

Isabel Guedea Medrano

Desarrollo de un modelo semiempírico para lechos fluidos burbujeantes en condiciones de oxicombustión

Departamento
Instituto Universitario de Investigación Mixto
CIRCE

Director/es
Díez Pinilla, Luis Ignacio
Pallarés Ranz, Javier

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



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**DESARROLLO DE UN MODELO SEMIEMPÍRICO
PARA LECHOS FLUIDOS BURBUJEANTES EN
CONDICIONES DE OXICOMBUSTIÓN**

Autor

Isabel Guedea Medrano

Director/es

Díez Pinilla, Luis Ignacio
Pallarés Ranz, Javier

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Instituto Universitario de Investigación Mixto CIRCE

2013



**Universidad
Zaragoza**



Instituto Universitario de Investigación Mixto
circe
Universidad Zaragoza

Desarrollo de un modelo semiempírico para lechos fluidos burbujeantes en condiciones de oxicombustión

Isabel Guedea Medrano

TESIS DOCTORAL

Junio de 2013

Directores:

Luis Ignacio Díez Pinilla

Javier Pallarés Ranz



Instituto Universitario de Investigación Mixto

circe
Universidad Zaragoza

D. Luis Ignacio Díez Pinilla, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Zaragoza, y D. Javier Pallarés Ranz, Profesor Contratado Doctor del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Zaragoza:

Certifican que la memoria titulada *Desarrollo de un modelo semiempírico para lechos fluidos burbujeantes en condiciones de oxicomustión* presentada por la Ingeniera Química *Dña. Isabel Guedea Medrano* para optar al grado de Doctor ha sido realizada bajo su dirección.

Asimismo, se hace constar que la memoria aquí presentada se corresponde con el Proyecto de Tesis aprobado por el Instituto Universitario de Investigación Mixto CIRCE de la Universidad de Zaragoza en fecha 21 de Octubre de 2010.

Por todo lo anterior, se autoriza la presentación y defensa de la presente Tesis.

Zaragoza, 5 de Junio de 2013

Luis Ignacio Díez Pinilla

Javier Pallarés Ranz

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar el apoyo recibido de Luis Ignacio Díez desde el primer día que entré en CIRCE y, junto a Javier Pallarés, durante el desarrollo de este trabajo: esta tesis no estaría aquí sin ellos. También me gustaría mencionar a Luis Miguel Romeo, por la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, su optimismo y su guía continua. Asimismo, estoy enormemente agradecida de haber trabajado con David Pallarès durante mi estancia de doctorado en la Universidad de Chalmers, por su gran contribución al desarrollo de mi investigación, y por los sabios consejos de Bo Leckner durante la misma.

No puedo olvidar a mis compañeros circenses, con los que he compartido tantos subí-bajas en este largo camino. En especial me gustaría mencionar a Carmen y mis queridos oxícosos, Carlos e Irene. Sin ellos, estos años no hubieran sido lo mismo. Dentro del círculo circense, una mención especial a mis fríkis entrañables, por aquellos maravillosos años que tanto añoro y me hicieron seguir mirando hacia adelante.

En el ámbito personal están: mi gran descubrimiento alemán -las Anas, Lola y Miri- y por supuesto mis queridas Químicas -Mapí, Raquel, Ainhoa, Lucí, Sílvia, Ana y Sara- con las que he compartido tantas risas y ratos juntas, y algún que otro químico despistado, que por muy despistados que fueron al juntarse con una panda como nosotras, no se olvidaron de estar a mi lado, gracias Carlos. Y Susí, compañera de colegio, química, circense y mucho más. No hay palabras para agradecer tu apoyo continuo y nuestra amistad, son magia.

Mi familia, mi centro, mi refugio cuando me pierdo y mis fuerzas para levantarme cuando me caigo.

Por último, mi alma complementaria, Pedrus, quien ha vivido esta etapa a mi lado cada día, se ha leído pacientemente esta tesis, me ha apoyado incondicionalmente siempre con una sonrisa y me ha dado la mayor alegría que ahora crece en mi interior.

