a costa de una ligera destrucción de monóxido de carbono a través de la reacción de equilibrio agua-gas. En todo caso, en términos generales el empleo de vapor apenas afecta a los perfiles de flujo molar de las distintas especies.

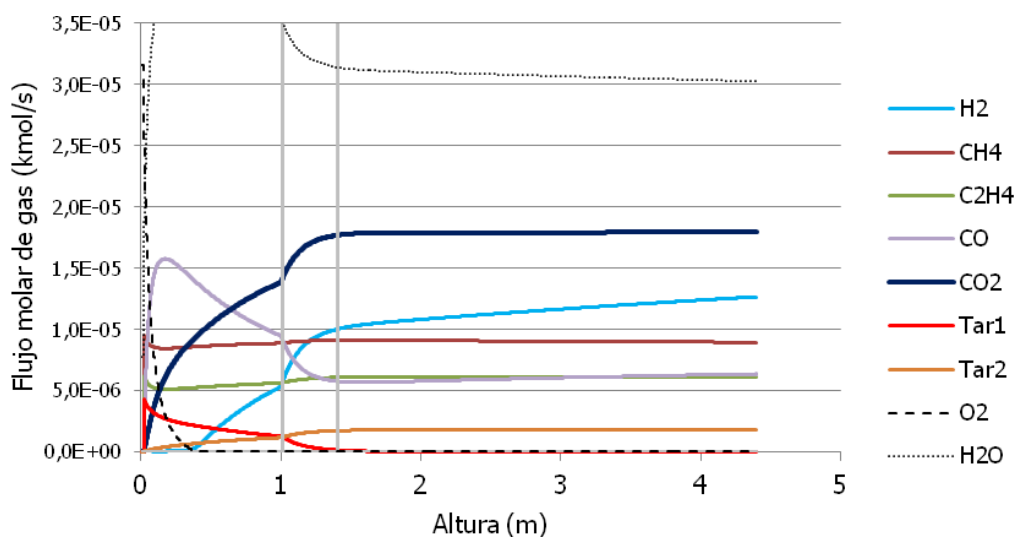


Figura 102. Perfiles axiales de flujo molar para la gasificación de polietileno con vapor

2.5 Análisis del proceso de co-gasificación

Una vez realizado el análisis preliminar de los procesos de gasificación de cada combustible, se examina a continuación el procesado conjunto de madera y polietileno. Para ello, en primer lugar es preciso definir el diseño de los casos de estudio, de forma que sean comparables y sea posible extraer conclusiones acerca del

proceso. En primer lugar, la temperatura debe mantenerse constante, ya que tiene una fuerte influencia sobre la extensión de las reacciones químicas. Por otra parte, el flujo de agente gasificante también es uno de los parámetros críticos, ya que además del ratio de equivalencia determina la velocidad del gas en el interior del lecho, y con ella la calidad de la fluidización y el tiempo de residencia de las especies gaseosas.

Como ya se ha discutido anteriormente, la consideración de combustibles de naturaleza diversa implica que para flujos iguales de sólido y agente gasificante, el ratio de equivalencia varía considerablemente. Por lo tanto, es preciso tener en cuenta que definir el porcentaje de mezcla tiene también implicaciones acerca de la variación del ratio de equivalencia, o bien de la cantidad de combustible alimentado.

En la literatura científica, la tasa de mezcla se ha definido a veces como porcentaje en masa (por ejemplo, en los ejemplos de Grieco [50], García-Bacaicoa [17], Pinto [5] o Aznar [18]) y otras como porcentaje del contenido energético final que aporta cada combustible (como en las investigaciones de Wilk [9] o de Aigner [19]). La primera definición implica mantener el caudal de combustible constante, si bien también trae consigo variaciones del ratio de equivalencia superiores al porcentaje de mezcla en base energética. En la presente investigación se ha adoptado la segunda definición (en base energética), considerando en primer lugar que los casos son más comparables de esta manera, y en segundo que resulta razonable que las aplicaciones energéticas dimensionen en el proceso con respecto a su valor calorífico.

Bajo esta perspectiva, se han diseñado los experimentos de co-gasificación en base al ratio energético de polímero RPE (definido según la Ec. 63), manteniendo la entrada total de energía en 50.5 kW (equivalentes a 10 kg/h de biomasa) y definiendo el resto de las condiciones que se muestran en la Tabla 80. Ésta muestra cómo el diseño realizado permite variar el porcentaje de plástico de forma consistente, manteniendo el flujo de aire (y, por tanto la velocidad superficial) constante y con una variación pequeña del ratio de equivalencia entre el 0.3 y el 0.22).

Como se verá más adelante, esta definición permite además operar con balances de energía muy cercanos a la operación autoterma.

$$RPE = (m_{\text{plástico}} \cdot PCI_{\text{plástico}}) / (m_{\text{biomasa}} \cdot PCI_{\text{biomasa}} + m_{\text{plástico}} \cdot PCI_{\text{plástico}}) \quad \text{Ec. 63}$$

Tabla 80. Condiciones de operación en los casos de co-gasificación

<i>Denominación del caso</i>	M0	M25	M50	M75	M100
<i>Ratio de energía de polímero RPE</i>	0	0.25	0.50	0.75	1
<i>Ratio másico de polímero RP</i>	0	0.13	0.32	0.58	1
<i>Potencia total alimentada W_{fuel} (kW)</i>	50	50	50	50	50
<i>Flujo total de combustible M_{fuel} (kg/h)</i>	10	8.7	7.3	6.0	4.7
<i>Flujo de biomasa M_B (kg/h)</i>	10	7.5	5.0	2.5	0
<i>Flujo de polímero M_P (kg/h)</i>	0	1.2	2.3	3.5	4.7
<i>Flujo de aire v_{AIRE} (Nm³/h)</i>	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
<i>Ratio de equivalencia ER (-)</i>	0.30	0.28	0.25	0.24	0.22
<i>Velocidad superficial u_g (m/s)</i>	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

A continuación se exponen los resultados obtenidos en la simulación de estos casos, con el objeto de analizar la influencia de la mezcla de combustibles con respecto a los casos de gasificación individual, y analizar las implicaciones prácticas que la co-gasificación trae consigo.

El primer parámetro examinado es la generación de alquitrán, que se muestra en la Figura 103 en términos específicos (por unidad de combustible) y absolutos (como producción másica por hora). La introducción de los residuos poliméricos trae consigo un incremento del 400% de la producción específica de alquitrán por unidad de combustible, lo que supone en los casos aquí definidos duplicar la generación neta de alquitrán en el proceso.

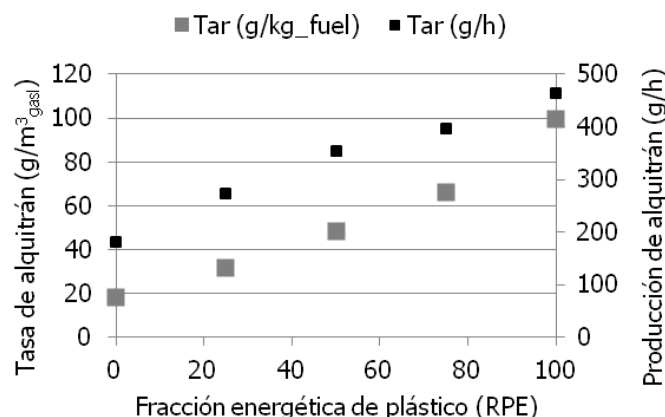


Figura 103. Influencia del ratio de polímero sobre la eficiencia del proceso (izquierda) y la composición del gas de síntesis (derecha)

Esto presenta evidentes implicaciones asociadas a la gestión de estas sustancias; durante el proceso, hace necesario incrementar las medidas de prevención de la deposición en el interior de los conductos de salida de gases, y además exige un esfuerzo muy superior destinado a la limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis. Por otro lado, el aumento de la producción de alquitranes puede en principio suponer también un impacto sobre la eficiencia del proceso, ya que supone que una parte del carbono del combustible original sale en forma de residuo y por tanto se descarta.

La Figura 104 muestra la variación con respecto a la fracción de plástico de la eficiencia global del proceso (izquierda) y de la composición final del gas (derecha). En ella se advierte cómo la conversión global de carbono cae cerca de un 30% (desde un 85% hasta un 60%) cuando se aumenta la proporción de polímero. Este comportamiento no está relacionado con la conversión del carbono fijo, ya que éste experimenta un incremento progresivo con el RPE hasta alcanzar el 100%, que se da cuando la fracción de biomasa es más pequeña, esto es, menor del 25% de la mezcla. El descenso de la conversión con el ratio de polímero se debe por tanto al aumento de la fracción de alquitranes no convertidos que ya se ha discutido.

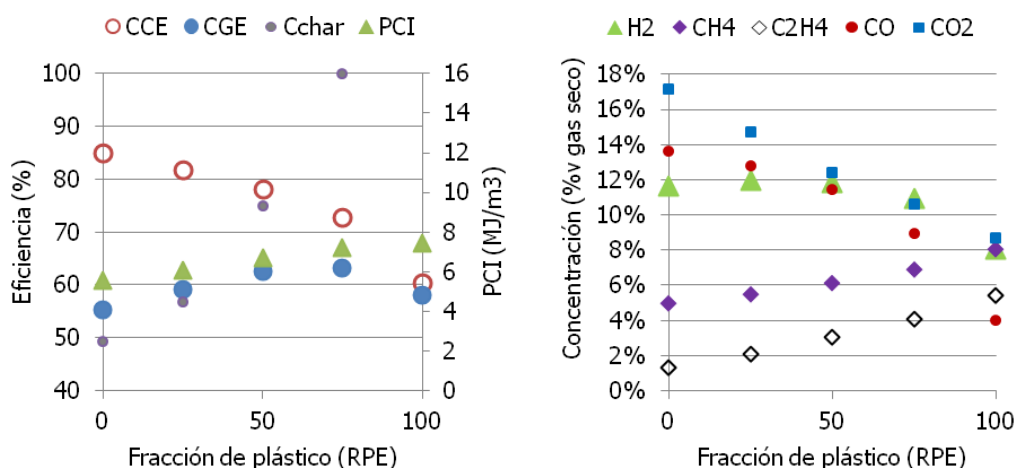


Figura 104. Influencia del ratio de polímero sobre la eficiencia del proceso (izquierda) y la composición del gas de síntesis (derecha)

Aunque la introducción del material plástico da lugar a una disminución de la conversión de carbono, esto no tiene por qué suponer una penalización en la generación energética final. De hecho, la Figura 104 muestra cómo el poder calorífico del gas mejora con la tasa de polímero, que se deriva principalmente del incremento en la producción de hidrocarburos ligeros (metano y etileno), tal como se aprecia en la composición del gas de la gráfica derecha. A pesar de que la proporción del resto de las especies combustibles (CO y H_2) se reduce, ya que los hidrocarburos tienen un poder calorífico muy superior el efecto final conduce a una mejora del contenido energético del gas por encima de un 30% con respecto al caso de gasificación de biomasa pura.

El resultado global del proceso con respecto al combustible introducido viene dado por la eficiencia neta de gas frío (CGE), que se muestra también en la Figura 104. En ella se puede observar que la curva de CGE describe un máximo al 75% de sustitución, en el cual se tiene un 63% de eficiencia – mayor que el 55% que se obtiene con biomasa pura y el 58% que resulta del proceso con plásticos. Este resultado apoya las observaciones de investigaciones experimentales como las de Ahmed [10] y Pinto [5], y sugiere que la introducción de plásticos podría efectivamente suponer un beneficio en términos de eficiencia neta, lo cual confirma el potencial del proceso y mejora su atractivo de cara a aplicaciones futuras.

Las causas del máximo de eficiencia residen en la competencia entre el incremento del poder calorífico del gas y la disminución de la producción neta de gas. La evolución de ésta con la fracción de plástico se puede observar en la Figura 105. Así, mientras que la tasa específica de gas mejora con la introducción del plástico, la disminución del flujo másico total de combustible cuando se incrementa el RPE da lugar a un descenso de la producción neta de gas en torno al 22%. De esta manera, aunque el poder calorífico del gas aumente, su potencia neta (que se muestra en la Figura 106) muestra un máximo en el porcentaje de sustitución del 75%, donde se alcanzan 32 kW.

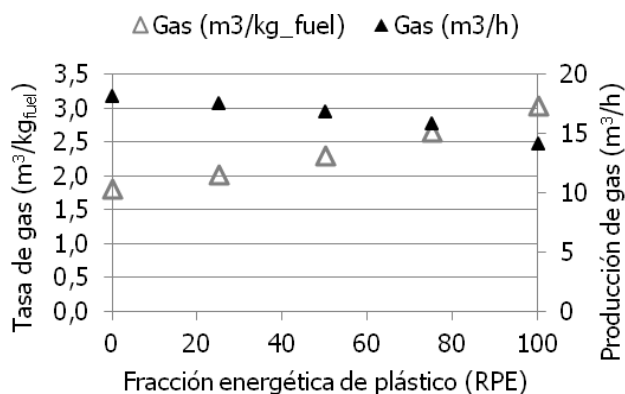


Figura 105. Influencia de la fracción de polímero sobre la generación de gas (por unidad másica de combustible y como de generación neta por hora)

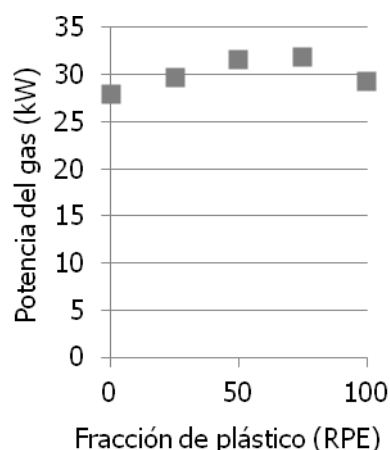


Figura 106. Influencia del ratio de polímero sobre la potencia neta del gas de síntesis (en kW)

A la vista de los resultados, se puede concluir que las mezclas de plástico con biomasa tienen un efecto global positivo sobre el proceso, ya que permiten mejorar la eficiencia global del proceso con respecto a la operación con combustibles individuales. En efecto, pese a que la producción de alquitrán (y, con ella, la conversión de carbono) aumenta con el porcentaje de polímero, la potencia del gas y la eficiencia global presenta un máximo al 75% de RPE. Naturalmente, ya se ha comentado que la operación con plásticos presenta otras implicaciones operacionales derivadas de la generación de alquitranes, de manera que sería preciso evaluar el proceso desde un

punto de vista global para determinar si la mejora de la eficiencia compensa las necesidades adicionales de gestión. En todo caso, los resultados resultan prometedores, y sugieren un potencial que merece la pena analizar en más detalle.

3 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Una vez realizada la caracterización global del proceso para los casos de referencia, resulta de interés llevar a cabo un análisis de cómo influyen las condiciones de operación. En primer lugar, se analizan los procesos con un solo combustible, con objeto de comparar el efecto que tienen los principales parámetros sobre cada uno de ellos, y en la siguiente sección se aplicarán las conclusiones extraídas para el desarrollo de una estrategia de diseño óptimo de la operación en procesos de gasificación y co-gasificación.

A continuación se describen los resultados de los análisis paramétricos realizados sobre los casos de referencia para las variables de operación más importantes del proceso, analizando las causas y consecuencias de las variaciones identificadas así como las diferencias en éstas que se detectan para cada material.

3.1 Temperatura

El primer parámetro analizado es la temperatura, que se ha variado entre 700 y 900°C para los casos de gasificación individual en primer lugar, y de co-gasificación a continuación. Este intervalo de variación se ha determinado de acuerdo a las condiciones habituales del proceso en lecho fluido tanto en laboratorio como en instalaciones industriales. Como se ha indicado en capítulos anteriores, en un proceso autotermo estacionario la temperatura no es independiente del resto de los parámetros, sino que está fuertemente ligada al ratio de equivalencia. En todo caso, para la realización de este análisis se ha asumido que la instalación cuenta con medios para disipar el calor resultante en los casos exotérmicos y para proporcionar calor en los endotérmicos.

3.1.1 Gasificación individual

En primer lugar, se examina la influencia de la temperatura sobre los procesos de gasificación con un único combustible, representados por los experimentos cuyas condiciones se detallan en la Tabla 81.

Tabla 81. Condiciones de operación en el análisis de la influencia de la temperatura sobre la gasificación

<i>Tipo de combustible</i>	Biomasa					Polímero				
<i>Denominación del caso</i>	TB1	TB2	TB3	TB4	TB5	TP1	TP2	TP3	TP4	TP5
<i>Temperatura T (°C)</i>	700	750	800	850	900	700	750	800	850	900
<i>Combustible M_{fuel} (kg/h)</i>	10					3.5				
<i>Potencia alimentada W_{fuel} (kW)</i>	50.6					37.9				
<i>Flujo de aire v_{aire} (Nm³/h)</i>	11.9					11.6				
<i>Ratio de equivalencia (-)</i>	0.3					0.3				

Los efectos de la temperatura sobre la eficiencia global del proceso se muestran en la Figura 107, tanto para la gasificación con biomasa (gráfica izquierda) como para la del polímero (derecha). Como se ve, la temperatura ejerce menos influencia sobre el proceso de gasificación de plástico que sobre el de biomasa, en el presenta un máximo de poder calorífico del gas generado en 850°C (también observado por otros investigadores [25-27]), donde prácticamente alcanza 6 MJ/m³. En este punto, la eficiencia de gas frío ha mejorado un 23% sobre el caso a 700°C y la de conversión de carbono un 15%, mientras que la conversión del carbono sólido del lecho es 2.4 veces superior, hasta alcanzar el 100% a 900°C. De esta manera, si bien a 700°C tanto la eficiencia global del sistema como el poder calorífico del gas son muy similares en los casos con biomasa y con plástico (sólo ligeramente superior en caso de este último), en el punto óptimo del sistema de biomasa ambos son notablemente superiores.

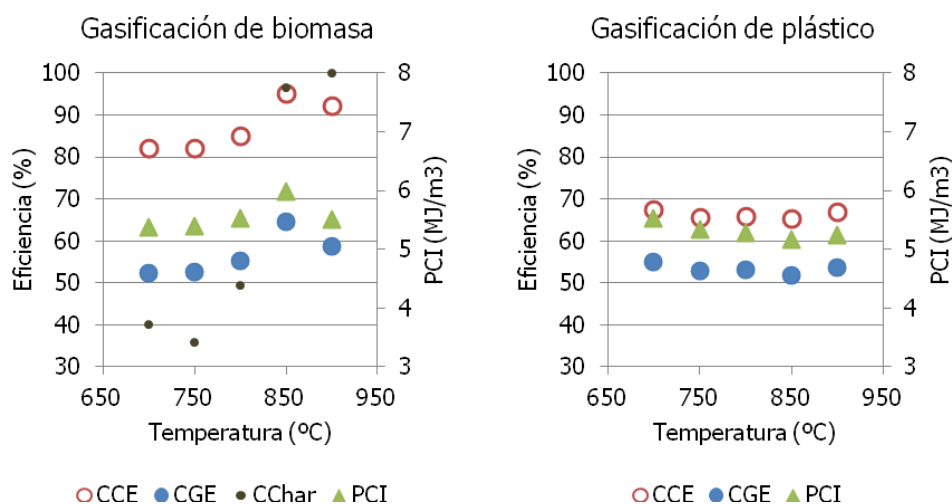


Figura 107. Influencia de la temperatura sobre la eficiencia del proceso

La causa principal de la mejora del proceso es el pronunciado incremento de las reacciones heterogéneas; la Figura 108 muestra la variación relativa (frente al caso a 700°C) de las velocidades de las reacciones heterogéneas (de oxidación, agua gas o WG y Boudouard) cuando se incrementa la temperatura. Como se ve, este aumento impulsa las reacciones heterogéneas en gran medida: entre 10 y 20 veces a 800°C, y entre 40 y 50 a 850°C. En este punto, la conversión ha alcanzado un 96%, de modo que por encima de ella hay poco margen de mejora; en efecto, entre 850 y 900°C la reacción de agua-gas aumenta sólo ligeramente, mientras que la de Boudouard disminuye ligeramente.

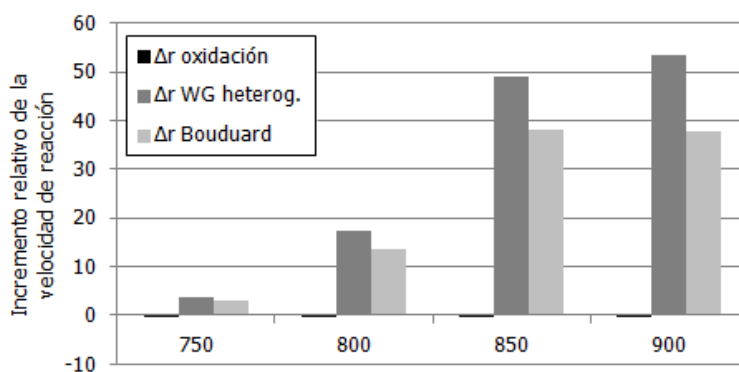


Figura 108. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones heterogéneas

La evolución de las reacciones heterogéneas con la temperatura explica la mejora de la conversión de carbono en los procesos biomasa, y también por qué no sucede en los casos con polímero, que carece de carbono fijo en su composición. Por su parte, también la respuesta del poder calorífico del gas se debe a la evolución de estas reacciones, lo que se aprecia mejor examinando en más detalle la evolución de la composición de los gases con la temperatura para cada combustible.

Como se muestra en la Figura 109, la temperatura en el gas de biomasa da lugar a una disminución continua del CO_2 y de los hidrocarburos ligeros, mientras que aumenta la proporción de CO e hidrógeno. Esto se deriva principalmente, como se ha discutido, del aumento en las reacciones heterogéneas, lo cual explica también que el cambio se estabilice entre 850 y 900°C. A pesar de que otras especies combustibles (el metano y el etileno) disminuyen su presencia con la temperatura, su proporción con respecto a los otros compuestos no es suficientemente significativa como para penalizar el poder calorífico final del gas en la mayor parte del intervalo, que presenta un máximo en 850°C por las razones ya expuestas.

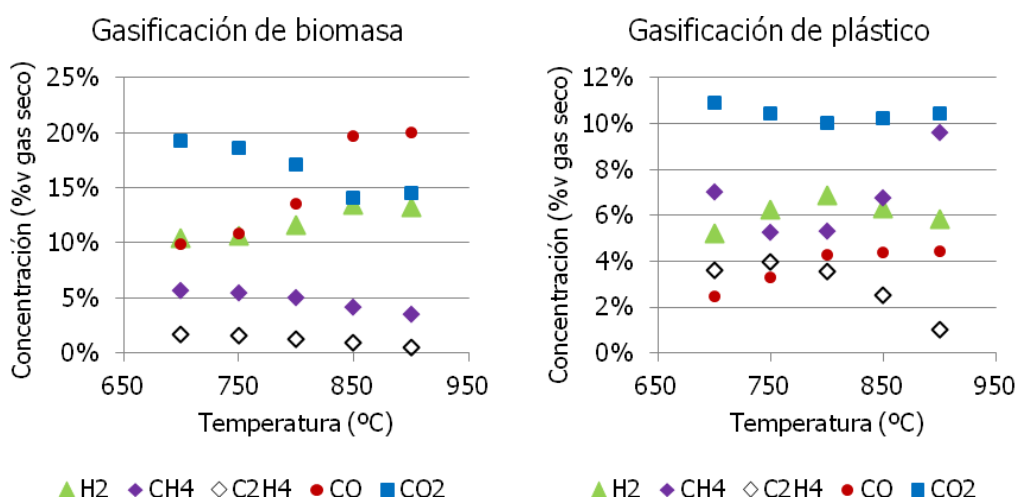


Figura 109. Influencia de la temperatura sobre la composición final del gas (base seca con nitrógeno)

Por su parte, ninguna de las especies presentes en el gas de plástico sigue tendencias continuas con respecto a la temperatura, sino que describen distintas formas a consecuencia de la competencia entre las diversas reacciones, en particular las de generación de alquitrán. El hidrógeno presenta la evolución más estable, mientras que el metano y el etileno muestran las tendencias más pronunciadas, y opuestas entre sí: mientras que el primero muestra un mínimo entre 750 y 800°C, el segundo describe un máximo a 750°C. La disminución de este compuesto y la del hidrógeno a temperaturas elevadas hace que el poder calorífico disminuya ligeramente a partir de 800°C, tal como se veía en la Figura 107.

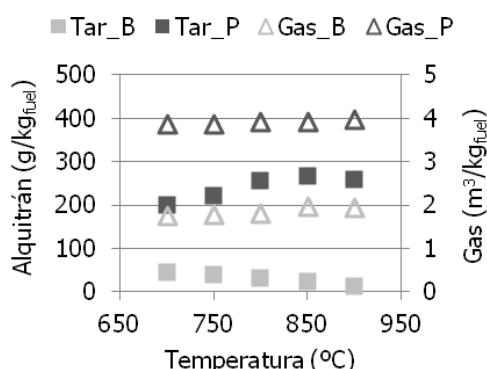


Figura 110. Influencia de la temperatura sobre la producción específica de alquitrán y de gas

Por otra parte, si bien la cinética de las reacciones se ve impulsada por el incremento de la temperatura, la Figura 107 registraba un perfil prácticamente estable de la conversión de carbono para los experimentos con polietileno. La razón de esto puede encontrarse en la Figura 110, que representa la producción específica de alquitrán en función de la temperatura del lecho; si bien ésta ejerce una influencia claramente positiva en la destrucción del alquitrán de biomasa, ofrece un perfil muy

diferente para el de polietileno. Así, entre 700 y 800°C la concentración de alquitrán asciende en torno a un 25%, y luego permanece aproximadamente estable. El comportamiento en este rango de temperaturas es consistente con las observaciones de Mastellone [20] y Mastral [21], y responde a la diferencia del carácter del alquitrán formado en cada nivel de temperaturas; cuándo ésta es más elevada, los hidrocarburos son más aromáticos y de carácter menos reactivo, de manera que se destruyen en menor medida.

En cuanto a la producción específica de gas (que se muestra también en la Figura 110), en ambos casos se produce cierto incremento del volumen generado: en torno a un 3% en los casos con plástico y un 9.5% en los de biomasa. Por último, se ha verificado que el incremento de la temperatura da lugar a una disminución progresiva del balance neto de calor, como consecuencia de la mayor extensión de las reacciones de gasificación endotérmicas.

3.1.2 Co-gasificación

Tras examinar el efecto de la temperatura sobre la gasificación de los dos combustibles de interés por separado, se procede a continuación a examinar su influencia en el proceso de co-gasificación. Para ello, se han simulado los casos que se recogen en la Tabla 82, todos considerando un ratio de polímero del 50% (RPE) y un ratio de equivalencia de 0.3.

Tabla 82. Condiciones de operación en el análisis de la influencia de la temperatura sobre la co-gasificación

<i>Tipo de combustible</i>	<i>Mezcla de biomasa y polímero</i>				
<i>Denominación del caso</i>	TM1	TM2	TM3	TM4	TM5
<i>Temperatura T (°C)</i>	700	750	800	850	900
<i>Combustible M_{fuel} (kg/h)</i>	7.3				
<i>Potencia alimentada W_{fuel} (kW)</i>	50.5				
<i>Flujo de aire v_{aire} (Nm³/h)</i>	11.8				
<i>Ratio de equivalencia ER (-)</i>	0.3				
<i>Ratio de polímero RPE (-)</i>	0.5				

En primer lugar, se analiza la influencia de la temperatura sobre el proceso global, a través de la representación de los distintos parámetros de eficiencia (conversión de carbono, de gas frío, de char y poder calorífico del gas) que se muestran en la Figura 111. Como se ve, tanto la conversión del char sólido como la conversión global de carbono experimentan una mejora a partir de 800°C (respectivamente del 100% y del 8.7%), producto del impulso en la reacción de la biomasa que se ha analizado en el apartado anterior. El poder calorífico muestra un ligero máximo en 800°C, si bien su valor sólo varía un 6% en todo el rango de temperatura. El motivo es que el incremento que experimenta el poder calorífico del gas de biomasa a 850°C se contrarresta con el descenso de las especies combustibles que se da en el gas de plástico, de manera que las variaciones netas son muy pequeñas.

Esto no quiere decir que la temperatura no influya sobre la composición de las especies, sino que el incremento de algunas especies combustibles se compensa con el descenso de otras de modo que el efecto final sobre el poder calorífico del gas es pequeño. Este efecto se puede observar en la Figura 112, que muestra la evolución de la composición del gas de co-gasificación (en base seca con nitrógeno, pese a que éste no se ha representado). En términos netos, el CO aumenta un 72% al tiempo que el CO₂ disminuye un 16%, pero el efecto en ambos es menos acusado a partir de 800°C. Por su parte, el metano presenta un mínimo a 800°C (que supone un descenso del

17% con respecto al punto a 700°C), pero luego se incrementa de nuevo hasta describir un incremento neto del 11% a 900°C. Por su parte, aunque el etileno aumenta al principio del intervalo, después cae hasta un 62% de su valor inicial. En cuanto al hidrógeno, alcanza su valor máximo a 800°C, que supone un aumento de casi el 21% de su valor inicial.

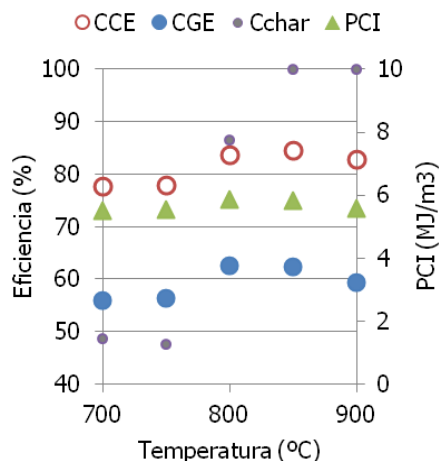


Figura 111. Influencia de la temperatura sobre la eficiencia del proceso de co-gasificación

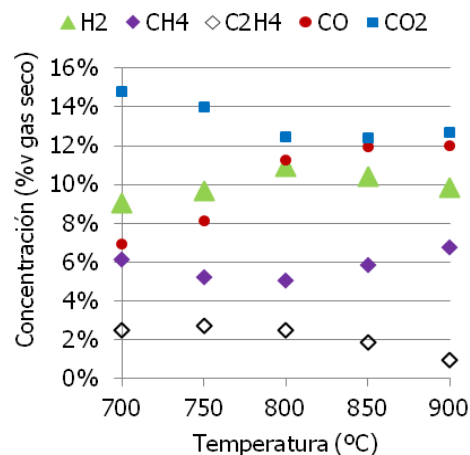


Figura 112. Influencia de la temperatura sobre la composición del gas de co-gasificación (base seca con nitrógeno)

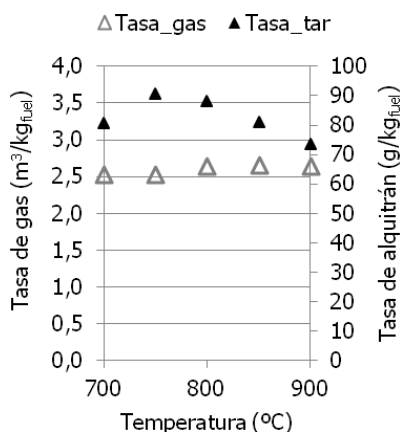


Figura 113. Influencia de la temperatura sobre la producción específica de gas y de alquitrán en el proceso de co-gasificación

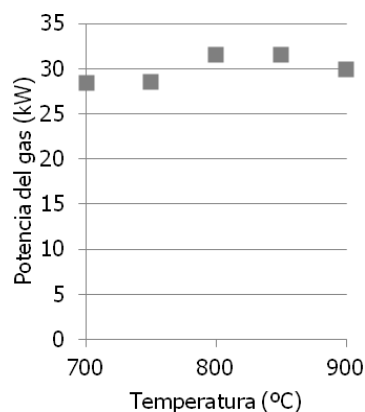


Figura 114. Influencia de la temperatura sobre la potencia generada con el gas de co-gasificación

La proporción entre la generación de gas y residuos mejora con la temperatura, tal como se ilustra en la Figura 113. Aunque la tasa de alquitrán aumenta un poco entre 700 y 750°C, después cae conforme se aumenta la temperatura, lo cual sugiere que el efecto negativo que tenía este factor sobre el alquitrán de gasificación de plástico no es tan importante en el caso de la co-gasificación; esto se debe a que, al disminuir la proporción de alquitrán con respecto al gas circundante, el contacto entre ambos es mayor y por tanto mejora la proporción entre las reacciones de oxidación - reformado con respecto a las de degradación térmica, que son las principales generadoras de alquitranes inertes.

Por su parte, la Figura 114 muestra cómo la temperatura tiene un efecto positivo sobre la potencia neta generada con el gas de síntesis, ya que el incremento es de 6% entre los extremos del intervalo, y alcanza un 12% en el punto máximo, a 800°C.

A la vista de los resultados, se concluye que la influencia que la temperatura ejerce sobre el proceso de co-gasificación es el producto de una competencia de fenómenos, que dan lugar a una mejora de los resultados en la primera zona del intervalo y luego un ligero descenso. La mejor temperatura para el caso de co-gasificación aquí estudiado se ha localizado entre 800 y 850°C, ya que permite maximizar la potencia generada en el gas de síntesis y la eficiencia neta del proceso, al tiempo que se mantiene una tasa de alquitrán menor que a temperaturas inferiores.

3.2 Ratio de equivalencia

A continuación se analiza el efecto del ratio de equivalencia sobre la gasificación con los dos materiales de interés, para lo cual se han realizado experimentos con ER entre 0.2 y 0.4 para los casos de gasificación individual primero y para el proceso de co-gasificación a continuación.

3.2.1 Gasificación individual

Las condiciones de los casos considerados en este análisis se muestran en la Tabla 83. El ratio de equivalencia determina la disponibilidad de oxígeno, y por tanto la extensión de las reacciones de oxidación que, como se ha visto, son predominantes sobre el resto. El peso de las reacciones de combustión sobre las demás tiene, como se verá a continuación, una influencia considerable sobre diversos parámetros del proceso.

Tabla 83. Condiciones de operación en el análisis de la influencia del ratio de equivalencia

<i>Tipo de combustible</i>	Biomasa					Polímero				
<i>Denominación del caso</i>	EB1	EB2	EB3	EB4	EB5	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5
<i>Ratio de equivalencia ER</i>	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
<i>Combustible (kg/h)</i>	10					3.5				
<i>Aire (Nm³/h)</i>	11.9					11.6				
<i>Temperatura (°C)</i>	800					800				

En primer lugar se examina la influencia del ratio de equivalencia sobre el resultado global del proceso, representado en la Figura 115 por la conversión de carbono (CCE), la eficiencia de gas frío (CGE), la conversión del char (CChar) y el poder calorífico del gas (PCI). En ella se observa que el ratio de equivalencia ejerce una influencia uniforme a lo largo de todo el intervalo para ambos casos, si bien su carácter y magnitud varían para cada parámetro. El aumento de las reacciones de combustión favorece tanto la conversión del char del lecho como del alquitrán, ya que la conversión de carbono se incrementa en el rango estudiado en torno a un 15% para la operación con biomasa (hasta el 90% de conversión) y por encima de un 20% para el caso de plástico (hasta el 72%).

Sin embargo, el incremento de la combustión total aumenta la presencia de CO₂ en el gas resultante, de manera que el poder calorífico sufre una disminución notable, del 37% para la biomasa y más de un 50% en el caso del plástico. En términos generales, el PCI de ambos se encuentra en un rango similar para todos los casos excepto para cuando ER = 0.2, en el cual el del gas de plástico es de casi 8 MJ/m³, frente a los 7.1 del gas de biomasa. Es esta disminución de poder calorífico la que da lugar a un descenso de la eficiencia neta en el proceso de, entre 58% y 51% para la gasificación de biomasa y entre el 58% y el 46% para la de plástico.

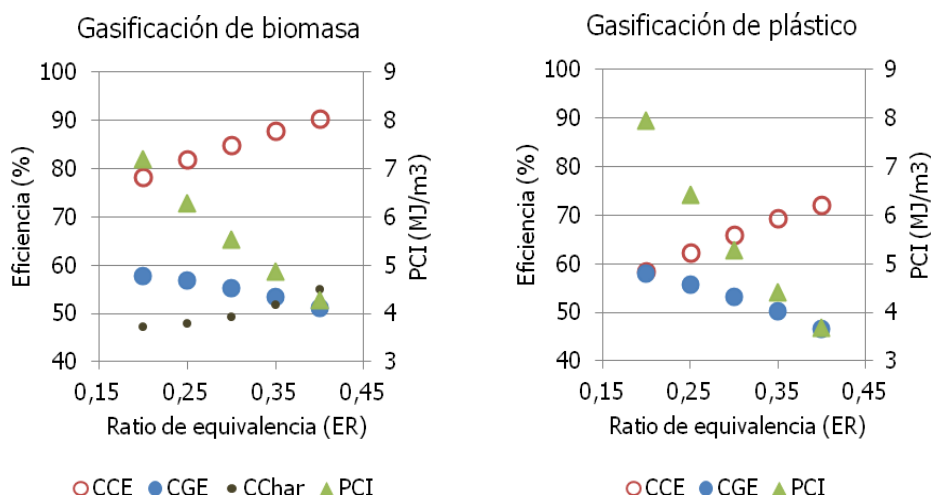


Figura 115. Influencia del ratio de equivalencia sobre la eficiencia del proceso

El origen de esta evolución puede entenderse mejor si se examina la respuesta de la composición de ambos gases al ER (ver Figura 116). El aumento de las reacciones de combustión disminuye en gran medida la extensión de casi todas las especies combustibles, mientras que el CO_2 aumenta. La única excepción se halla en la tasa de CO en el gas del polímero, que se mantiene estable gracias a los procesos de degradación del alquitrán; sin embargo, ya que no es esta especie sino los hidrocarburos ligeros los principales responsables de poder calorífico del gas de plástico, su poder calorífico se ve mermado en la misma medida que el de biomasa.

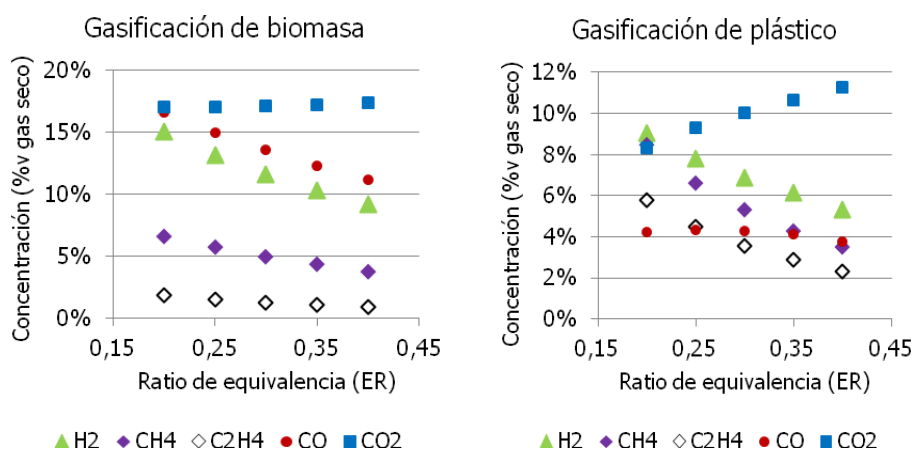


Figura 116. Influencia del ratio de equivalencia sobre la composición final del gas (base seca con nitrógeno)

El análisis de la evolución del alquitrán con respecto al ratio de equivalencia apoya este fenómeno; como se ve en la Figura 117, la combustión del alquitrán favorece su destrucción, de forma que la tasa disminuye en torno a un 70% en los experimentos con biomasa y cerca de un 40% en los de plástico. En términos absolutos, la destrucción del alquitrán es superior en la gasificación de plástico y es la responsable, como se ha dicho, de la estabilización de la concentración de CO pese al incremento de la tasa de combustión de especies.

La Figura 117 muestra también la influencia del ratio de equivalencia sobre el volumen específico de gas generado. Lógicamente, éste aumenta en ambos casos en proporción similar con el ratio de equivalencia, ya que éste implica una entrada mayor de nitrógeno con el aire de entrada, el cual supone en torno a un 50% del volumen de gas resultante.

A causa del carácter exotérmico de las reacciones de combustión, el incremento del ratio de equivalencia da lugar a una generación superior de calor para ambos casos, que muestran incrementos similares. Sin embargo, el punto de operación autoterma se sitúa en ratios de equivalencia diferentes, en $ER = 0.3$ para la madera y cerca de 0.2 para el polietileno.