A Pedro Alejandro

Summary

SUMMARY	VII
1. SUMMARY.....	XI
2. CONTRIBUTIONS	XXVI
3. FURTHER WORK	XXIX

SUMMARY

In recent years, concerns about climate change and the greenhouse effect have increased, and there is scientific evidence that the warming of the Earth of the last 50 years is attributable to human activities. Among the different gases (CO_2 , CH_4 , NO_x , CFCs, etc.) causing the enhanced greenhouse effect, CO_2 is considered the most important because of the great amount released into the atmosphere during the last years. Anthropogenic CO_2 emissions are directly connected to the use of fossil fuels.

The increase of CO_2 emissions derived from fossil fuels during the last decades is partly associated to the increase of the world coal consumption, which is still one of the key primary energy sources. Coal is used for electricity generation in thermal power plants which represent large stationary sources of CO_2 emissions and shows therefore a great potential of CO_2 mitigation. There are different strategies to accomplish this, such as increasing plant efficiency or implementing renewable fuels as biomasses. Among these, however, carbon capture and storage (CCS) appears to be the most suitable in terms of efficiency, technical feasibility and cost effectiveness and it could lead in the short to mid-term to an efficient mitigation of the environmental impacts of fossil fuel utilization.

The principle of the CCS is to avoid the release of the CO_2 formed during the combustion process by means of its capture, compression and storage. Different options for storage have been considered, but the most robust alternatives are deep geological formations, such as saline aquifers and depleted oil and gas reservoirs, which show an extensive storage potential.

Regarding capture step, the technologies of carbon CO_2 capture can be divided into pre-, post- and oxy-combustion. In pre-combustion capture, the fuel is converted into a mixture of H_2 and CO_2 and the latter is extracted in a subsequent step. This alternative is the best suited for Integrated Gasification Combined Cycles (IGCC), in which fuel is gasified using pressurized O_2 from the ASU (Air Separation Unit) to produce a syngas that mainly consists of CO_2 , H_2 and CO . The CO is then converted to CO_2 by means of a water-gas shift reactor and the CO_2 is separated from the gas in a downstream process. The result is a gas mainly composed of H_2 that can be efficiently burnt in a gas turbine. The principal energy penalties of this technology are ascribed to the CO_2 capture subsystem.

The second category of capture technologies is post-combustion, for which there are a number of available options. CO₂ can be removed by scrubbing the flue gas with suitable solvents, such as monoethanolamine (MEA). The technology is now commercially available and existing power plants can be easily retrofitted for CCS using this technology. On the other hand, solvent stripping requires large amounts of energy, which makes the technology relatively expensive in comparison to other options. Other alternatives are also being considered, such as solid sorbents or membrane separation technology, but these are not at an advance state of development. Among these, there is a novel process which involves lower energy consumption, carbonation and calcination cycle. This cycle capture the CO₂ in the carbonator with CaO and the resulted CaCO₃ is conducted to a second reactor called calciner to be regenerated. The main problem lies in the great uncertainties regarding the cost of scaling this technology.

The present work deals with the analysis of the third capture technology, the oxyfuel combustion. In this process, combustion air is replaced by a mixture of oxygen of high purity –provided by an ASU– and flue gases recirculation, which are used to control and limit the temperature. Over the past decades, oxyfuel combustion has shown its great potential for the capture of CO₂ from fossil fuel-fired power plants. When compared to other alternatives, the oxyfuel process with flue gases recirculation (FGR) combines a number of advantages. First, the process is a cost effective method of CO₂ capture since the resulted CO₂ stream has a high purity. Second, existing power plants can be retrofitted for the process. Third and most important, oxyfuel combustion is technically feasible with current technology, reducing the risks associated with the implementation of new technologies. On the other hand, the main energy penalty in an oxyfuel process in comparison to conventional combustion is mainly due to CO₂ compression prior to the storage and to O₂ production in the ASU.

Oxyfuel combustion with FGR has progressively gained interest of researchers and industry over the last decades and many publications are currently available in literature. However, the vast majority of the research activities in this field have so far focused on pulverized fuel (PF) combustion, covering aspects like heat transfer rates, flame stability and emissions.