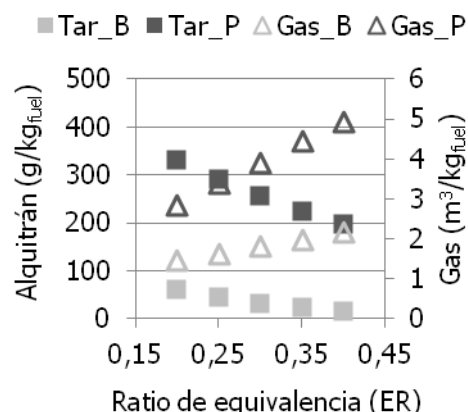


Figura 117. Influencia del ratio de equivalencia sobre la producción específica de alquitrán y gas (gramos por kg de combustible alimentado)

3.2.2 Co-gasificación

A continuación, se analiza la influencia del ratio de equivalencia sobre el proceso de co-gasificación, mediante la simulación de los casos que recoge la Tabla 84.

Tabla 84. Condiciones de operación en el análisis del ratio de equivalencia sobre la co-gasificación

Tipo de combustible	Mezcla de biomasa y polímero				
Denominación del caso	ERM1	ERM2	ERM3	ERM4	ERM5
Ratio de equivalencia	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
Combustible (kg/h)	9.2	7.4	6.1	5.2	4.6
Potencia alimentada (kW)	50.5				
Aire (Nm³/h)	11.8				
Temperatura	800°C				
Ratio de polímero (RPE)	0.5				

El efecto del ratio de equivalencia sobre la conversión del char sólido y del carbono es, tal como se esperaba, marcadamente positiva, ya que el aumento en la extensión de las reacciones de oxidación favorece la reacción del combustible. Por otro lado, también el poder calorífico del gas registra el descenso esperado, como consecuencia de la disminución de los gases combustibles en las especies químicas finales.

Sin embargo, resulta llamativa la tendencia registrada en la eficiencia global del proceso que se aprecia en la Figura 118, que se mantiene aproximadamente estable en torno al 61%, y sólo comienza a descender entre 0.35 y 0.40. En primer lugar, este promedio de eficiencia es superior al de ambos combustibles individuales, tal y como se ha observado anteriormente en el caso de gasificación de referencia. Además, por otro lado, el incremento del ratio de equivalencia dentro del rango considerado no produce el mismo descenso que se ha observado tanto para la gasificación de biomasa como para el plástico.

Esto se debe a que, a pesar de que existe una caída del poder calorífico del gas resultante, ésta no es tan pronunciada como aquéllas en relación al contenido energético del combustible original, y además se ve compensada por el incremento en

la producción de gas que se muestra en la Figura 119. De hecho, el poder calorífico final del gas de co-gasificación presenta en el máximo ratio de equivalencia un valor superior al obtenido con el gas de plástico y similar al del gas de biomasa (algo por encima de 4 MJ/m³N), mientras que la tasa específica de gas se encuentra entre la obtenida con ambos combustibles (unos 3 m³/kg_{fuel}).

Por otro lado, el aumento del ratio de equivalencia permite una disminución de la tasa de alquitrán de hasta un 60% (ver Figura 119), lo cual supone un factor clave en el incremento de la conversión de carbono y en la mejora de los resultados.

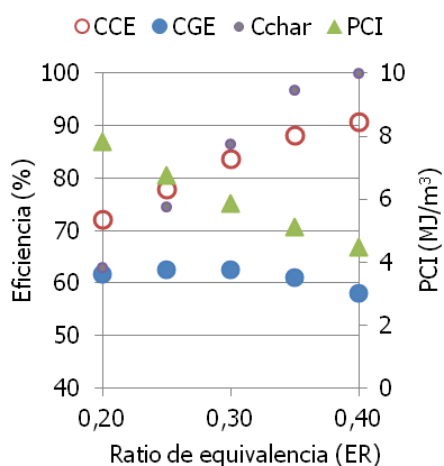


Figura 118. Influencia del ratio de equivalencia sobre la eficiencia del proceso de co-gasificación

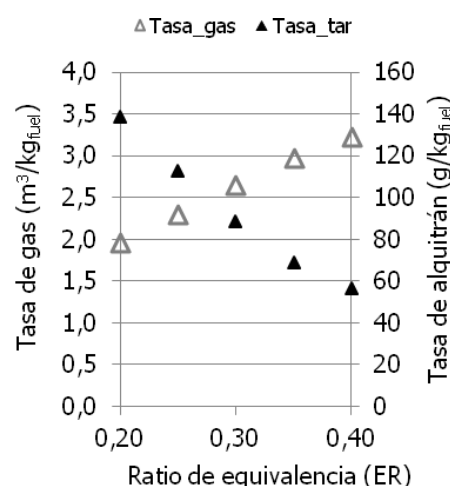


Figura 119. Influencia del ratio de equivalencia sobre la producción específica de gas y de alquitrán en el proceso de co-gasificación

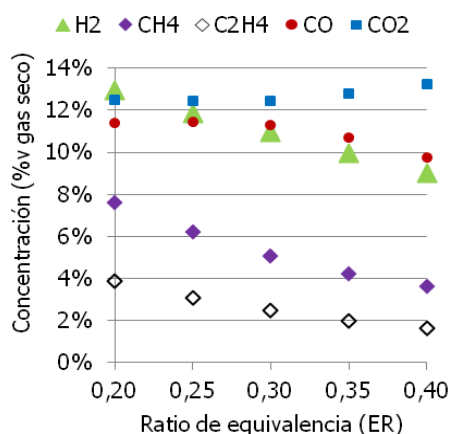


Figura 120. Influencia del ratio de equivalencia sobre la composición del gas de co-gasificación (base seca con nitrógeno)

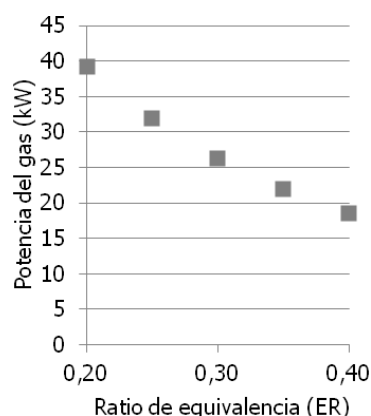


Figura 121. Influencia del ratio de equivalencia sobre la potencia generada con el gas de co-gasificación

Si se examina a continuación la composición del gas resultante, que se muestra en la Figura 120, se observa que el aumento del ER da lugar a una disminución moderada del CO y cierto aumento del CO₂ (en torno respectivamente a un 15% y un 8% con respecto al mínimo ER), a causa de las reacciones de oxidación. También el resto de los gases combustibles experimentan descensos por la misma causa, del 30% en el caso del hidrógeno y en torno al 50% para los hidrocarburos ligeros, las especies con más tendencia a la oxidación.

Esta caída de los gases combustibles explica, naturalmente, el descenso del poder calorífico que se ha visto anteriormente, el cual lleva a su vez a una disminución progresiva de la potencia neta del orden de un 50% (ver Figura 121).

De acuerdo con todo lo expuesto, el ratio de equivalencia ejerce la influencia esperada en la mayoría de los parámetros, dando lugar a un aumento de la conversión de carbono, una disminución de la generación de residuos de alquitrán pero también del poder calorífico y la potencia del gas final. Sin embargo, estos efectos se complementan de tal forma que en términos globales la co-gasificación presenta una eficiencia de gas frío no sólo superior a la de la gasificación individual, sino además muy estable en el rango de ratios de equivalencia examinado, de forma que no registra la caída de CGE que los experimentos de gasificación y de biomasa revelan.

3.3 Ratio de vapor de agua

A continuación, se examina la influencia de la inyección de vapor de agua en el proceso, que se realiza con objeto de potenciar las reacciones de gasificación en el lecho y mejorar la producción de hidrógeno. En primer lugar, se analizan los casos de gasificación con biomasa y con residuos plásticos, y a continuación las simulaciones de co-gasificación de ambos materiales.

3.3.1 Gasificación individual

La Tabla 85 resume las condiciones de los casos analizados, que incluye estudios paramétricos para los combustibles considerados con ratios molares de vapor entre 0 y 1.2.

Tabla 85. Condiciones de operación en el análisis de la influencia del ratio de vapor de agua

<i>Tipo de combustible</i>	Biomasa					Polímero				
<i>Denominación del caso</i>	SB1	SB2	SB3	SB4	SB5	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
<i>Ratio de vapor</i>	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2
<i>Combustible (kg/h)</i>	10					3.5				
<i>Potencia alimentada (kW)</i>	50.2					37.9				
<i>Aire (Nm³/h)</i>	11.9					11.6				
<i>Ratio de equivalencia</i>	0.3					0.3				
<i>Temperatura (°C)</i>	800					800				

Como se ve en la Figura 122, el vapor apenas ejerce influencia en los parámetros de eficiencia global de los casos con polietileno, mientras que da lugar a una mejora significativa en la conversión de char de madera (del 50% a casi el 90%), que se traduce a su vez en una mayor conversión global de carbono. Pese a que el poder calorífico del gas apenas se ve afectado, la eficiencia de gas frío del proceso experimenta cierta mejoría como producto del aumento en la tasa de gas generado. Ésta se debe fundamentalmente a la conversión del char sólido ya que, tal como publican otros investigadores [22] y como se verá en los resultados obtenidos, la producción de alquitrán apenas se ve afectada por la inyección de vapor.

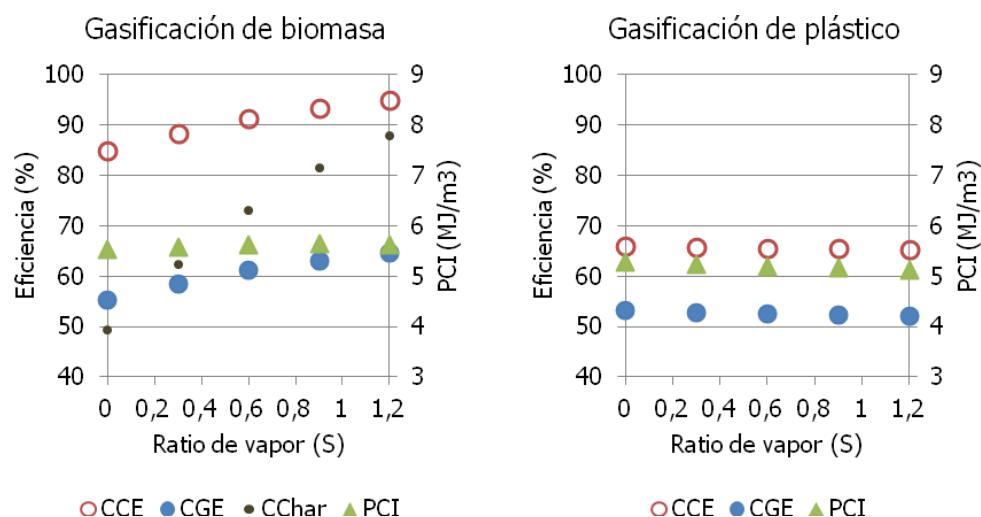


Figura 122. Influencia del ratio de vapor sobre la eficiencia del proceso

La Figura 123 muestra la evolución de la composición del gas con respecto al ratio de vapor, que se compone de tendencias similares para ambos combustibles. Mientras que los hidrocarburos ligeros permanecen aproximadamente constantes, el CO descende mientras que aumenta la presencia tanto de hidrógeno como de dióxido de carbono, lo que apunta al efecto del desplazamiento del equilibrio agua-gas a consecuencia de la concentración de vapor. El incremento del hidrógeno, sin embargo, es más significativo que el del CO₂ en el caso de la biomasa, debido a la mejora en la reacción agua-gas heterogénea. Este incremento es el principal responsable tanto del aumento en la conversión de carbono como de la mejora del poder calorífico del gas resultante. En cambio, en los casos con plástico el incremento de hidrógeno se compensa con la disminución del monóxido de carbono, de manera que en términos netos el poder calorífico del gas se mantiene estable con el ratio de vapor.

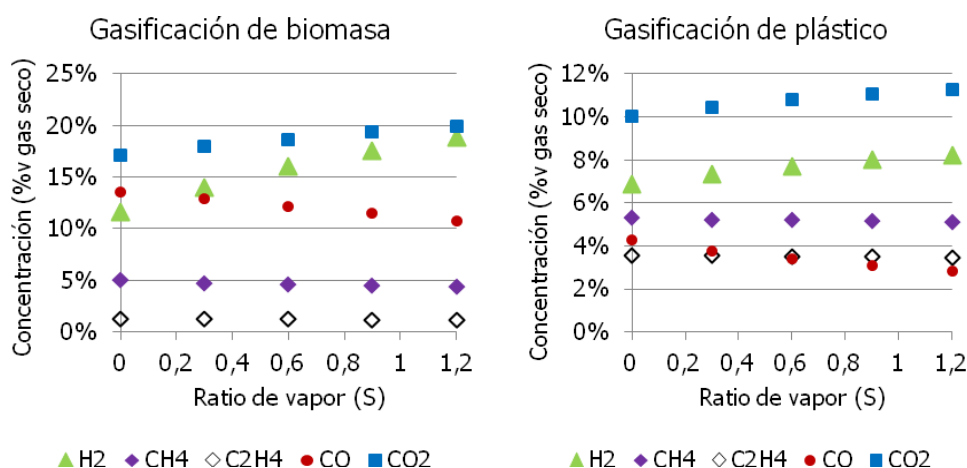


Figura 123. Influencia del ratio de vapor sobre la composición final del gas (base seca con nitrógeno)

Por su parte, la Figura 124 permite observar que la inyección de cierta cantidad de vapor afecta poco a la producción de alquitrán en ambos casos (7% para el alquitrán de biomasa y 2% para el de plástico), ya que, como se ha visto en apartados anteriores, la tasa de reacción del reformado de los alquitranes es pequeña comparada con otras reacciones. Algunos estudios experimentales indican que la influencia del vapor podría ser beneficiosa en términos de la naturaleza del alquitrán generado, que podría ser más fácil de gestionar en tratamientos aguas abajo [22], pero este modelo no permite capturar este efecto.

En cuanto a la producción específica de gas, presenta una influencia moderada, y de nuevo desigual para ambos tipos de experimentos. Mientras que la gasificación de plástico sólo mejora su producción de gas en un 2% en el intervalo de ratio de vapor examinado, la activación de las reacciones heterogéneas da lugar a un aumento del 14% del gas de biomasa.

Por último, la inyección de vapor disminuye el balance de calor en el lecho como resultado del aumento de las reacciones endotérmicas de gasificación en el proceso. Como es natural, este efecto es más importante en el caso con biomasa, ya que es el char sólido el que más mejora su conversión a consecuencia de la introducción de vapor.

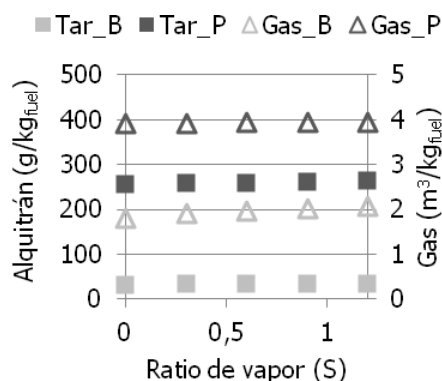


Figura 124. Influencia del ratio de vapor sobre la producción específica de alquitrán y de gas

3.3.2 Co-gasificación

Tras examinar el efecto del ratio de vapor sobre la gasificación de los dos combustibles de interés por separado, se procede a continuación a examinar su influencia en el proceso de co-gasificación, a través del análisis de los casos que se resumen en la Tabla 86.

Tabla 86. Condiciones de operación en el análisis de la influencia del ratio de vapor sobre la co-gasificación

Tipo de combustible	Mezcla de biomasa y polímero				
Denominación del caso	VM1	VM2	VM3	VM4	VM5
Ratio de vapor	0	0.3	0.6	0.9	1.2
Caudal de vapor (kg/h)	0	1.83	3.66	5.49	7.32
Combustible (kg/h)	6.1				
Aire (Nm³/h)	11.8				
Ratio de equivalencia	0.3				
Temperatura	800°C				
Ratio de polímero (RPE)	0.5				

La mayor influencia del ratio de vapor se halla, como se ha visto anteriormente, en el fomento de la conversión del char sólido a través de las reacciones de reformado. En los casos aquí considerados, este efecto se hace patente sólo entre los ratios 0 y 0.3 (como se ve en la Figura 125), ya que a partir de éste la conversión del char es completa. Esto se refleja en el resto de los parámetros de eficiencia, que sólo experimentan una ligera mejoría en ese intervalo pero permanecen aproximadamente constantes después.

Como se ve en la Figura 126, el ratio de vapor sí tiene influencia sobre la composición del gas, ya que experimenta un notable incremento de la fracción de hidrógeno y de CO₂ a costa de la de CO, como producto del desplazamiento de la reacción de intercambio agua – gas. En todo caso, estas variaciones no permiten incrementar el poder calorífico neto, de manera que no se advierte una mejora notable del proceso.

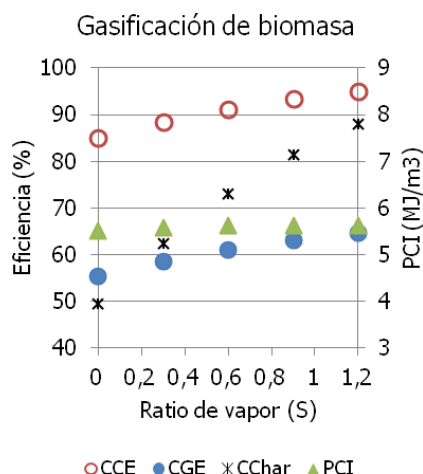


Figura 125. Influencia del ratio de vapor sobre la eficiencia del proceso de co-gasificación

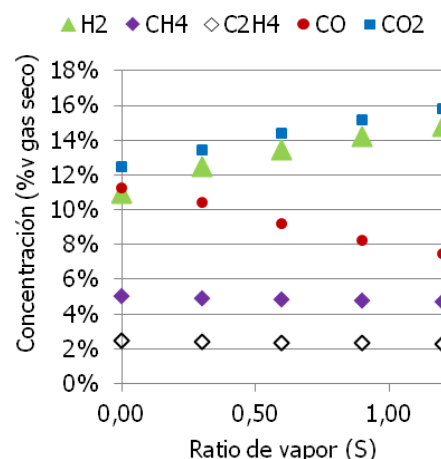


Figura 126. Influencia del ratio de vapor sobre la composición del gas de co-gasificación (base seca con nitrógeno)

Por su parte, la Figura 127 permite apreciar cómo la tasa de gas se incrementa muy ligeramente (en una proporción inferior al 4%) con el ratio de vapor a causa de la mejora en la conversión del char y a la mayor producción de especies ligeras. En cuanto al alquitrán, permanece prácticamente constante, con un ligero aumento que puede asociarse a la competencia entre las reacciones de oxidación y reformado en la base del reactor. Por último, cabe mencionar que el efecto sobre el balance de calor en el lecho es claramente endotérmico.

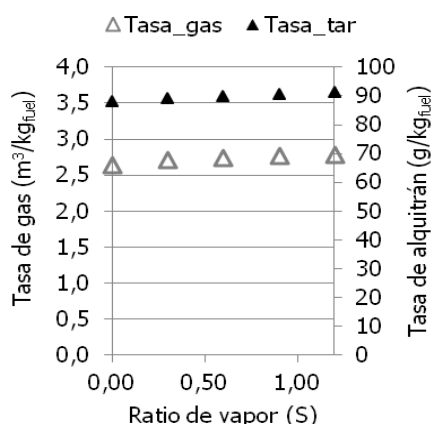


Figura 127. Influencia del ratio de vapor sobre la producción específica de gas y de alquitrán en el proceso de co-gasificación

De acuerdo con estos resultados, la introducción de vapor en el sistema presenta una influencia muy pequeña sobre el resultado de la co-gasificación, y además podría resultar en la necesidad de un aporte externo de energía.

3.4 Altura del lecho

El último parámetro examinado es la altura del lecho fluido, que se puede controlar a través de la cantidad de sólidos inertes introducidos en el reactor. La existencia del lecho fluido garantiza un buen contacto entre gases y sólidos, así como una gran estabilidad térmica. El principio de diseño de la altura del lecho se establece en función de la caída de presión deseable en el reactor, que deber ser del orden de cinco veces la del distribuidor para poder contar con una fluidización homogénea [23] sin provocar una excesiva pérdida de carga en el aire de entrada.

Sin embargo, algunos investigadores han identificado que aumentar la altura del lecho trae consigo una mejora del resultado como consecuencia del aumento del tiempo de residencia [24], mientras que otros sugieren que su variación apenas afecta a los resultados [25]. En esta sección se propone como objetivo determinar si este parámetro influye en la eficiencia del proceso, para lo cual se ha analizado su efecto

sobre la gasificación de los combustibles individuales en primer lugar y sobre la co-gasificación de ambos a continuación.