The substitution of N₂ by CO₂ brings along a number of impacts on the system performance, such as:

- The higher CO₂ and H₂O concentrations alter the heat transfer in the furnace because they increase the heat capacity of the combustion gases as well as their emissivity.
- A reduction of the volumetric flow compared to air, i.e., a higher residence time in the boilers and a reduction of velocity in the heat recovery sections.
- CO₂ is a chemically active species at combustion temperatures and its heat capacity and density are higher than N₂ ones. These facts can promote slower reactions rate and gasification reactions in oxidant atmospheres.

Fluidized bed combustion (FBC) is an alternative technology with several advantages over PF that may make it a better choice for CO₂ capture in oxyfuel combustion systems. The main advantages of FBC over other technologies are already well known. In terms of emissions, it allows burning with relatively low NO_x emissions and offers the possibility of onsite SO₂ removal with limestone. It is also remarkable its ability to burn a wide range of fuels, both singly and co-fired, such as wood waste and municipal solid waste. The combination of firing these fuels and sequestering of CO₂ in oxyfuel FBC combustors could even yield a negative CO₂ balance, acting therefore as an effective CO₂ sink in these cases. It is also worth noting that oxy-FBC is easier to implement than oxy-PF units, since FBC units do not need sophisticated burner designs and management systems.

In spite of the great potential of fluidized bed for oxyfuel power generation, scarce papers are still available dealing with research of oxyfuel combustion in FB units, and these are mainly focused on how emissions (NO_x, SO₂, CO) vary due to the increase of O₂ and CO₂ concentration. Therefore, there is ongoing experimental research dealing with oxyfuel combustion of coal in fluidized bed units with the aim of clarifying more issues, but there are still limited publications reporting models specifically developed to predict its performance. There is a clear need of mathematical models to support the design of new facilities, the diagnosis of existing units, the capability to operate with higher O₂ concentrations and, in this way, the reduction possibilities for energy and economic penalties.

Summing up, the potential for reducing CO₂ emissions through oxyfuel fluidized bed technology is doubtless. Although this technology is being demonstrated at pilot plant scale, the characterization covering enough variety of fuels and atmospheres has to be still addressed ranging from small- to large-scale units. This PhD. Thesis aims at contributing to advance in the knowledge in the field, providing a mathematical

model able to predict the performance of small-scale oxy-fired reactors, being validated for a wide set of operating conditions.

Therefore, the present work addresses the design and validation of a semi-empirical and one-dimensional model, able to describe fluid dynamics, coal conversion, combustion efficiency and energy balance of a bubbling fluidized bed reactor. The model predictions are validated in a 90 kW_{th} FB unit against experimental values gathered during the execution of oxyfuel tests for three coals of very different rank and composition: anthracite, bituminous and lignite. The model is then used to characterize the influence of different operating conditions on the facility performance, providing valuable conclusions in an inexpensive way and without requiring long time-consuming experimental activities.

The following specific objectives are established in this work:

- Study of the fluid-dynamics under O₂/CO₂ atmospheres and comparison of the main fluid-dynamic parameters to those typical of air conditions. To satisfy this objective, a semi-empirical model was developed and validated.
- Analysis of the devolatilization and char conversion under different gas mixtures. With this aim several experiments were carried out in a non-conventional TGA oven, accounting for specific conditions in FB, and a particle combustion model was after developed.
- Evaluation of the behavior of different fuels in a bubbling fluidized bed (BFB) reactor under oxy-fuel combustion conditions. A set of experiments are carried out to complete this objective.
- Design of a mathematical model that predicts the fuels behavior in an oxy-BFB boiler, useful to analyze in depth the phenomena happening in the reactor and to predict the main performance parameters of an oxy-BFB. This aim is arranged by the integration of the fluid-dynamic and the particle conversion models into a general calculation procedure of the entire reactor.
- Model simulation on different oxyfuel combustion conditions in order to go deeply into the phenomenology taking place inside the reactor.