3.4.1 Gasificación individual

Los experimentos de análisis de la altura del lecho se han diseñado con las condiciones que se muestran en la Tabla 87.

Tabla 87. Condiciones de operación en el análisis de la influencia de la altura del lecho

Tipo de combustible	Biomasa					Polímero				
Denominación del caso	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5	HP1	HP2	HP3	HP4	HP5
Altura del lecho	0.2	0.35	0.5	0.75	1	0.2	0.35	0.5	0.75	1
Masa de inerte lecho (kg)	4	6	8	10	12	4	6	8	10	12
Flujo de combustible (kg/h)	10					3.5				
Flujo de aire (Nm ³ /h)	11.9					11.6				
Ratio de equivalencia	0.3					0.3				
Temperatura (°C)	800					800				

Como en los casos anteriores, en la Figura 128 se examina en primer lugar la eficiencia global de los procesos de gasificación de biomasa (izquierda) y plástico (derecha). Éste último apenas se ve afectado con la variación de la altura del lecho, confirmando las observaciones experimentales de Xiao et al [24] para este tipo de materiales. Por el contrario, la conversión de la biomasa sí es influenciada por la altura del lecho. Así, entre 0.2 y 0.35 m la conversión descende; el motivo es que, cuando el volumen es muy pequeño, las partículas se concentran más, de manera que el tiempo de contacto del char sólido con el oxígeno de la entrada es mayor que cuando las partículas están distribuidas en un lecho de más volumen; en este último caso, en la zona de la base dominan la oxidación homogénea sobre la heterogénea, porque aquellas son más rápidas. A partir de 0.35 m en adelante, en cambio, la conversión del sólido se va incrementando como producto del aumento del tiempo de residencia del char en el lecho, hasta alcanzar un 68% cuando la altura es de 1 m.

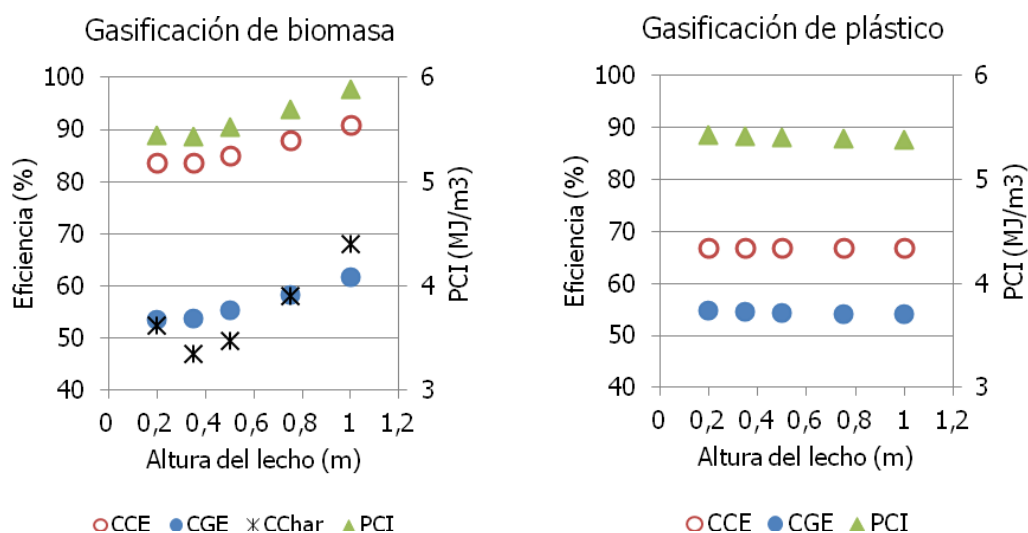


Figura 128. Influencia de la altura del lecho fluido sobre la eficiencia del proceso

En términos globales, esta particularidad no influye significativamente, sino que en la Figura 128 se observa que la altura del lecho produce para el caso con biomasa incrementos moderados pero continuos en la conversión global de carbono (del orden del 8%), el poder calorífico inferior del gas (un 8 %) y la eficiencia global del proceso (un 15%).

El motivo de la mejora de éstos puede observarse en la composición del gas que muestra la Figura 129; en ella se ve cómo la conversión del char del lecho da lugar a mayores concentraciones de hidrógeno y de monóxido de carbono, además de cierto descenso de la presencia de CO_2 . En consecuencia, se tiene un incremento neto de la proporción de especies combustibles, que da lugar a la mejora global del proceso. La gráfica de la derecha muestra que para la gasificación de plástico, por el contrario, las concentraciones permanecen prácticamente estables con el incremento de la altura del lecho.

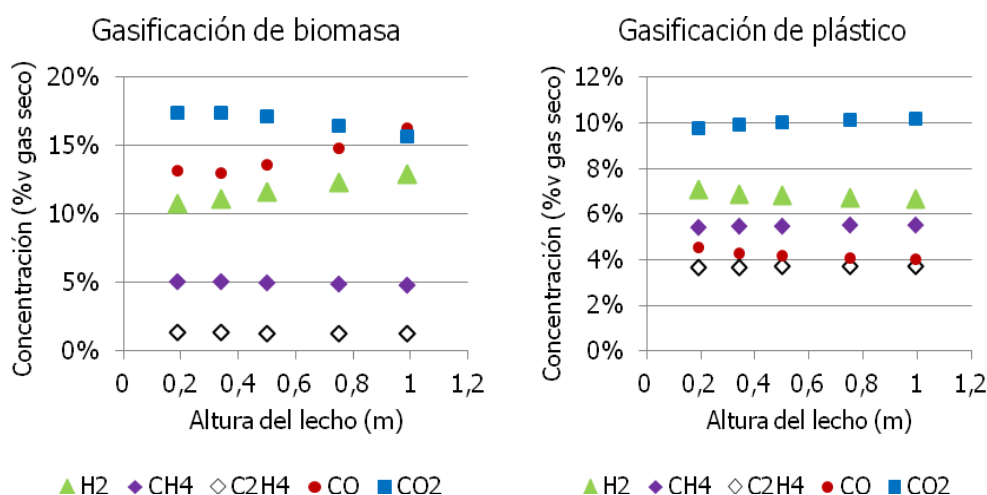


Figura 129. Influencia de la altura del lecho fluido sobre la composición final del gas (base seca con nitrógeno)

Tal como se observa en la Figura 130, ni la producción de gas ni la de alquitranes se ven significativamente afectadas por la modificación de la magnitud del lecho para ninguno de los dos materiales considerados ya que, como se ha visto, el principal efecto en la química del lecho se produce sobre las reacciones heterogéneas, y no homogéneas. El incremento en la tasa de gas por el efecto de las primeras es del orden de un 6% dentro del rango de alturas considerado.

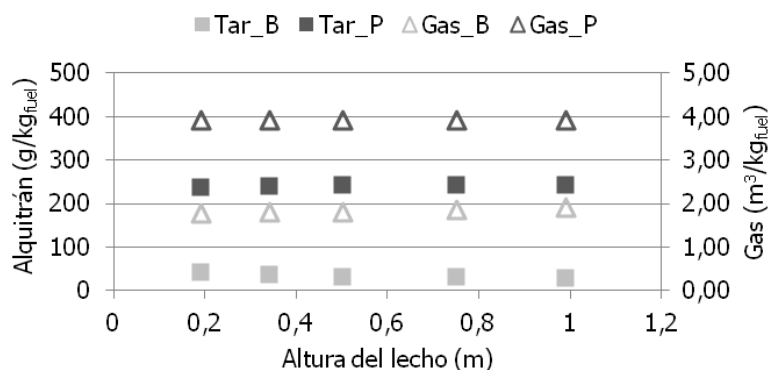


Figura 130. Influencia de la altura del lecho fluido sobre la producción específica de alquitrán (gramos por kg de combustible alimentado)

3.4.2 Co-gasificación

El análisis del efecto de la altura sobre el proceso de co-gasificación se lleva a cabo mediante las simulaciones indicadas en la Tabla 88.

Tabla 88. Condiciones de operación en el análisis de la influencia del ratio de vapor sobre la co-gasificación

<i>Tipo de combustible</i>	Mezcla de biomasa y plástico				
<i>Denominación del caso</i>	HM1	HM2	HM3	HM4	HM5
<i>Altura del lecho</i>	0.2	0.35	0.5	0.75	1
<i>Masa de inerte lecho (kg)</i>	4	6	8	10	12
<i>Flujo de combustible (kg/h)</i>	6.1				
<i>Flujo de aire (Nm³/h)</i>	11.8				
<i>Ratio de equivalencia</i>	0.3				
<i>Temperatura (°C)</i>	800				

El efecto del aumento del volumen del lecho sobre la conversión de biomasa (ver Figura 131), que ya se ha comentado en el apartado anterior, da lugar a cierto incremento de la eficiencia de conversión de carbono (del orden del 8%), de la eficiencia de gas frío (sobre un 10%) y del poder calorífico del gas (algo por encima del 5%). Estas mejoras son algo menores que las que se veían para el caso de sólo biomasa ya que, como se ha visto, la altura del lecho no ejerce influencia alguna sobre la gasificación del polímero, de manera que su efecto global se ve atemperado por la presencia de éste.

El cambio en la composición (ver Figura 132) se refleja a través incrementos de magnitud muy similar en el hidrógeno y el monóxido de carbono, y disminución de la proporción de dióxido de carbono. Todos estos cambios son más notables en el primer tramo del intervalo, en los que el cambio en la conversión del char es más significativo.

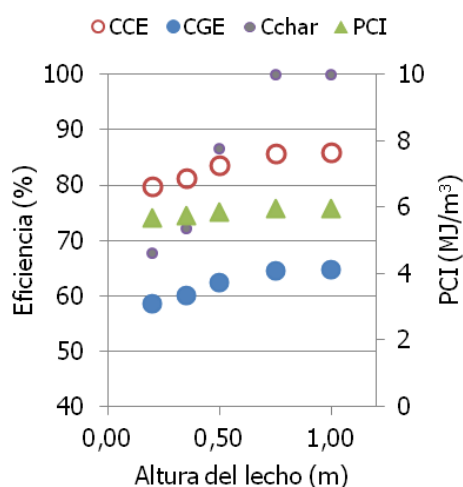


Figura 131. Influencia de la altura del lecho sobre la eficiencia del proceso de co-gasificación

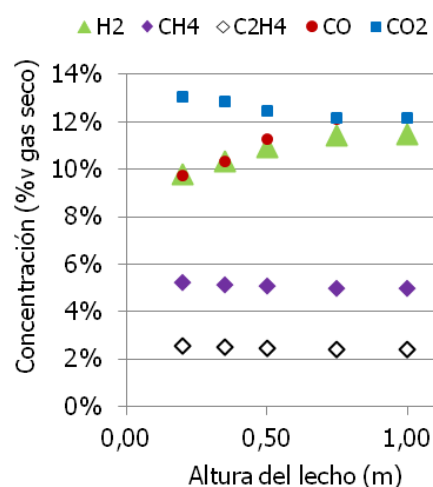


Figura 132. Influencia de la altura del lecho sobre la concentración de las especies (base seca con nitrógeno)

El aumento de la altura del lecho da lugar a cierta disminución del alquitrán generado en la co-gasificación (algo menos del 10%), a un ligero incremento en la producción final de gas del orden del 5% y a un aumento de la potencia final del gas análogo al

que se ha visto para la eficiencia global del lecho. Todos estos parámetros experimentan más variación en la primera mitad del intervalo que en la segunda.

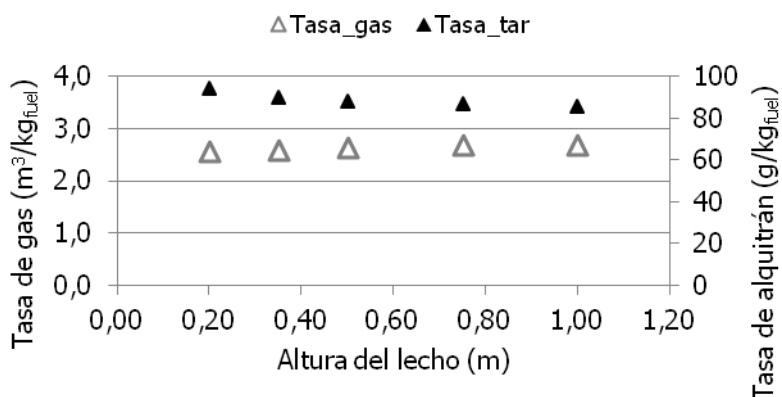


Figura 133. Influencia de la altura del lecho sobre las tasas de gas y alquitrán

3.5 Conclusiones

El examen a los principales parámetros de operación ha permitido comparar el efecto de cada uno de ellos sobre los procesos de gasificación de madera y polietileno, así como evaluar su peso relativo.

En términos generales, se puede concluir que la temperatura afecta significativamente a la gasificación de madera, que muestra un punto óptimo de operación en 850°C . Esta mejora se asocia principalmente a la promoción de las reacciones heterogéneas con la temperatura, así como a los procesos de destrucción del alquitrán. Por el contrario, el polietileno muestra un comportamiento más estable con la temperatura, a causa de la competencia entre la promoción de las reacciones químicas con la generación de un alquitrán menos reactivo. Además, se ha comprobado que este parámetro impacta significativamente en el balance de calor del lecho para los casos con biomasa, a causa el incremento en las reacciones endotérmicas, mientras que presenta una influencia menor en el del plástico. En cuanto al proceso de co-gasificación, resulta más eficiente a partir de 800°C que a temperaturas inferiores, ya que el poder calorífico del gas generado es mayor.

El ratio de equivalencia presenta una influencia importante para ambos materiales, incrementando la conversión de carbono pero disminuyendo la proporción de gases combustibles y por tanto el poder calorífico del gas. Ejerce un efecto favorable en la destrucción de alquitrán, aunque disminuye la eficiencia global del proceso. Además, el carácter exotérmico de las reacciones de combustión genera un incremento del calor liberado. Al contrario que sucede con los procesos individuales, en la co-gasificación el ratio de equivalencia no da lugar a una caída sostenida de la eficiencia del proceso, sino que se observa un ligero ascenso en la zona inferior del intervalo. Éste se debe a que el aumento de la producción de gas compensa la caída del poder calorífico, de manera que la operación óptima con respecto al ER se sitúa en 0.3 para las condiciones especificadas.

En cuanto al ratio de vapor de agua, si bien su peso no es tan significativo como los anteriores parámetros, produce una pequeña mejora en los resultados a consecuencia del potenciamiento de las reacciones de reformado. En los experimentos con plástico esto se traduce principalmente en un desplazamiento del equilibrio agua-gas homogéneo, que apenas impacta en la eficiencia del proceso. Sin embargo, en la gasificación de madera potencia la reacción agua-gas heterogénea, lo que a su vez incrementa la proporción de hidrógeno, el poder calorífico del gas (y con ella la

eficiencia del proceso), si bien da lugar a necesidades de calefacción en el lecho. El proceso de co-gasificación apenas refleja influencias derivadas de la introducción de vapor, salvo para disminuir el balance de calor del sistema, haciéndolo más endotérmico.

Por último, el aumento de la altura del lecho produce un efecto despreciable en la gasificación de polietileno, mientras que el incremento del tiempo de residencia del char sólido da lugar a cierta mejora del proceso como consecuencia de una mayor extensión de su conversión, que resulta especialmente importante en la zona de mayor altura. Por su parte, también el proceso de co-gasificación experimenta cierta mejora de la eficiencia que coincide con el incremento de la conversión del char que, ya que en términos generales es mayor que en el proceso con biomasa pura, en este caso se sitúa en la zona superior del intervalo designado.

4 DISEÑO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

4.1 Consideraciones preliminares

En este capítulo se examina la estrategia de diseño de los procesos de gasificación, analizando el efecto conjunto de los factores más relevantes y examinando la posibilidad de establecer sinergias derivadas de la mezcla de combustibles. Antes de examinar la estrategia de diseño de la operación, es preciso delimitar el rango de viabilidad asociado a los parámetros claves para la instalación arriba descrita.

En primer lugar, los reactores de lecho fluido deben operar a temperatura por debajo de los 900°C si se desea evitar la sinterización de las cenizas del combustible (en este caso, las de biomasa), que llevarían aglomeraciones y a una progresiva defluidización del lecho [29]. En cuanto al límite inferior, ya se ha visto que a temperaturas por debajo de 700°C la conversión del char sólido es muy pequeña.

El segundo parámetro crítico para analizar la viabilidad de este tipo de reactores es la velocidad de fluidización del lecho, que frecuentemente se representa mediante la velocidad superficial. Ésta depende de la relación entre el caudal de gas circulante y el área interna de la zona de la base; para cierta instalación dada, por tanto, este parámetro es principalmente función del caudal gasificante de entrada, si bien varía ligeramente en función de la temperatura de operación. Como se ha dicho anteriormente, la velocidad superficial del lecho debería ser varias veces superior a la de mínima fluidización (entre 3 y 10 veces), la cual depende de las características de las partículas y del gas circundante mediante la correlación que se ha indicado en las Ecuaciones 10 - 12 del capítulo 3. Bajo las condiciones de operación de referencia aquí consideradas, la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) se encuentra en torno a 0.25 m/s, como se indica en la Tabla 89.

Por otro lado, el límite máximo de la velocidad de fluidización está delimitado por la velocidad terminal, por encima de la cual las partículas se verán arrastradas hacia el exterior del reactor. De nuevo, es posible estimarla mediante una correlación (ver Ec. 9 del capítulo 3) que depende de las características de la partícula y las propiedades del gas. La Tabla 89 muestra también las velocidades terminales estimadas para las partículas de arena inerte del lecho y del char sólido bajo las condiciones consideradas.

Tabla 89. Velocidades características del proceso (m/s): superficial de fluidización (u_{mf}), terminal del inerte ($u_{t,inerte}$) del lecho y de las partículas de char ($u_{t,char}$)

u_{mf}	$u_{t,inerte}$	$u_{t,char}$	
0.25	5.88	1.95	(m/s)

Por su parte, la Tabla 90 muestra cómo varía la velocidad superficial del lecho bajo distintos caudales de aire de entrada en el reactor considerado. De acuerdo con estos datos y los límites estimados, es posible delimitar un rango de operación viable aproximadamente entre 8 y 30 Nm³/h. Naturalmente, un reactor de geometría diferente presentaría valores diferentes.

Tabla 90. Variación de la velocidad superficial de fluidización (m/s) en función del caudal de aire Q_{aire} (m³/h) y de la temperatura

Q_{aire}	6	8	12	16	20	24	28	32	(Nm ³ /h)
u_g (700°C)	0.3	0.4	0.6	0.8	0.9	1.1	1.3	1.4	m/s
u_g (900°C)	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.4	1.6	1.7	m/s

Estos límites del caudal de aire influyen sobre el dimensionado del caudal de combustible, si se desea trabajar con ratios de equivalencia que permitan operar eficientemente en condiciones no endotérmicas. En secciones anteriores ya se ha mencionado que la diversidad en la composición de los combustibles da lugar a diferentes ratios de equivalencia para cierta proporción entre aire y combustible. La Figura 134 permite observarlo, ya que muestra los diferentes valores que adquiere el ER para un mismo caudal de los combustibles (10 kg/h) en distintas proporciones, dentro del rango de caudales de aire viables en la instalación: mientras que el ER asociado a los experimentos con sólo biomasa (RPE0) se encuentran entre 0.2 y 0.76, los del plástico como único combustible (RPE 1) se localizan entre 0.07 y 0.26. Conviene notar que el rango de ratios de equivalencia del caso con polímero está por debajo del examinado en los estudios realizados hasta este punto, de manera que su examen podría arrojar nuevos resultados. A la vista de estos resultados, resulta evidente que no es posible seleccionar el caudal de aire sin tener en consideración el impacto en cada uno de los tipos de combustible examinados.