The work to achieve these objectives is divided in three main chapters, besides the introduction and the conclusions. Each chapter contains the same structure: 1) state of the art, selection and development of a model, 2) execution of experimental tests, 3) model validation and predictions. The novel work and discussion of the most

relevant results related to every chapter have been published in a peer-reviewed international journal: fluid-dynamics (Paper II), fuel conversion (Paper V) and global model (Paper VI). All these papers can be found in the Appendix 4 of the Thesis text.

The next Figure 1 clarifies the dissertation structure:

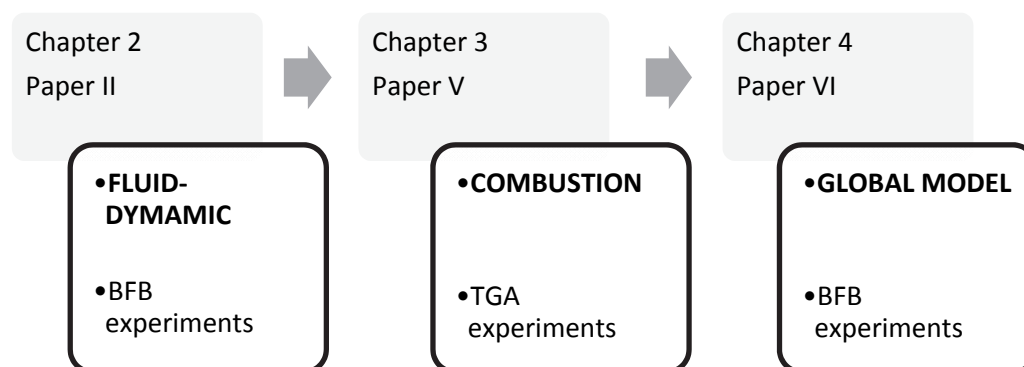


Figure 1. PhD. Thesis structure

Aside from the mentioned core papers, different publications and contributions have been done in relation to the work carried out during this research stage. It is worth to mention the Paper I in the list, since the design and start-up of the oxy-BFB experimental facility is described, a task closely related to the development of the main activities of this Ph.D.

International JCR papers:

- I. Romeo, L.M., Díez, L. I, **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., González, A., Pallarés J., Teruel, E., *Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor*, Experimental Thermal and Fluid Science, 35(2011), pp: 477-484.
- II. **Guedea, I.**, Díez, L. I., Pallarés, J., Romeo, L. M., *Influence of O₂/CO₂ mixtures on the fluid-dynamics of an oxy-fired fluidized bed reactor*, Chemical Engineering Journal, 178 (2011), pp: 129-137.
- III. Font, O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L. M., Bolea, I., **Guedea, I.**, Moreno, N., Querol, X., Fernandez, C., Díez, L. I., *Fate and abatement of mercury and other trace elements in a coal fluidised bed oxy combustion pilot plant*, Fuel, 95 (2012), pp: 272-281.
- IV. Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Bolea, I., Díez, L.I., Romeo, L.M., *The Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion*, Fuel Processing Technology, 106 (2013), pp: 587-597.

- V. **Guedea, I.**, Pallarès, D., Díez, L.I., Johnsson, F., *Conversion of large coal particles under O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmospheres-Experiments and modeling*, Fuel Processing Technology, 112 (2013), pp: 118-128.
- VI. **Guedea, I.**, Díez, L. I., Pallarés, J., Romeo, L. M., *On the modeling of oxy-coal combustion in a fluidized bed*. Chemical Engineering Journal 228 (2013), pp:179-191.

Chapters in international books:

1. Oxygen-Enhanced Combustion, Chapter 28: Oxy-fuel fluidized bed combustion, Jia, L., Romeo, L.M., Díez, L.I., **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., Ed. Charles E. Baukal Jr., Second Edition, CRC Press, 2013.