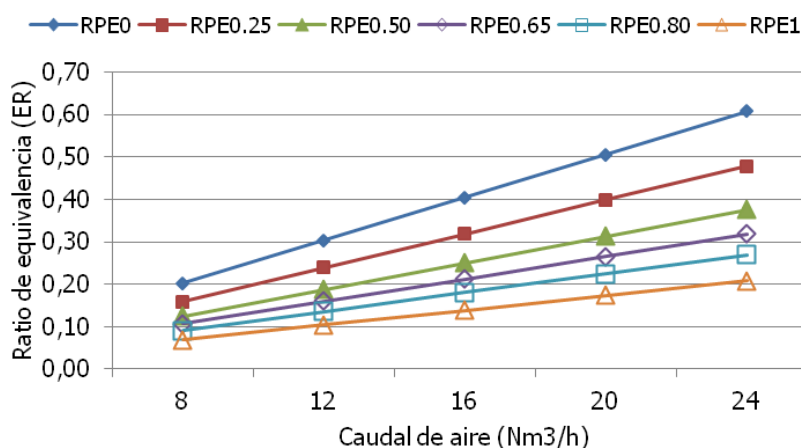


Figura 134. Influencia del ratio de vapor sobre la eficiencia del proceso de co-gasificación a distintos ratios de sustitución (RPE)

Por último, cabe mencionar que el diseño de la altura del lecho se realiza teniendo en cuenta la caída de presión total que experimente el gas al atravesarlo; para garantizar una fluidización uniforme, ésta debería ser en torno a un 25% de la caída del distribuidor de gas en la base. Una caída de presión por encima de la necesaria

introduciría consumos de aire mayores, lo cual repercutiría en los costes de operación del equipo.

4.2 Interacción entre los principales parámetros de operación

Una vez realizadas ciertas consideraciones iniciales acerca del rango de viabilidad de algunos parámetros clave, a continuación se examina la evolución de los procesos de gasificación y co-gasificación, las mejores zonas de operación para cada combustible y, en su caso, las combinaciones de factores que permitan optimizar el proceso.

Para ello, se han realizado análisis paramétricos conjuntos a los principales factores y se ha analizado la respuesta de los resultados clave. Ya que esta investigación plantea emplear el gas resultante en aplicaciones energéticas, se ha escogido como criterio clave de diseño la potencia específica del gas resultante (por unidad de combustible alimentado), y se han examinado además el poder calorífico del gas de síntesis y el balance de calor del proceso.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios anteriores, los parámetros operacionales más relevantes son la temperatura y el ratio de equivalencia. En cuanto al ratio de vapor, de acuerdo con las conclusiones extraídas arriba se ha tenido en cuenta para el proceso con biomasa, pero no para la gasificación de polietileno. Por su parte, la altura del lecho no se ha considerado en el siguiente análisis, ya que ha revelado tener una influencia pequeña sobre el resultado del sistema.

4.2.1 Gasificación de madera con aire

En aplicaciones energéticas como la que aquí se contempla, uno de los parámetros clave es el poder calorífico del gas generado, que se examina a continuación para el proceso de gasificación de biomasa. El caso de estudio considerado a este efecto es un flujo másico de combustible de 10 kg/h y el rango de caudal de aire identificado en el apartado anterior como viable (entre 8 y 30 m³/h en condiciones normales).

La Figura 135 ilustra la evolución del poder calorífico del gas de síntesis en el caso de estudio con respecto a la temperatura y el ratio de equivalencia. Como se ve, la influencia de la temperatura varía ligeramente en función del ratio de equivalencia con el que se opera: mientras que para el mínimo ER (0.2) aumentar la temperatura mejora en cierta proporción el poder calorífico como consecuencia del impulso a las reacciones endotérmicas de gasificación, en el otro extremo del intervalo da lugar a un mayor grado de combustión, que disminuye el PCI del gas resultante. En todo caso, la Figura permite apreciar que el efecto de la temperatura es de magnitud muy inferior al ratio de aire introducido al sistema. Así, mientras que el PCI del gas se encuentra entre 6.4 y 7.2 MJ/m³ para el mínimo ER (0.2), este intervalo baja a (4.6 – 5.2) MJ/m³ cuando ER = 0.35 y hasta (2.2 – 3.5) MJ/m³ en el máximo ER representado (0.6).

En todo caso, conviene señalar que no todas las combinaciones de ER – T que se muestran en la Figura 135 son viables, bajo la condición impuesta de que no se debe operar en condiciones endotérmicas. Para evaluar esto, se ha realizado el balance térmico en función de los parámetros de operación estudiados, cuyo resultado se muestra en la Figura 136. Como se ve, para cada nivel de temperatura existe un ratio de equivalencia que determina el límite para la operación no endotérmica (transición entre zonas azules y naranjas), ya que el sistema se vuelve cada vez más exotérmico con el aumento del ratio de equivalencia. Dicho límite (esto es, el ER que permite la operación autoterma) aumenta con la temperatura, y se sitúa entre 0.2 (a 650°C) y 0.38 (a 900°C).

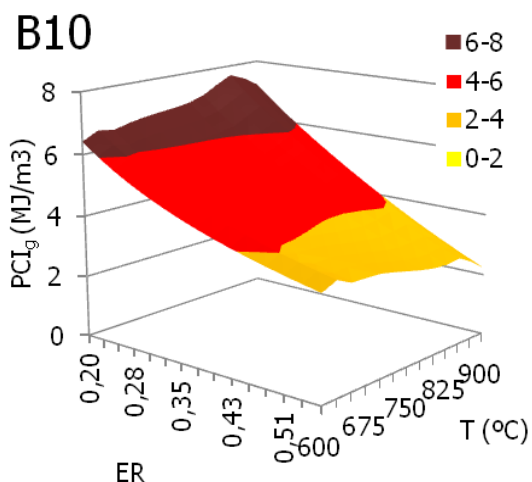


Figura 135. Poder calorífico del gas (PCI_g) en función de la temperatura (T , en $^{\circ}C$) y el caudal de aire (en Nm^3/h) en la gasificación de madera (10 kg/h)

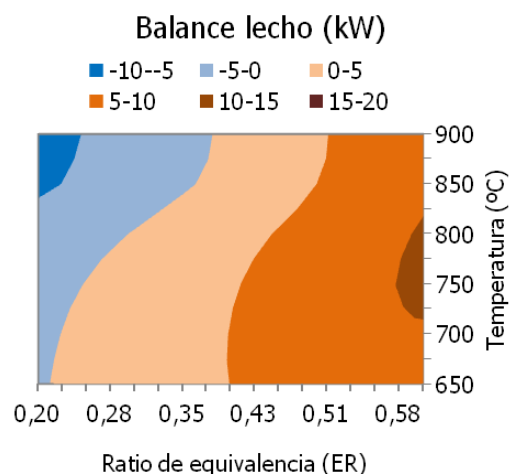


Figura 136. Balance térmico del lecho en función de la temperatura (T) y el ratio de equivalencia (ER) en la gasificación de biomasa (10 kg/h)

A continuación se examina la evolución de la eficiencia global del sistema, medida a través de la eficiencia de gas frío (CGE), la cual, como se ha indicado, se adopta aquí como criterio de diseño del proceso. La Figura 137 muestra la evolución del CGE con la temperatura y el ER para el caso de estudio. Como se ve, la gasificación de biomasa presenta eficiencias de gas frío entre 30 y 70 %, y la influencia de la temperatura varía mucho en función del ratio de equivalencia.

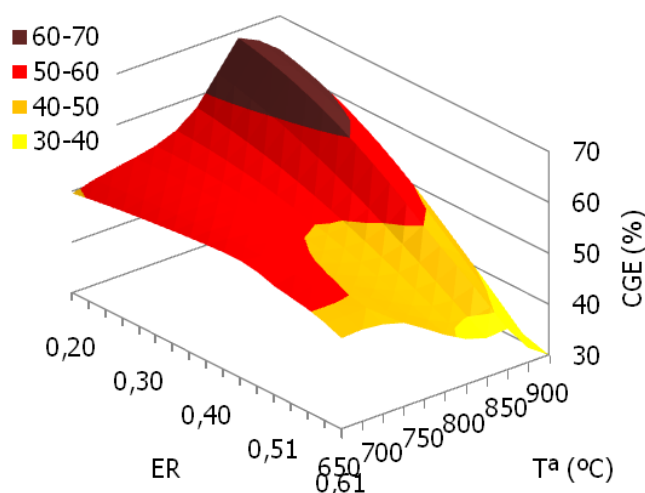


Figura 137. Eficiencia de gas frío (CGE) en función de la temperatura (T) y el ratio de equivalencia (ER) en la gasificación de biomasa (10 kg/h)

En términos generales, la eficiencia desciende para todas las temperaturas conforme se incrementa ER, debido a que al aumentar la extensión de las reacciones de combustión se disminuye el poder calorífico del gas producto. Sin embargo, esta tendencia es mucho más pronunciada para las temperaturas más elevadas, debido que el aumento de la temperatura favorece no sólo las reacciones de oxidación, que dominan a ER altos y que bajan el PCI del gas, sino también las de reformado, que son importantes a ER bajos y que mejoran el PCI mediante la generación de gases combustibles (CO y H_2). De esta manera, la eficiencia más alta se obtiene para los mínimos ratios de equivalencia y las temperaturas más elevadas (a $ER = 0,20$ el CGE aumenta con la temperatura entre 49.6 y 63.4%), y la mínima se da cuando se maximizan ambos parámetros (a $ER = 0,60$ el CGE disminuye entre 49.2 y 29.9% conforme se aumenta la temperatura).

Con respecto a la potencia generada en el gas resultante, que se ha escogido como criterio de diseño para la operación del sistema, presenta una curva de superficie análoga a la del CGE que se muestra en la Figura 137, con intervalos de (22.4 – 34.5) kW para $ER = 0.2$, entre (22.3 – 30.9) kW para $ER = 0.35$ y de (13.2 – 24.3) kW para $ER = 0.6$.

Como se ha comentado, no todos estos casos cumplen los criterios de diseño impuestos. De acuerdo con éstos y tras el análisis de los resultados obtenidos, el proceso de gasificación con biomasa debería operar a temperatura elevada, y con el mínimo ratio de equivalencia posible que permita mantener el balance de energía no endotérmico. De esta manera, se identifica la operación óptima a 850°C y ratio de equivalencia 0.38, ya que en este punto se obtiene la máxima potencia en el gas de síntesis (30 kW), y con ella la máxima eficiencia de gas frío (que alcanza el 59.3%).

4.2.2 Gasificación de madera con mezclas de aire y vapor

En los estudios anteriores se ha visto cómo la introducción de vapor en el sistema podía mejorar en cierta medida la calidad del gas generado y la eficiencia final del proceso de gasificación de biomasa. A continuación, se plantea identificar la magnitud de la mejora que puede alcanzarse, para lo cual se han realizado análisis paramétricos de la temperatura, el ratio de equivalencia y el ratio de vapor. En este caso y en base a los resultados obtenidos en el análisis que se acaba de describir, se ha delimitado el rango de temperaturas de interés entre 800 y 900°C , y el rango de caudales de aire entre 10 y $18\text{ m}^3/\text{h}$, lo cual corresponde a ratios de equivalencia entre 0.25 y 0.45 .

En primer lugar, conviene analizar para este caso el impacto del criterio de diseño que impone evitar las condiciones de operación que exijan aportes de energía externa. Como ya se ha visto y tal como se confirma en las Figuras 138 y 139 (que representan la evolución del balance térmico con los ratios de vapor y de equivalencia para dos niveles de temperatura), la introducción del vapor en el proceso aumenta la endotermicidad del proceso en extensión similar para todo el rango de temperaturas. Esto no implica que los balances de calor sean igual en ambos casos, ya que a 900°C el proceso es más endotérmico que a 800°C , de manera que el rango de ER viables para el proceso es menor, y se restringe aún más conforme se incrementa SB .

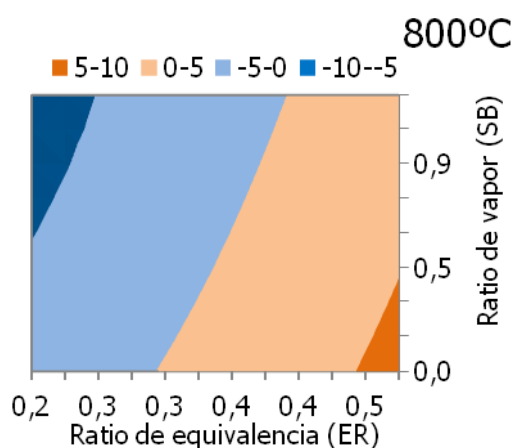


Figura 138. Balance de calor (kW) en función del ratio de equivalencia (ER) y el de vapor (SB) en la gasificación de biomasa a 800°C

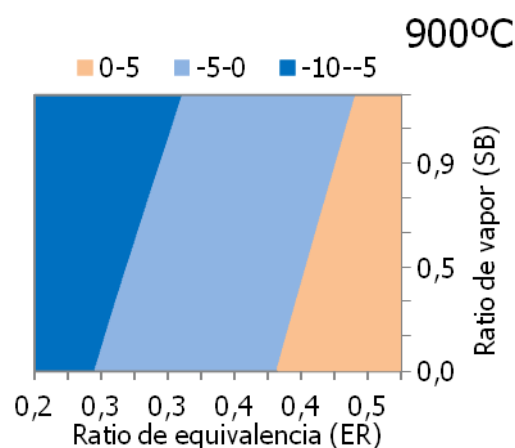


Figura 139. Balance de calor (kW) en función del ratio de equivalencia (ER) y el de vapor (SB) en la gasificación de biomasa a 900°C

La influencia del ratio de vapor sobre el poder calorífico del gas producto puede observarse en las Figuras 140 y 141 para los dos niveles de temperatura presentados, 800 y 900°C . Como se esperaba, el poder calorífico del combustible responde mucho

más a las variaciones en ER que en el ratio de vapor, que a 800°C sólo lo mejora entre 1% (a ratios de equivalencia bajos) y 3% (cuando ER es mayor). El ligero incremento en el PCI del gas se debe, como se ha discutido en secciones anteriores, al aumento de la conversión del char gracias a las reacciones de gasificación heterogéneas.

Por su parte, a 900°C el ratio de vapor no contribuye a mejorar el PCI_g , ya que a esa temperatura la conversión del char es prácticamente completa en todo el intervalo de ER; por el contrario, lo disminuye en torno a un 11% cuando $ER = 0.25$ y sobre un 6% para $ER = 0.4$. Esta penalización se asocia con el desplazamiento del equilibrio de la reacción agua-gas homogénea a causa de la introducción de H_2O , destruyendo CO (de alto poder calorífico) para formar hidrógeno y dióxido de carbono. A ratios de equivalencia altos este efecto no es tan elevado, porque se compensa con la generación de CO gracias a otras reacciones de reformado húmedo en fase homogénea, cuya competencia con las reacciones de combustión es más visible cuanto más oxígeno hay presente.

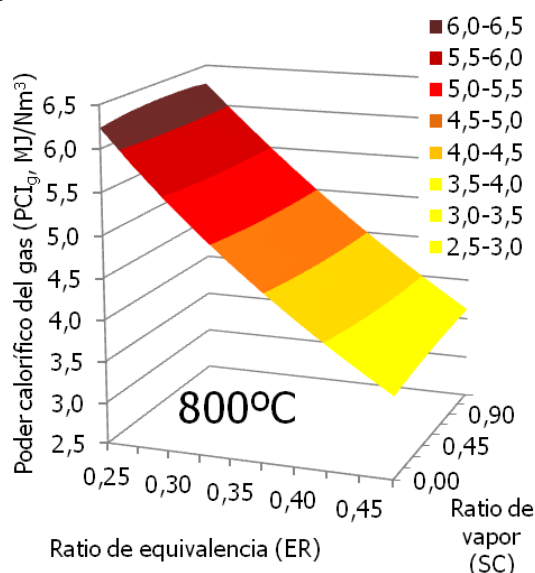


Figura 140. Eficiencia de gas frío (CGE) en función del ratio de equivalencia (ER) y el de vapor (SB) en la gasificación de biomasa a 800°C

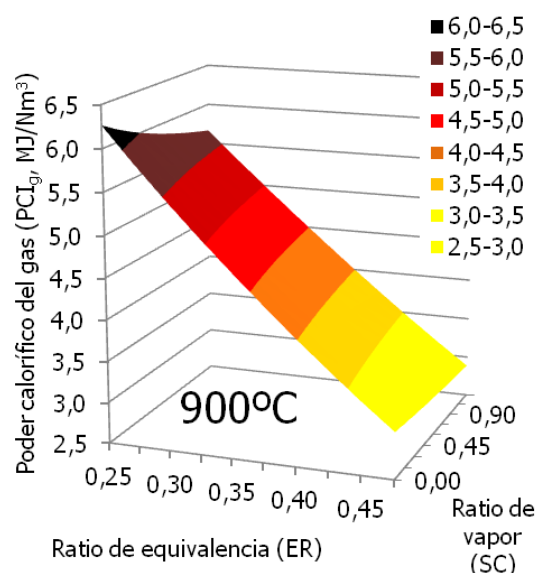


Figura 141. Eficiencia de gas frío (CGE) en función del ratio de equivalencia (ER) y el de vapor (SB) en la gasificación de biomasa a 875°C

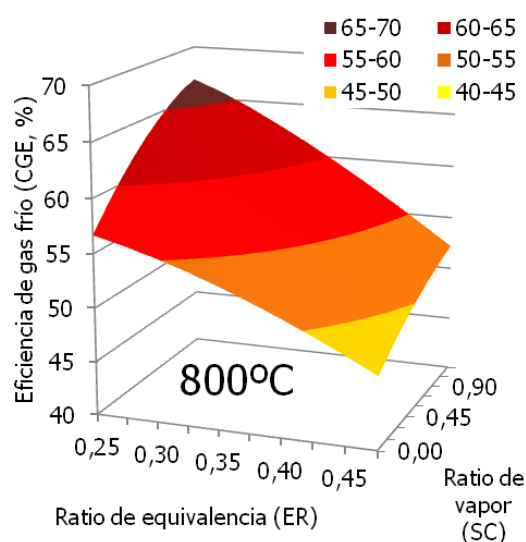


Figura 142. Eficiencia de gas frío (CGE) en función del ratio de equivalencia (ER) y el de vapor (SB) en la gasificación de biomasa a 800°C

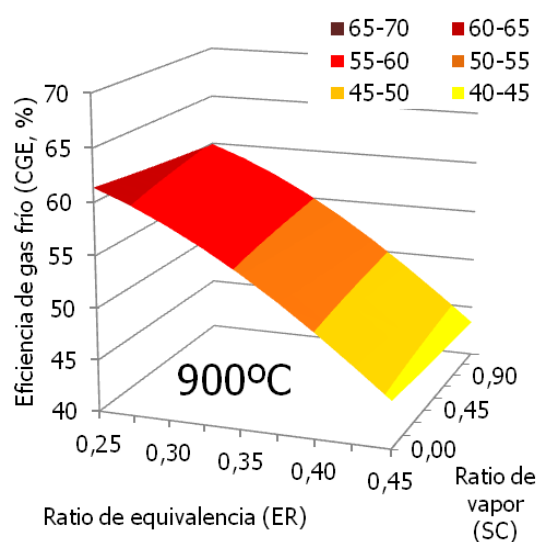


Figura 143. Eficiencia de gas frío (CGE) en función del ratio de equivalencia (ER) y el de vapor (SB) en la gasificación de biomasa a 875°C

Los cambios en el poder calorífico se combinan con la variación en las tasas de generación de gas (Y_g) para dar lugar a variaciones en la eficiencia global del sistema medida, como se ha dicho, a través del CGE, que se representa para los dos niveles de temperatura en las Figuras 142 y 143. Resulta interesante observar que la mejora relativa del CGE a 800°C es muy superior a la que se observaba en el PCI_g para todo el rango de ER, gracias a que la generación de hidrógeno y CO resultante de las reacciones heterogéneas de reformado aumenta también, como se ha visto, la producción de gas. De esta manera, a 800°C la mejora del índice CGE gracias al ratio de vapor varía entre el 3.4 al 17.8% a ER = 0.25 y entre el 2.1 y el 11.7% cuando ER = 0.45, mientras que a 900°C las variaciones son entre el -0.4 y el 5.7% a ER = 0.25 y entre el -0.4 y el -2.5% a ER = 0.45.

Bajo los criterios de diseño impuestos, si se considera la introducción de vapor, la operación óptima se encuentra a 825°C, ER = 0.38 y un ratio de vapor SB = 0.45, punto en el cual se alcanza una potencia de 30.87 kW, un poder calorífico del gas de 4.84 kJ/Nm³ y una eficiencia neta del 61.6%.

En todo caso, cuando se comparan estos valores con el proceso óptimo sin vapor, se observa que la mejora lograda es de sólo un 2.9% en términos de eficiencia, y prácticamente nula con respecto al poder calorífico del gas final. Por lo tanto, para la aplicación aquí considerada no resulta interesante la inclusión de vapor en el proceso.

4.2.3 Gasificación de polietileno

En el análisis del diseño de la gasificación de residuos plásticos se consideran sólo la temperatura y el ratio de equivalencia, ya que se ha visto en los estudios anteriores que los otros parámetros no influyen significativamente en el proceso. De nuevo, se fija el caso de referencia como un proceso de gasificación con aire y una alimentación de combustible de 10 kg/h, con caudales entre 8 y 24 m³/h, lo que corresponde a ratios de equivalencia entre 0.07 y 0.21.

En primer lugar, en la Figura 144 se examina la evolución del poder calorífico del gas con respecto a los parámetros principales de operación, ER y temperatura (T). Si bien la forma de la curva de superficie es similar a la que se observaba para la biomasa, mostrando el ratio de equivalencia como el parámetro más influyente, el rango de PCI_g resultante es muy superior, ya que se encuentra entre 8 y 18 MJ/m³. Conviene recordar que los ratios de equivalencia que se han establecido en este estudio son inferiores a los adoptados en el análisis al proceso con plástico de las secciones anteriores, de modo que se obtienen resultados muy superiores en términos de poder calorífico y, como se verá, de eficiencia en el proceso.

Por otra parte, el PCI describe un mínimo en la zona de temperaturas intermedia para todo el rango de ratios de equivalencia que apenas se advertía en el análisis realizado en el capítulo 3.1, pero que resulta relevante a estos niveles de ER. De hecho, a ER = 0.2 este mínimo supone un 8% menos de PCI con respecto al punto de máxima temperatura, mientras que en el caso con ER = 0.07 esta disminución se reduce al 3%. El origen de este comportamiento se encuentra en que, por un lado, al generarse menos alquitrán pesa más la descomposición primaria que el craqueo del alquitrán en la generación de hidrocarburos que, como se ha dicho, no sufren grandes modificaciones a lo largo de su tiempo de residencia en el reactor. Por otro lado, el cambio en la composición y la temperatura moderada favorece el desplazamiento del equilibrio de la reacción agua-gas shift hacia la destrucción de monóxido de carbono y la generación de hidrógeno, de menor poder calorífico que aquél.

Tal como se ha discutido para el caso de la biomasa, de acuerdo con los criterios de diseño sólo algunas de estas configuraciones serían viables; como se ve en la Figura 145, también en casi todos los experimentos con plástico existe para cada temperatura un ratio de equivalencia mínimo por debajo del cual el proceso resulta

endotérmico, lo que implicaría la necesidad de aportar calor al sistema. La zona entre 700 y 750°C, que es la que presenta PCI de menor valor, puede operar en condiciones no endotermas hasta el mínimo ratio de equivalencia, posiblemente como producto de la acción de la reacción agua-gas. Si se descarta este modo de operación, se encuentra por debajo de 700°C el ER máximo de operación es 0.11, mientras que a 900°C es 0.14.

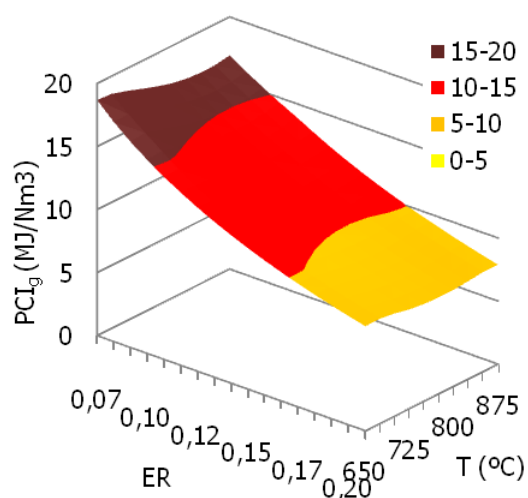


Figura 144. Poder calorífico del gas (PCI_g) en función de la temperatura (T , en °C) y el caudal de aire (en Nm^3/h) en la gasificación de plástico (10 kg/h)

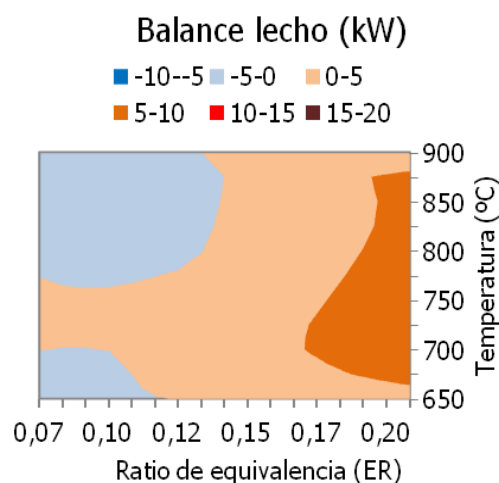


Figura 145. Balance de calor en el lecho en función de la temperatura (T , en °C) y el caudal de aire (en Nm^3/h) en la gasificación de plástico (10 kg/h)

A continuación, se evalúa el impacto de los parámetros de operación sobre la eficiencia del sistema (CGE) que, como se sabe, no sólo depende del PCI sino también de la producción específica de gas del proceso. La eficiencia del proceso se encuentra en todo caso entre el 55 y el 66%. La evolución del CGE con respecto a las condiciones de operación se puede consultar en la Figura 146.

En ella se advierte que para todo el rango de ER existe un mínimo de eficiencia en torno entre 700 y 750°C que, como se ha dicho, proviene de la acción combinada de una tasa menor de descomposición de alquitrán (ya que se produce en proporción inferior) y un mayor desplazamiento de la reacción agua-gas homogénea hacia productos de menor poder calorífico. Este efecto se aprecia más conforme menor es el ratio de equivalencia, ya que cuando hay más oxígeno disponible la tasa de combustión de alquitranes e hidrocarburos es menor, de manera que pesa menos el efecto de la pirólisis primaria y el craqueo de alquitranes.

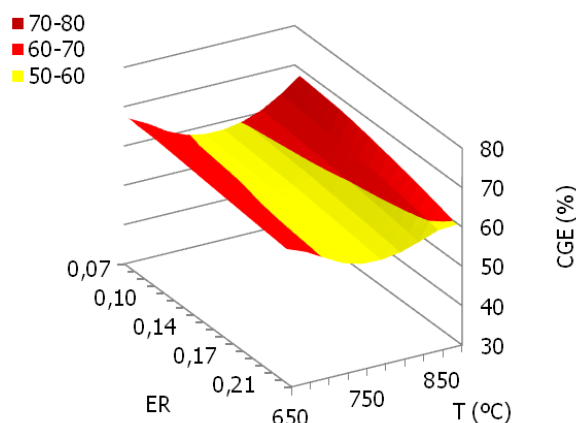


Figura 146. Eficiencia de gas frío (CGE) en función de la temperatura (T , en °C) y el caudal de aire (en Nm^3/h) en la gasificación de plástico (10 kg/h)

De acuerdo a este análisis, las mejores eficiencias se observan en el mínimo ratio de equivalencia que permita operar con un balance de calor no exotérmico para cierta temperatura dada. Éstas deberían estar en la zona de temperatura máxima que permita balances autotermos, empleando siempre ratios de equivalencia mínimos (menores de 0.1). El punto óptimo de operación de la gasificación de polietileno en el rango examinado se encuentra a 900°C y $\text{ER} = 0.15$, donde se alcanza una eficiencia de gas frío de 69.3%, un poder calorífico del gas de 11.5 kJ/Nm^3 y una potencia alcanzada en el gas de 75 kW.

Por otro lado, resulta interesante comprobar cómo al descender la temperatura por debajo de 700°C , la eficiencia del sistema vuelve a subir. En efecto, cuando el sistema se acerca a procedimientos de pirólisis (temperatura baja y ratios de equivalencia nulos), el poder calorífico del gas parece incrementarse de nuevo. Naturalmente, esta zona de operación queda fuera del rango de aplicación para el que se ha diseñado este modelo. Sin embargo, se trata de un resultado interesante, y futuras investigaciones deberían comparar los procesos de gasificación y pirólisis de polímeros puros desde el punto de vista global.

4.2.4 Co-gasificación

Se examina a continuación el diseño de los experimentos de co-gasificación, considerando una alimentación de combustible de 10 kg/h y un ratio energético de sustitución de 50% (experimentos M50), que corresponde a un 32% de sustitución en masa. Los objetivos son determinar la respuesta del sistema de gasificación con biomasa a la introducción de polímeros en todo el rango de operación, e identificar el diseño óptimo de las condiciones del sistema.

En primer lugar, se compara la respuesta del sistema de biomasa (M0, en la Figura 147) con el del ratio de polímero $\text{RPE} = 0.5$ (M50, en la Figura 148). Como se ve, el proceso con mezcla de combustibles permite obtener un poder calorífico más elevado en el gas de síntesis para las mismas condiciones de operación; mientras que en el caso con biomasa el PCI_g varía entre 3.5 y 8.1 MJ/m^3 , en el caso mezclado lo hace entre 4.4 y 9.3 MJ/m^3 . Por otra parte, la respuesta del poder calorífico del gas a los parámetros de operación parece similar para ambos casos en todo el rango examinado.

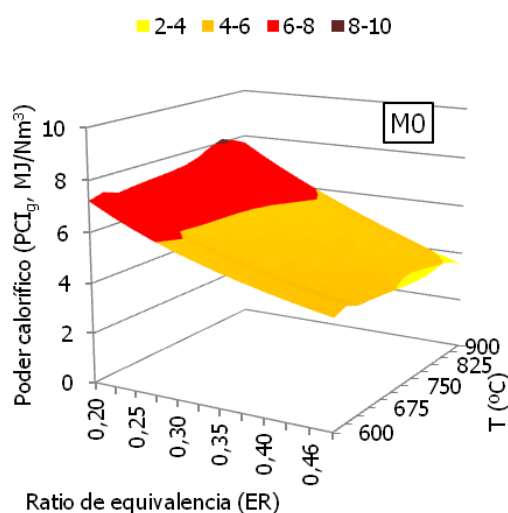


Figura 147. Poder calorífico del gas PCI_g en función de la temperatura (T) y el ratio de equivalencia (ER) en la gasificación de madera ($\text{RPE} = 0\%$)

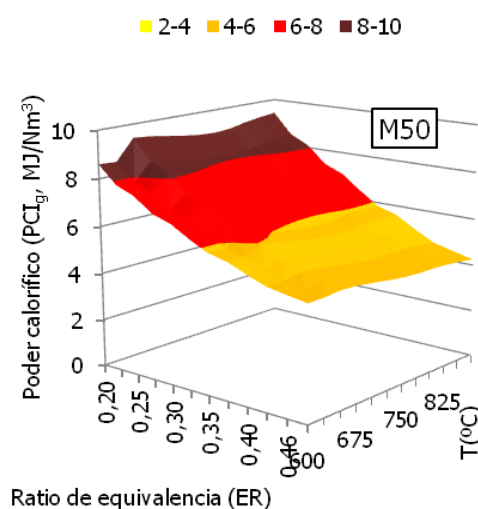


Figura 148. Poder calorífico del gas PCI_g en función de la temperatura (T) y el ratio de equivalencia (ER) en la co-gasificación de madera y plástico ($\text{RPE} = 50\%$)

Las Figuras 149 y 150 recogen la respuesta de la eficiencia de gas frío (CGE) en los sistemas con biomasa pura (M0) y de co-gasificación (M50) ante las variaciones del ratio de equivalencia y la temperatura. Como se ve, el sistema de biomasa es mucho más sensible a la temperatura y al ratio de equivalencia, mientras que el sistema de co-gasificación muestra una respuesta mucho más estable para todo el rango examinado.

Dicha respuesta es, además, superior para todas las combinaciones de temperatura y ER, ya que la adición de plásticos permite mejorar el poder calorífico del gas y su tasa de gas generado, como se ha visto en apartados anteriores. Además, gracias a la adición de plástico el proceso se vuelve menos endotérmico, de modo que la operación pasa a 850°C (la temperatura óptima) de un ER mínimo admisible de 0.38 para el caso con biomasa a un 0.23 en el de co-gasificación. Esto permite incrementar todavía más la eficiencia global del sistema cuando se comparan los puntos óptimos de ambos casos para todo el campo de operación, de modo que operar con una mezcla de combustible permite mejorar la eficiencia con respecto a la biomasa sola en un 11%.

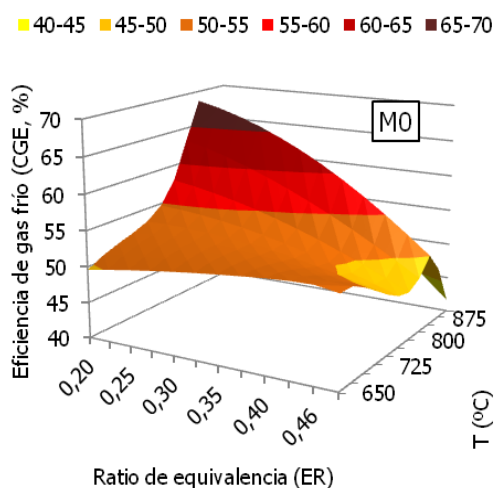


Figura 149. Eficiencia de gas frío (CGE) en función de la temperatura (T) y el ratio de equivalencia (ER) en la gasificación de madera (RPE = 0%)

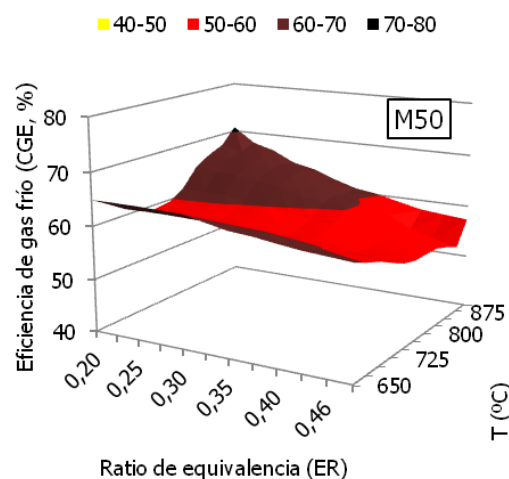


Figura 150. Eficiencia de gas frío (CGE) en función de la temperatura (T) y el ratio de equivalencia (ER) en la co-gasificación de madera y plástico (RPE = 50%)

Con la intención de examinar la influencia de la sustitución de polímero sobre el punto óptimo de operación, se han realizado análisis análogos al expuesto para ratios energéticos de polímero de 0%, 10%, 25%, 50%, 65%, 80% y 100%. Para cada uno de estos puntos se ha escogido el punto óptimo de operación, definido aquí como la combinación de ER y temperatura que permite maximizar la potencia del gas de síntesis sin necesitar aportes de calor externo.

En la Tabla 91 se muestran los óptimos de operación para cada ratio de polímero, indicando sus principales resultados. La temperatura óptima de operación se encuentra en todo caso entre 850 y 875 °C, mientras que el incremento de sustitución de biomasa por polímero va permitiendo operar a ratios de equivalencia cada vez menores, desde un 0.38 hasta un 0.15. El aumento de RPE trae consigo una mejora progresiva tanto de la eficiencia global del proceso como de la potencia y el poder calorífico del gas resultante. Naturalmente, también implica un incremento de la concentración de alquitrán en el gas a lo largo de todo el rango de RPE, que sube desde 5 hasta 134 g/Nm³.

Tabla 91. Puntos de operación óptima en función del ratio de polímero

Ratio energético polímero (%)	0	10	25	50	65	80	100
Ratio másico polímero (%)	0	5	14	32	47	65	100
Temperatura (°C)	850	850	850	850	850	875	875
Ratio de equivalencia	0.38	0.36	0.30	0.25	0.21	0.18	0.15
Eficiencia de gas frío (%)	59.3	59.5	63.7	65.1	66.4	67.8	67.8
Potencia gas (kW):	30	32	37	45	52	61	70
Poder calorífico gas (kJ/Nm ³):	4.9	4.9	6.0	6.9	8.0	9.2	11.3
Concentración de alquitrán (g/ Nm ³):	4.8	9.1	22.7	43.0	63.7	82.1	134.0

4.3 Conclusiones acerca del diseño

El estudio realizado permite extraer ciertas conclusiones generales acerca del proceso de diseño de sistemas de gasificación de madera, plástico y sus mezclas en lecho fluido y condiciones no endotérmicas.

En primer lugar, la operación óptima para cada ratio de sustitución da lugar a un gas con poder calorífico entre 4.9 y 11.3 MJ/Nm³, que resulta adecuado para instalaciones de generación eléctrica o cogeneración de pequeña escala, basadas en motores de gas con mínimas adaptaciones, microturbinas de gas u otros dispositivos como turbinas ORC o motores Stirling [30,31]. Las dos primeras requerirían la limpieza del alquitrán, hasta reducirlo a concentraciones por debajo de 50–100 mg/m³ [32], mientras que los otros dispositivos cuentan con mecanismos de combustión externa, de modo que podrían simplificar sus requisitos de limpieza.

El examen realizado concluye que la gasificación de residuos de poliolefinas es viable y puede generar un gas térmicamente útil con una eficiencia aceptable. Tanto éste como el de biomasa se diseñarían a partir de cierto ratio de equivalencia (el mínimo que permita la operación endoterma) que a la temperatura de operación óptima (entre 850°C y 875°C) varía desde 0.38 para la operación con madera hasta 0.15 en el caso del polietileno.

En cuanto a las mezclas de madera y plásticos, la adición de residuos poliméricos al proceso de biomasa da lugar a un incremento sostenido de la eficiencia y de la potencia obtenida en el gas cuando se comparan los procesos para ciertos caudales de aire y combustible conocidos. La introducción de poliolefinas en el proceso no sólo aumenta la cantidad y el poder calorífico del gas, sino también la generación de calor en el sistema, lo que permite operar a ratios de equivalencia menores en condiciones no endotérmicas. Por ello, el punto óptimo de operación del sistema se encuentra a la misma temperatura (850°C) pero a ER cada vez menores conforme se aumenta la proporción de plásticos en la alimentación, lo cual lleva a mejoras considerables de la eficiencia del proceso con respecto al sistema de referencia de biomasa pura.

Cuando se desea diseñar la operación de un sistema de co-gasificación de madera y residuos poliolefinicos para cierto reactor conocido, el primer paso consiste en delimitar las velocidades de fluidización admisibles por el sistema, en función de la geometría de la base del reactor. Esto orienta sobre el intervalo de caudales de aire que es admisible en el sistema, y por tanto de los rangos de caudal de alimentación de sólidos que es posible considerar en el diseño de acuerdo a los ratios de equivalencia deseables para cada combustible.

De esta manera, se ha determinado que para el proceso con madera pura el ratio de equivalencia de operación óptimo debería encontrarse en torno a $ER = 0.38$, mientras que la adición de plástico va disminuyendo el ER óptimo al tiempo que mejora todos los parámetros de eficiencia pero empeora la tasa de alquitrán generado con el gas. Por ello, a la hora de plantear la introducción de residuos poliolefinicos en un sistema de biomasa para mejorar su eficiencia, en términos de eficiencia parece aconsejable incorporar la máxima cantidad de polímero que resulte viable.

El límite máximo de sustitución vendrá por tanto determinado por otros aspectos relevantes a la operación, tales como: la flexibilidad de los sistemas de alimentación (que deben ser capaces de gestionar las diferentes propiedades fisico-químicas de los dos materiales), la capacidad del sistema de limpieza de gases para eliminar el incremento de la generación de alquitrán y sus costes derivados, así como la disponibilidad y coste de cada uno de los materiales a lo largo del tiempo. Estos aspectos dependen en gran medida de las condiciones específicas de cada instalación y tienen un importante componente tecno-económico, por lo que quedan fuera del alcance de esta investigación.

En todo caso, los resultados obtenidos en este análisis señalan que la inclusión de plástico en sistemas de gasificación de biomasa podría tener grandes ventajas desde el punto de vista de la eficiencia del sistema y el poder calorífico del gas resultante. Sumado a los beneficios intrínsecos que se derivan de la operación con combustibles renovables y con el aprovechamiento de materiales residuales, se concluye que el proceso de co-gasificación presenta un potencial notable, cuya puesta en práctica merece la pena investigar en más profundidad.

5 REFERENCIAS del capítulo 5

- [1] Campoy M, Gómez-Barea A, Vidal FB, Ollero P, *Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air*, Fuel Processing Technology 90 (2009) 677-685
- [2] Martínez-Lera S, Torrico J, Pallarés J, Gil A, *Thermal valorization of post-consumer film waste in abubbling bed gasifier*, Waste Management 33 (2013) 1640-1647
- [3] Grieco EM, Baldi G, *Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields*, Waste Management 32 (2012) 833-839
- [4] Sharypov VI, Marin N, Beregovtsova NG, Baryshnikov SV, Kuznetsov BN, Cebolla VL, Weber JV, *Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 64 (2002) 15-28
- [5] Pinto F, Franco C, André RN, Miranda M, Gulyurtlu I, Cabrita I, *Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes*, Fuel 81 (2002) 291-297
- [6] Wilk V, Hofbauer H, *Co-gasification of Plastics and Biomass in a Dual Fluidized-Bed Steam Gasifier: Possible Interactions of Fuels*, Energy & Fuels, 27 (2013) 3261-3273
- [7] Narváez I, Orio A, Aznar MP, Corella J, *Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas*, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2110-2120
- [8] Gungor A, *Modeling the effects of the operational parameters on H2 composition in a biomass fluidized bed gasifier*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 6592-6600
- [9] Wilk V, Hofbauer H, *Co-gasification of Plastics and Biomass in a Dual Fluidized-Bed Steam Gasifier: Possible Interactions of Fuels*, Energy & Fuels, 27 (2013) 3261-3273
- [10] Ahmed II, Nipattummakul N, Gupta AK, *Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips*, Applied Energy 88 (2011) 165-174
- [11] Kunii D, Levenspiel O, *Fluidization Engineering* (New York: Wiley, 1968)
- [12] Basu P, *Biomass gasification and Pyrolysis. Practical design*. Taylor & Francis Group (2006)
- [13] Rapagna S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU, *Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles*, Biomass and Bioenergy 19 (2000) 187-197
- [14] Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I, *The study of reactions influencing the biomass steam gasification process*, Fuel 82 (2003) 835-842

- [15] De Souza-Santos ML, *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations*, CRC Press 2nd Ed. (2010)
- [16] Gómez-Barea A, Leckner B, *Modeling of biomass gasification in fluidized beds*, Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 444–509
- [17] García Bacaicoa P, Mastral JF, Ceamanos J, Berruero C, Serrano S, *Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier*, Bioresource Technology 99 (2008) 5485–5491
- [18] Aznar MP, Caballero MA, Sancho JA, Francés E, *Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant*, Fuel Processing Technology 87 (2006) 409 – 420
- [19] Aigner I, Pfeifer C, Hofbauer H, *Co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed gasifier*, Fuel 90 (2011) 2404–2412
- [20] Mastellone ML, Perugini F, Ponte M, Arena U, *Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene*, Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 479–487
- [21] Mastral FJ, Esperanza E, Berruero C, Juste M, Ceamanos J, *Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air/nitrogen mixtures*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 70 (2003) 1 _/17
- [22] Milne TA, Evans RJ, Abatzoglou N, *Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion*, NREL/TP-570-25357 (1998)
- [23] Basu P, *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*, CRC Press (2006)
- [24] Xiao R, Jin B, Zhou H, Zhong Z, Zhang M, *Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier*, Energy Conversion and Management 48 (2007) 778–786
- [25] Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I, *The study of reactions influencing the biomass steam gasification process*, Fuel 82 (2003) 835–842
- [26] González JF, Román S, Bragado D, Calderón M, *Investigation on the reactions influencing biomass air and air/ steam gasification for hydrogen production*, Fuel Processing Technology 89 (2008) 764-772
- [27] Lv PM, Xiong ZH, Chang J, Wu CZ, Chen Y, JX Zhu, *An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed*, Bioresource Technology 95 (2004) 95–101
- [28] Bartels M, Lin W, Nijenhuis J, Kapteijn F, Ruud van Ommen J, *Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention*, Progress in Energy and Combustion Science 34 (2008) 633– 666
- [29] Martínez JD, Mahkamov K, Andrade RV, Silva EE, *Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines*, Renewable Energy 38 (2012) 1-9
- [30] Ruiz JA, Juárez MC, Morales MP, Muñoz P, Medivil MA, *Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 18 (2013) 174–183
- [31] Ahrenfeldt J, Thomsen TP, Henriksen U, Clausen LR, *Biomass gasification cogeneration - A review of state of the art technology and near future perspectives*, Applied Thermal Engineering 50 (2013) 1407e1417
- [32] Baratieri M, Baggio P, Bosio B, Grigante M, Longo GA, *The use of biomass syngas in IC engines and CCGT plants: A comparative analysis*, Applied Thermal Engineering 29 (2009) 3309–3318

CAPÍTULO 6.

Conclusiones y perspectivas futuras

1. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	196
A. <i>Viabilidad del proceso</i>	196
B. <i>Modelado de la gasificación y co-gasificación</i>	197
C. <i>Comparación entre la gasificación de madera y de polietileno</i>	199
D. <i>Análisis y diseño de la co-gasificación</i>	200
E. <i>Evaluación global del proceso de co-gasificación</i>	200
2. CONTRIBUCIONES PRINCIPALES DE LA INVESTIGACIÓN	201
3. PERSPECTIVAS FUTURAS	202

CAPÍTULO 6.

Conclusiones y perspectivas futuras

1 RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

La investigación realizada en esta tesis doctoral ha examinado los procesos de gasificación y co-gasificación de biomasa y de residuos plásticos, con el objeto general de determinar su viabilidad y sus beneficios potenciales como medio de generación de energía en motores a pequeña y mediana escala a partir de combustibles alternativos. Si bien la gasificación de biomasa ha sido extensamente analizada en el pasado, el proceso con plástico es mucho menos conocido, a pesar de que podría presentar grandes beneficios como fuente de energía alternativa y medio de valorización de residuos. Además, presenta algunas particularidades con respecto al proceso con biomasa, que deben ser identificadas y cuantificadas para poder cuantificar el potencial de la gasificación de residuos plásticos o su co-gasificación con biomasa.

Para alcanzar el objetivo de determinar la viabilidad y el potencial de estos procesos, se ha desarrollado un modelo científico de simulación que permite evaluar su respuesta en función de las variables principales. Gracias a los resultados obtenidos en estos análisis, ha sido posible despejar parte de la incertidumbre sobre su comportamiento y la estrategia de diseño más apropiada, lo que en el futuro podría contribuir a fomentar su establecimiento como estrategia de generación de energía a partir de fuentes de energía alternativa.

La investigación se compone de varias etapas, en cada una de las cuales se han llevado a cabo distintas tareas que han permitido profundizar en el conocimiento de los diversos aspectos particulares del proceso. En este capítulo se resumen los principales resultados derivados de cada una de ellas, así como las conclusiones globales que estos han permitido extraer.

A. Viabilidad del proceso

En primer lugar, un examen preliminar a las instalaciones de gasificación de residuos existentes ha permitido constatar el interés que existe por la tecnología, así como la necesidad de desarrollarla para alcanzar su establecimiento comercial. En efecto, en la actualidad existen varias plantas comerciales de gasificación de combustibles de madera pero muy pocas con otros materiales. El motivo principal de su escaso desarrollo pese al aparente interés de la tecnología parece ser la incertidumbre acerca de la viabilidad técnica y comercial de la gasificación del plástico.

La viabilidad experimental de la gasificación de plásticos se ha comprobado sometiendo a dos poliolefinas vírgenes (polipropileno y polietileno de baja densidad) y un residuo real procedente de la corriente de rechazo de un centro de gestión de residuos urbanos (fracción film no reciclable) a gasificación con aire en un lecho fluidizado de laboratorio en la instalación experimental de CIRCE.

Estos experimentos han demostrado que es posible gasificar estos residuos en continuo con resultados comparables a los que se obtendrían en procesos análogos de biomasa (que, como se ha visto, si ha alcanzado el estadio comercial), si bien existen algunas dificultades adicionales que habría que enfrentar a la hora de desarrollar una planta a escala completa. Entre ellos, se han identificado como críticos:

- la dinámica térmica del proceso cuando se desea operar en condiciones autotermas, que además en plantas de co-gasificación puede variar significativamente en función del ratio entre biomasa y plástico
- la gestión de los alquitranes a la salida del gas, ya que salen en una proporción muy elevada y deben eliminarse si el objetivo es valorizarlo en un motor de gas
- la alimentación del combustible en continuo, ya que es preciso implementar medidas que eviten la fusión del plástico y el consiguiente bloqueo del sistema

Al margen de estos aspectos operacionales que deberían tenerse en cuenta a la hora de implementar la tecnología en instalaciones reales, el proceso es viable técnicamente, y demuestra que es posible obtener a partir de plástico un gas cuya composición y poder calorífico son apropiados para su empleo en motores de combustión de gas en condiciones de eficiencia comparables a una planta de biomasa análoga. El residuo real pudo ser gasificado con éxito y, de hecho, con él se obtuvieron mejores resultados que con los polímeros vírgenes de referencia.

El rendimiento del proceso y la composición del gas podrían modularse a través del ratio de equivalencia, que ha demostrado tener un impacto significativo sobre los resultados para los tres combustibles examinados. Así, aumentar el ER en el rango considerado (0.25-0.35) en todos los casos provoca una mejora de la conversión de carbono (a través de la destrucción de alquitrán) hasta valores entre 52.2% y 66.9% en función del combustible. Pese a que el volumen de gas aumenta con el ER, su poder calorífico disminuye (desde 5.5 hasta 3.5 MJ/m³) como consecuencia del mayor grado de oxidación. Estos dos últimos factores entran en competencia a la hora de examinar la eficiencia global del proceso, de manera que el impacto del ER sobre la eficiencia depende del caso. En todo caso, se alcanzan eficiencias máximas entre 51.7 y 66.9%, que son razonables para un lecho de laboratorio a temperatura moderada y que confirman el potencial del proceso para la aplicación considerada.

B. *Modelado de la gasificación de biomasa y co-gasificación*

En esta investigación se han construido sendos modelos de gasificación de biomasa (representada aquí por madera) y plásticos (representados por el polietileno de baja densidad) con mezclas de aire y vapor en lecho fluidizado, y se han integrado en un modelo conjunto para simular y comparar los procesos individuales y conjuntos.

El modelo de biomasa parte de un análisis exhaustivo de las alternativas de representación existentes en la bibliografía científica, examinando críticamente la adecuación de cada una a los objetivos aquí establecidos. Por su parte, el modelo de gasificación de plásticos se ha desarrollado en su totalidad dentro de esta investigación, ya que no existe ningún modelo de simulación del proceso con las características del que aquí se propone. Para desarrollarlo, se ha partido de los principios adoptados para el de madera, pero ha sido preciso diseñar e implementar nuevas estrategias y planteamientos para poder responder a las particularidades del material plástico y de su proceso de gasificación. Para ello, se ha partido de la experiencia empírica adquirida dentro de ésta y otras investigaciones, para representar el proceso de forma realista y rigurosa.

Los modelos de simulación de la gasificación de plásticos y de biomasa comparten la estructura de los submodelos principales, pero cada uno de ellos refleja las

particularidades de los dos combustibles en cuanto al comportamiento de la pirólisis primaria y las diferentes especies y reacciones químicas que participan en cada proceso. Las principales diferencias entre la química de ambos procesos identificadas en la investigación y reflejadas en el modelo se resumen en los siguientes aspectos:

- Las poliolefinas presentan un contenido nulo de carbono fijo, de manera que las reacciones heterogéneas de conversión del char (que son relevantes en la gasificación de biomasa) no participan en la transformación del plástico.
- En la pirólisis de madera, los dos compuestos mayoritarios son óxidos de carbono, que en cambio se encuentran ausentes en la de plástico. En este proceso, son los hidrocarburos ligeros los componentes principales.
- La composición de los productos de pirólisis de los materiales plásticos depende fuertemente de la temperatura, mientras que los de la madera experimentan una influencia mucho menor.
- El alquitrán primario de biomasa se compone básicamente de especies aromáticas, mientras que el de plástico tiene una proporción considerable de especies alifáticas, la cual también varía con la temperatura. Los dos tipos de hidrocarburos se comportan químicamente de forma muy diferente.

Además, en el transcurso de la construcción de ambos modelos se han alcanzado resultados adicionales que pueden resultar de interés para futuras investigaciones del proceso:

- Existe una variedad de modelos de pirólisis de biomasa, pero la mayor parte de ellos no permite evaluar todas las especies químicas principales con fidelidad. Por ello, se ha optado por desarrollar una estimación propia de la composición del gas de pirólisis de madera, partiendo de diversos trabajos experimentales.
- Los modelos de craqueo del alquitrán de biomasa que existen tampoco permiten evaluar con rigor el resultado del proceso, y varios de ellos no permiten cumplir los balances elementales de materia. Por ello, se ha construido una nueva propuesta de evaluación de los productos de craqueo del alquitrán de biomasa en función de la composición de éste.
- Ya que no existen modelos sencillos de pirólisis de plásticos, se ha elaborado una propuesta propia basada en el cálculo de correlaciones empíricas de estimación de la fracción de cada especie en función de la temperatura, incluyendo la cantidad de alquitrán y su fracción de aromáticos.
- De forma análoga, se ha desarrollado un modelo completo de representación, mecanismo de reacción y craqueo de los alquitranes de plástico en base a las conclusiones extraídas de diversos trabajos experimentales, considerando los dos tipos de hidrocarburos principales que lo componen (aromáticos y alifáticos).

Los dos modelos individuales se han validado con datos experimentales de bibliografía, dentro de los cuales se incluyen los resultados de los experimentos realizados en el seno de la presente investigación. El proceso de validación ha demostrado que el modelo reproduce con fidelidad los resultados del proceso, así como sus tendencias en función las variaciones de los parámetros de operación en diversas condiciones de temperatura, caudales, ratio de equivalencia y de vapor.

En cuanto al modelo de co-gasificación de ambos combustibles, se ha construido integrando ambos modelos individuales, de manera que es capaz de reflejar la contribución al proceso de cada uno de los materiales alimentados. De esta manera, las simulaciones del sistema de gasificación conjunta muestran las variaciones que aparecen en los resultados del proceso a causa de las diferencias en caudales, composiciones y distribución de productos en función de la mezcla de combustibles con la que se opera.

Estas diferencias con respecto a los procesos individuales no son, como se verá, combinaciones lineales de éstos, sino que la co-gasificación da lugar a sinergias que permiten optimizar la operación por encima de las eficiencias que los procesos individuales no son capaces de alcanzar.

C. Comparación entre la gasificación de madera y de polietileno

Gracias al modelo de simulación desarrollado en esta investigación, se ha podido realizar un examen detallado de los procesos de gasificación de madera y plástico. Ambos se han comparado entre sí con objeto de identificar sus diferencias tanto con respecto a la operación como a los resultados, las cuales se presentan a continuación.

El primer aspecto que constituye una diferencia es el propio diseño de la operación; en efecto, para un mismo ratio de equivalencia la relación entre los caudales de aire y combustibles es muy diferente, debido a que el polietileno no contiene oxígeno en su composición, mientras que la madera sí lo tiene. Por lo tanto, si se desea operar en condiciones análogas de ER y caudal de aire (ya que éste influye también sobre la fluidización y el tiempo de residencia del proceso), la gasificación de plásticos requiere del orden de una tercera parte del combustible en comparación con la madera.

Cuando se comparan los resultados de ambos procesos en estas condiciones, se obtienen parámetros similares en cuanto a eficiencia global del proceso (en torno al 56% para la madera y al 53% para el plástico) y poder calorífico del gas (entre 5 y 5.5 MJ/m³). En cambio, la operación con biomasa presenta mejor conversión de carbono, así como una cantidad de alquitrán muy inferior: del orden de un 3% con respecto al combustible original, en contraste con el 25% que genera la conversión del plástico. Sin embargo, también da lugar a menos producción específica de gas, por lo que la eficiencia global es similar para ambos procesos. La composición del gas de plástico presenta una proporción superior de hidrocarburos ligeros que el de madera, pero menos monóxido de carbono.

De acuerdo con el análisis realizado, los parámetros más influyentes son la temperatura y el ratio de equivalencia. La temperatura influye más en la gasificación de madera que sobre el de biomasa, gracias a su impulso a las reacciones endotérmicas de conversión del char. Además, gracias a la generación de compuestos más ligeros aumenta ligeramente la producción de gas para ambos combustibles. Por otra parte, mientras que la temperatura impulsa en cierta medida la destrucción del alquitrán de biomasa, en el caso de los combustibles da lugar a una proporción de alquitrán aromático mayor que, al ser menos reactivo, influye negativamente sobre la conversión global de carbono. Por ello, mientras que en las condiciones de operación la temperatura favorece el proceso con biomasa, apenas afecta al de plástico.

El ratio de equivalencia incrementa las reacciones de oxidación del lecho, lo cual favorece la conversión de sólidos y alquitranes en gases ligeros, pero lo hace a costa de disminuir el poder calorífico del gas como consecuencia del aumento del ratio de oxidación. Por ello, en las condiciones examinadas incrementar el ER provoca un descenso de la eficiencia global del proceso, a pesar de la mejora en la conversión de carbono.

En cuanto al ratio de vapor de agua, da lugar a una ligera mejora en los resultados de gasificación de madera como consecuencia del aumento en la extensión de las reacciones de reformado húmedo, y disminuye el balance de calor en el lecho. En cambio, apenas afecta a los resultados globales de la gasificación de plástico. De forma análoga, incrementar la altura del lecho fluidizado favorece ligeramente la gasificación de biomasa gracias al aumento del tiempo de residencia de los sólidos en el lecho, pero no afecta al proceso con polietileno.

D. Análisis y diseño de la co-gasificación

Las simulaciones del proceso de co-gasificación han permitido constatar los beneficios del proceso de co-gasificación con respecto de los procesos individuales, así como analizar la influencia de las principales variables de operación sobre ella y así perfilar la estrategia de diseño.

Cuando se introduce polietileno en el proceso de gasificación de biomasa, la conversión global de carbono disminuye progresivamente (de un 85% a un 30% en el rango estudiado), conforme aumenta la cantidad de alquitrán generado. Sin embargo, tanto la tasa específica de gas como su poder calorífico mejoran notablemente, lo que da lugar a una mejora de la eficiencia global del proceso. Esta eficiencia es máxima cuando el ratio de sustitución se encuentra en el 75%, de modo que el proceso de co-gasificación es más eficiente que la gasificación de los combustibles por separado.

Al igual que en los procesos individuales, las variables de operación más influyentes son la temperatura y el ratio de equivalencia, mientras que el ratio de vapor y la altura del lecho apenas producen cambios en el sistema. Existen máximos de operación tanto con respecto a la temperatura como con respecto al ER, de modo que la optimización del sistema debe llevarse a cabo mediante el diseño conjunto de ambos parámetros.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, la estrategia de diseño óptimo es operar a temperaturas elevadas (entre 850 y 875°C) con el mínimo ratio de equivalencia que permita la operación autoterma. En las condiciones examinadas, este variaría entre 0.38 en la gasificación con madera y 0.15 con polietileno. El diseño del proceso de co-gasificación se realizaría de forma análoga y, considerando que el sistema óptimo mejora con la adición de plástico, desde el punto de vista de la eficiencia se aconseja realizar la sustitución máxima que permitan los parámetros operacionales o económicos del sistema global.

E. Evaluación global del proceso de co-gasificación

Como se ha visto, la gasificación con plásticos no sólo es viable a nivel técnico sino que, en condiciones análogas, resulta aproximadamente igual de eficiente que el proceso con madera. Por su parte, en condiciones comparables la co-gasificación conjunta de ambos componentes mejora la eficiencia del proceso con respecto a su procesado individual. En todos los casos, es posible obtener un gas que, una vez extraídos los alquitranes y purificado, se podría valorizar en un motor de gas convencional en sistemas de generación eléctrica o cogeneración.

Por otra parte, cuando se optimizan los parámetros de operación desde un punto de vista global, la eficiencia del sistema y el poder calorífico del gas mejoran con la proporción de plásticos. Por ello, el ratio óptimo de sustitución no está limitado por criterios energéticos sino que lo estaría, en su caso, por consideraciones de otra naturaleza (que han quedado fuera del alcance de esta investigación), tales como: capacidad y sistema de limpieza de gases, dificultades operacionales en el sistema de alimentación, y rendimiento económico global de la planta.

2 CONTRIBUCIONES PRINCIPALES DE LA INVESTIGACIÓN

De acuerdo con todo lo expuesto, se considera alcanzado el objetivo principal de la investigación, ya que se ha establecido de forma objetiva la viabilidad y el potencial del proceso de valorización de plásticos y biomasa mediante co-gasificación. Además de ésta, durante la realización de esta investigación se han realizado algunas contribuciones adicionales, que pueden resultar de interés para el campo científico examinado. A continuación se resumen las más relevantes:

- El estudio experimental ha aportado nuevos datos empíricos sobre la gasificación de poliolefinas vírgenes, y ha demostrado la viabilidad técnica de la aplicación del proceso a un residuo real no reciclable (la corriente de rechazo de la fracción film de una planta de recuperación de residuos)
- Los experimentos de gasificación han puesto en relieve las particularidades operacionales y de diseño de los procesos de gasificación de plásticos con respecto a aquellas con combustibles más comunes, como la biomasa
- Se ha construido un nuevo modelo de gasificación de biomasa en lecho fluidizado, que ha demostrado ser válido en un amplio rango de condiciones de operación, a distintos caudales y temperaturas, y con distintos ratios de aire y de vapor de agua
- Durante la construcción de este modelo, se han proporcionado evaluaciones comparativas de las alternativas de modelado existentes para algunos de los subprocesos claves implicados (en especial, la pirólisis y el craqueo de alquitranes), arrojando luz sobre sus similitudes y diferencias, y evaluando su conveniencia en función de los objetivos del modelo.
- Dentro de la realización del modelo de biomasa, se han creado sendas propuestas nuevas para la evaluación de la distribución de productos de pirólisis de biomasa, así como de productos de craqueo térmico de los alquitranes
- Se ha diseñado y validado un modelo completamente nuevo de gasificación de plásticos en lecho fluido, que permite evaluar el proceso en condiciones análogas a las que se adoptan comúnmente en los modelos de biomasa o carbón, de modo que resulta comparable con estos.
- El modelo se ha construido para evaluar un amplio rango de condiciones de operación, y se ha validado para procesos con aire y con mezclas de aire-vapor, a distintas temperaturas y ratios de agente gasificante y para dos dimensiones distintas (1 y 30 kg/h)
- El modelo de gasificación plásticos incluye procedimientos originales de evaluación de los productos de la pirólisis de poliolefinas, de la representación de las especies químicas implicadas, de la composición y reacción de los alquitranes, incluyendo la evaluación de su craqueo térmico
- Las simulaciones con los modelos han arrojado luz sobre las diferencias en los procesos con madera y con polietileno, tanto desde el punto de vista del diseño del sistema como de los resultados en función de las variables de operación
- Los dos modelos se han integrado en una única herramienta de simulación de co-gasificación de madera y poliolefinas en lecho fluidizado, la cual ha demostrado objetivamente que la combinación de ambos materiales tiene beneficios sobre los procesos individuales
- Las simulaciones realizadas han cuantificado los beneficios de la co-gasificación sobre los procesos individuales, demostrando la sinergia que existe entre ambos materiales y proporcionando una gran cantidad de información acerca del

comportamiento del proceso en función de la temperatura, el ratio de equivalencia, el ratio de vapor y la proporción entre los dos combustibles

- El análisis de estos datos ha permitido crear una estrategia de diseño general para los procesos de co-gasificación de madera y poliolefinas, que puede permitir ayudar a cuantificar los beneficios del proceso en función de las condiciones de operación establecidas, y así disminuir la incertidumbre asociada a estos procesos

3 PERSPECTIVAS FUTURAS

Esta investigación ha permitido despejar parte de la incertidumbre acerca del potencial técnico y energético del proceso de co-gasificación de madera y polietileno. Sin embargo, para que la tecnología pueda implantarse en el futuro, es preciso continuar investigando el proceso. A continuación se resumen algunos de las líneas que quedan abiertas de cara a continuar avanzando en el análisis de la co-gasificación de residuos.

- ❖ Como se ha visto, en términos energéticos el proceso optimizado de gasificación de plásticos es mejor que el de biomasa. Sin embargo y tal como se ha analizado en la evaluación experimental realizada, presenta algunas dificultades operacionales adicionales que presentan un impacto en el diseño del proceso. En particular, sería conveniente analizar la viabilidad técnica de la purificación de alquitranes en función de su tasa de producción y composición, con objeto de comprobar si supondrían una limitación al porcentaje admisible de plásticos en la planta.
- ❖ De forma análoga, también la alimentación de plásticos puede suponer un reto práctico a la hora de poner en marcha la planta, para evitar su fusión antes de su entrada al reactor. Por ello, convendría estudiar esto más en detalle, incluyendo una investigación sobre si la co-gasificación podría ayudar a evitar este proceso y así suponer beneficios adicionales a los demostrados en este trabajo
- ❖ El modelo de co-gasificación se ha construido a partir de sendos modelos válidos de madera y plástico, y se han identificado sinergias derivadas del mismo resultado de la combinación de ambos resultados y no de la introducción de interacciones específicas extraordinarias. Sin embargo, convendría examinar experimentalmente si existe alguna, ya que podrían mejorar aún más los resultados obtenidos aquí.
- ❖ Además, el proceso de co-gasificación podría examinarse para más combustibles de biomasa o residuales, adaptando donde proceda las suposiciones asociadas a cada combustible. De esta manera, se expandiría el potencial del proceso
- ❖ Por último, sería interesante realizar un estudio tecnoeconómico de los procesos de gasificación y co-gasificación (teniendo en cuenta las particularidades operacionales de cada uno), con objeto de determinar si los beneficios del proceso compensan en términos económicos bajo las circunstancias actuales, o bien si sería preciso contar con medidas de incentivo adicionales para que esta tecnología resultase atractiva desde el punto de vista de la inversión, además de bajo la perspectiva energética y medioambiental.

ANEXO.

Plantas de gasificación de residuos

1. Bladel BTG

NOMBRE	Bladel BGT
LOCALIZACIÓN	Bladel (Países Bajos)
COMBUSTIBLE	Estiércol de pollo
TECNOLOGÍA	Lecho fluido burbujeante
CAPACIDAD	60 kWe (100 kWt)
APLICACIÓN	Cogeneración industrial (+ venta de exceso de electricidad)
GENERACIÓN EN.	Motor de combustión interna
ESTADO COMERCIAL	Operativa
AÑO REFERENCIA	2001
WEB REFERENCIA	www.btgworld.com

2. FluGas AMRA

NOMBRE	FluGas AMRA
LOCALIZACIÓN	AMRA (Nápoles, Italia)
COMBUSTIBLE	Residuos plásticos
TECNOLOGÍA	Lecho fluido burbujeante (700-900°C)
CAPACIDAD	100 kg/h
APLICACIÓN	Experimentación
ESTADO COMERCIAL	Experimentación
AÑO REFERENCIA	2009
WEB REFERENCIA	

3. INERCO

NOMBRE	INERCO (colaboración DIQMA)
LOCALIZACIÓN	Sevilla (planta ABORGASE)
COMBUSTIBLE	Pellets / astillas de poda / orujillo (+ colza, MSW, sewage sludge...)
TECNOLOGÍA	Lecho burbujeante atmosférico
CAPACIDAD	600 kg/h (actual 3 MWt, escalable a 15)
APLICACIÓN	Vapor para planta cercana de tratamiento residuos
GENERACIÓN EN.	Gas a cámara de combustión => vapor (en proceso de dem. eléc.)
ESTADO COMERCIAL	Comercial / demo (en proceso eléctrico)
AÑO REFERENCIA	2010 limpieza gas
WEB REFERENCIA	http://www.inerco.es ; IDAE - Gasificación

4. EPI

NOMBRE	EPI (Energy Products of Idaho)
LOCALIZACIÓN	Idaho (planta en Portland, contrato para Connecticut de 37.5 MWe)
COMBUSTIBLE	Madera residual
TECNOLOGÍA	Lecho fluido burbujeante + co-combustión del gas en caldera
CAPACIDAD	225 MW
APLICACIÓN	Generación eléctrica (calderas con turbina de vapor)
GENERACIÓN EN.	Co-combustión del syngas en caldera convencional

ESTADO COMERCIAL	Comercial
AÑO REFERENCIA	2001
WEB REFERENCIA	www.energyproducts.com

5. Movialsa Eqtec

NOMBRE	Movialsa EQTEC Iberia
LOCALIZACIÓN	Ciudad Real
COMBUSTIBLE	Orujillo de uva, maderas diversas
TECNOLOGÍA	Lecho fluido burbujeante
CAPACIDAD	4x 1000 kg/h (5.9 MWe, 5.6 ton/h vapor 6 bar, 159m ³ /h agua 90°C)
APLICACIÓN	Vapor y agua para alcoholera, electricidad a red
GENERACIÓN EN.	3x 2 MWe Jenbacher 620 con bombas de agua caliente (90°C)
ESTADO COMERCIAL	Comercial (tienen construidas 200 plantas análogas)
AÑO REFERENCIA	n.a.
WEB REFERENCIA	www.eqtec.es

6. Guascor Enamora

NOMBRE	Guascor soluciones (tecnología Enamora)
LOCALIZACIÓN	Mora de Ebro (entre otros)
COMBUSTIBLE	Madera y orujos
TECNOLOGÍA	Enamora (lecho fluido de presión compensada, con catalizador)
CAPACIDAD	850 kg/h (1 MWe) o 1700 kg/h (2 MWe)
APLICACIÓN	Electricidad o cogeneración
GENERACIÓN EN.	Motor especialmente adaptado por Guascor FBLD
ESTADO COMERCIAL	Comercial
AÑO REFERENCIA	2007
WEB REFERENCIA	http://www.guascor.com/gasificacion_biomasa.php

7. Carbona Skive

NOMBRE	Carbona Andritz (Skive)
LOCALIZACIÓN	Skive (Denmark)
COMBUSTIBLE	Pellets y astillas de madera
TECNOLOGÍA	BFB presurizado
CAPACIDAD	19.5 MW nominal
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	3 motores gas 2MWe (GEJ620) con recup. calor + 2 calderas gas
ESTADO COMERCIAL	Demostración
AÑO REFERENCIA	2008
WEB REFERENCIA	http://www.andritz.com

8. Varnämo

NOMBRE	Varnämo
LOCALIZACIÓN	Varnämo (Suecia)
COMBUSTIBLE	Madera, corteza, paja...
TECNOLOGÍA	Lecho fluido circulante presurizado
CAPACIDAD	18 MW_{fuel}
APLICACIÓN	Biodiésel y CHP para DH
GENERACIÓN EN.	Turbina de gas (4.2 MWe) + TV (1.2 MWe) biodiesel
ESTADO COMERCIAL	Demostración
AÑO REFERENCIA	1993 (construcción), 2008 (biodiesel)
WEB REFERENCIA	-

9. Güssing RepoTech

NOMBRE	RepoTech Güssing
LOCALIZACIÓN	Güssing (Alemania)
COMBUSTIBLE	Madera
TECNOLOGÍA	Lecho fluido circulante dual (FICFB)
CAPACIDAD	8 MW, 2300 kg/h (2.8 MWe + 4.5 MWt) (futuro: 4200 ton diesel/y)
APLICACIÓN	Cogeneración + producción diesel sintético
GENERACIÓN EN.	Motor de gas (2.8 MWe, 10 MWt) + Diesel
ESTADO COMERCIAL	Funcionamiento (Cogeneración) / Demostración (Diesel)
AÑO REFERENCIA	2001 construcción
WEB REFERENCIA	http://renet.at/ , , www.repotec.at

10. Oberwart ORC SNG

NOMBRE	Oberwart ORC
LOCALIZACIÓN	Oberwart (Austria)
COMBUSTIBLE	Biomasa
TECNOLOGÍA	Lecho fluido circulante dual (FICFB) con aire + vapor
CAPACIDAD	8.5 MWt, 2.7 MWe (2.3 motor + 0.4 Turbina ORC)
APLICACIÓN	ORC + Bio-syngas
ESTADO COMERCIAL	Puesta en marcha (Motor operativo, BioSNG demostración)
GENERACIÓN EN.	2 motores + Turbinas ORC + metanación
AÑO REFERENCIA	2008
WEB REFERENCIA	-

11. Villach

NOMBRE	Villach Ortner
LOCALIZACIÓN	Villach (Austria)
COMBUSTIBLE	Madera
TECNOLOGÍA	Lecho fluido circulante dual (FICFB) con aire + vapor
CAPACIDAD	15.6 MW (100 ton/d) (5 MWe, 6 MWt DH, 9.5 MWt low T)
APLICACIÓN	Cogeneración para calefacción de distrito
GENERACIÓN EN.	Dos motores de gas de 20 cilindros
ESTADO COMERCIAL	En construcción
AÑO REFERENCIA	2010
WEB REFERENCIA	

12. CPC Biomax

NOMBRE	CPC (Community Power Corporation) Biomax
LOCALIZACIÓN	Varias plantas en EEUU
COMBUSTIBLE	Madera residual, pellets, residuos agrícolas, cartón...
TECNOLOGÍA	Downdraft (air)
CAPACIDAD	(25 // 50 // 175) kWe : 25 kWe => 27 kWt (22 kg/h)
APLICACIÓN	Cogeneración a pequeña escala
GENERACIÓN EN.	Motores de compresión o de ignición
ESTADO COMERCIAL	Comercializado
AÑO REFERENCIA	2007
WEB REFERENCIA	www.gocpc.com

13. INFINITE

NOMBRE	Infinite Energy
LOCALIZACIÓN	India
COMBUSTIBLE	Madera, charcoal, cascarilla de arroz
TECNOLOGÍA	Lecho fijo downdraft + updraft
CAPACIDAD	10 – 400 kW _e
APLICACIÓN	CHP, pequeña potencia (up/downdraft) o ICE (downdraft)
GENERACIÓN EN.	Motor dual diesel + syngas - 1.5 (kg _{biomasa} /h)/kW _e
ESTADO COMERCIAL	Comercial (India)
AÑO REFERENCIA	n.a.
WEB REFERENCIA	http://www.infiniteenergyindia.com/

14. Xylowatt

NOMBRE	Xylowatt
LOCALIZACIÓN	Bélgica (varias plantas de cogeneración)
COMBUSTIBLE	Biomasa (madera)
TECNOLOGÍA	Downdraft (con aire) + Notar (contra alquitranes)
CAPACIDAD	300 kW_e (270 kg/h) o bien 1500 kW _e (1350 kg/h)
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	MACI cogeneración
ESTADO COMERCIAL	Comercial (pequeña escala)
AÑO REFERENCIA	2007
WEB REFERENCIA	http://www.xylowatt.com

15. Pyroforce

NOMBRE	Pyroforce (BMG)
LOCALIZACIÓN	Spiez // Güssing // Ferlach (y varias otras)
COMBUSTIBLE	Madera (residuos forestales)
TECNOLOGÍA	Combinación de lechos fijos up- and downdraft (concepto Pyroforce)
CAPACIDAD	Spiez 200 kW _e ; Güssing (1200 kW _{fuel}) 350 kW _e (430 kW _t) ; Ferlach: 900 kW _e (600 kW _e : 600 kg/h)
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	Motor Jenbacher (JMS 208GS)
ESTADO COMERCIAL	Varias plantas en funcionamiento
AÑO REFERENCIA	2007
WEB REFERENCIA	http://www.pyroforce.ch

16. Taim Weser

NOMBRE	Taim Weser
LOCALIZACIÓN	Zaragoza
COMBUSTIBLE	Astillas de madera
TECNOLOGÍA	Downdraft
CAPACIDAD	750 kW _e (1 kW _e /kg biomasa), 1200 térmicos (autocons.: 10-14%)
APLICACIÓN	Cogeneración edificios o industrial
GENERACIÓN EN.	Motor de combustión interna
ESTADO COMERCIAL	Demostración (Puesta en marcha)
AÑO REFERENCIA	2010
WEB REFERENCIA	IDAE – Gasificación, www.taimweser.com

17. Bioampere

NOMBRE	Bioampere
LOCALIZACIÓN	Alemania
COMBUSTIBLE	Madera y otros residuos de biomasa
TECNOLOGÍA	Separación pirólisis – gasificación (con aire+vapor)
CAPACIDAD	Hasta 250 kW_e , hasta 300 kW _t (unos 250 kg/h)
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	MACI cogeneración
ESTADO COMERCIAL	Comercial
AÑO REFERENCIA	2007
WEB REFERENCIA	http://www.be-sys.com

18. Viking DTU

NOMBRE	Viking DTU
LOCALIZACIÓN	DTU (Lyngby, Denmark)
COMBUSTIBLE	Astillas de madera
TECNOLOGÍA	Pirólisis + downdraft
CAPACIDAD	75 kW _t , 15-20 kW _e (upscaled to 400 kW _t in Blaere)
APLICACIÓN	Calefacción de distrito y electricidad a red
GENERACIÓN EN.	Motor de combustion interna (dual: gas natural y de síntesis)
ESTADO COMERCIAL	Demostración
AÑO REFERENCIA	1998
WEB REFERENCIA	

19. Weiss DTU

NOMBRE	Weiss DTU
LOCALIZACIÓN	Hasund (Denmark) (planta demostración 200 kW _e)
COMBUSTIBLE	Wood chips
TECNOLOGÍA	Basada en Viking (Pirólisis + downdraft)
CAPACIDAD	200 kW _e , 400 kW _t , 230 kg/h (Hadsund) 500 kW _e , 1000 kW _t , 575 kg/h (Hillerød) 1 MWe, 2 MW _t , 1150 kg/h
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	Gas engine (supported by natural gas deposit)
ESTADO COMERCIAL	Demostración en Hasund. Empezando a comercializar llave en mano
AÑO REFERENCIA	2010
WEB REFERENCIA	http://www.weiss-as.dk

20. Stirling

NOMBRE	Stirling DK
LOCALIZACIÓN	Lyngby (Denmark), Alemania
COMBUSTIBLE	Astillas de madera
TECNOLOGÍA	Updraft
CAPACIDAD	35 kW _e , 140 kW _t (70 kg/h al 40% de humedad)
APLICACIÓN	Cogeneración en edificios (carga base)
GENERACIÓN EN.	Motor Stirling
ESTADO COMERCIAL	Comercializadora de plantas (distintos proyectos en operación)
AÑO REFERENCIA	2009
WEB REFERENCIA	http://www.stirling.dk

21. Harboøre Vølund

NOMBRE	Harboøre Vølund
LOCALIZACIÓN	Harboøre (Denmark)
COMBUSTIBLE	Astillas de madera
TECNOLOGÍA	Updraft
CAPACIDAD	4.7 MW, 1800 kg/h, 2x760 kW _e , 2.6 MW _t , 2700 Nm ³ gas /h
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	2 motores de gas Jenbacher (760 kW _e), gases de salida se emplean para precalentamiento de aire
ESTADO COMERCIAL	Comercial (10000 horas de operación)
AÑO REFERENCIA	1993 (puesta en marcha) 1997 (calefacción de distrito) 2000 (instalación de los motores)
WEB REFERENCIA	www.volund.dk

22. Nexterra

NOMBRE	Nexterra
LOCALIZACIÓN	Canadá (varias aplicaciones)
COMBUSTIBLE	Astillas de madera residuales
TECNOLOGÍA	Lecho móvil
CAPACIDAD	25 – 250 ton/d => (2 – 40) MW _t o (5 – 10) MW _e
APLICACIÓN	Calefacción de distrito / vapor + Cogeneración con motor
GENERACIÓN EN.	Turbina de vapor o motor de gas (GE)
ESTADO COMERCIAL	Comercializadora de plantas (diversos proyectos en operación/demo)
AÑO REFERENCIA	n.a.
WEB REFERENCIA	http://www.nexterra.ca

23. MAXAM Energy

NOMBRE	MAXAM Energy (construida con Tecnogas)
LOCALIZACIÓN	Valladolid (Instalaciones de Cartiff)
COMBUSTIBLE	Residuos plásticos y neumáticos fuera de uso
TECNOLOGÍA	n.d.
CAPACIDAD	500 kW _e (unas 1.500 ton/año de neumáticos)
APLICACIÓN	Electricidad (3 GWh/año) y calor (4.2 GWh/año) (para finca eólica)
ESTADO COMERCIAL	Demostración
GENERACIÓN EN.	MACI cogeneración
AÑO REFERENCIA	2010
WEB DE REFERENCIA	n.d.

24. GreenE

NOMBRE	GreenE. Planta piloto
LOCALIZACIÓN	Torrellano (Elche)
COMBUSTIBLE	Residuo agrícola y forestal, RSU, RSI, lodos
TECNOLOGÍA	Horno giratorio (con aire)
CAPACIDAD	500 kg/h
APLICACIÓN	Cogeneración
GENERACIÓN EN.	MACI cogeneración (diesel modificado)
ESTADO COMERCIAL	Planta piloto (en funcionamiento varios años)
AÑO REFERENCIA	2009
WEB DE REFERENCIA	http://www.greene.es/gasificacion