Contributions to international conferences:

- A. Lupiáñez, C. **Guedea, I.** Bolea, I. González, A. Romeo, L.M. Pallarés, J. Teruel, E. Díez, L.I., “Oxycombustion Facility”. International Symposium about capture and storage of CO₂, Sevilla, 2008.
- B. Bolea, I., **Guedea, I.**, Lupiáñez, C., González, A., Pallarés, J., “CIRCE oxy-fuel co-combustion pilot plant”. 2nd Young Researchers Forum Oxy-fuel Combustion, Goteborg, 2008.
- C. Romeo, L.M., **Guedea, I.**, Bolea, I. González, A., Lupiáñez, C., Pallarés, J. Teruel, E. Díez, L.I., “First results of an Oxyfuel Combustion Fluidized Bed”. 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, 2009.
- D. Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Bolea, I., Romeo, L.M., Díez, L.I., Pallarés, J., Teruel, E., “Oxy-firing in 90 kWt fluidized bed: testing for a variety of fuels”. 3rd Young Researchers Forum on Oxy-fuel, Stuttgart, 2010.
- E. Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Bolea, I., Pallarés, J., Díez, L.I., Romeo, L.M., “Oxy-firing of high sulphur coal in CIRCE fluidized bed pilot plant”. Fifth International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza, 2011.
- F. **Guedea, I.**, Bolea I., Lupiáñez, C., Cortés, N., Teruel, E., Pallarés, J., Díez, L.I., Romeo, L.M., “Control system for an oxy-fuel combustion fluidized bed with flue gas recirculation”, Energy Procedia 4 (2011), pp: 972-979.
- G. Romeo, L.M., Díez, L.I., **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., Lisbona, P., Lara, Y., Martínez, A., “Oxyfuel combustion in BFB. Experiences and simulations”. 63rd IEA-FBC Meeting, Ponferrada, 2011.
- H. Font, O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L., Bolea I., **Guedea, I.**, Moreno, N., Querol, X., Fernandez, C., “Fate of Mercury and other trace elements in oxy coal combustion pilot plant”. World of Coal Ash Conference, Denver, CO, 2011.
- I. Font O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L.M., Bolea, I., **Guedea I.**, Moreno, N., Querol, X., Fernandez-Pereira, C., Díez L.I., “Speciation and fate of mercury in oxy

coal combustion”. International Conference on Coal Science and Technology, Oviedo, 2011.

- J. **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiañez, C., Lara, Y., Lisbona, P., Martínez, A., Díez, L.I., Romeo, L.M. “Fluidized bed oxyfuel combustion activities in CIRCE”. 2nd International Workshop on Oxyfuel FBC Technology, Stuttgart, 2012.
- K. Bolea, I., Lupiañez, C., **Guedea, I.**, Romeo, L.M., Díez, L. I., “Direct Sulfation in Oxy-fuel fluidized bed boilers”. 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion, Nápoles, 2012.

Other contributions:

- a. Captura y almacenamiento de CO₂, Romeo, L.M., Díez, L. I., Lisbona, P., Gonzalez, A., **Guedea, I.**, Lupiañez, C., Martínez, A., Lara, Y., Bolea, I., Prensas Universitarias de Zaragoza, 2010
- b. **Guedea, I.**, Lupiañez, C., Romeo, L.M., Exergetic comparison of different oxyfuel technologies, International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2 (2011), N3, pp. 35-47.
- c. Romeo, L.M., Lisbona, P., Lupiañez, C., Gil, M., Gonzalez, A., **Guedea, I.**, Rezeau, A., Bolea, I., Bartolomé, C., Meza, J., Mazuque, G., Ramírez, J.A. Análisis de ciclos de cero emisiones. *Energía. Revista de Ingeniería Energética y Medioambiental*, n° 200 (2007), julio-agosto, pp. 66-75.

Once the main objectives are presented, the comprehensive approach and development of the model will be following addressed. Fundamentals of the fluid-dynamic, combustion and global models are streamlined in this summary.

Fluid-dynamics

A steady-state, one-dimensional mathematical model was developed to predict the fluid-dynamic performance of a fluidized bed reactor when mixtures of O₂/CO₂ are fed into the reactor. The objective is to survey the main differences between a conventional air operation and a novel O₂/CO₂ operation, as for the interactions of solid-phase and gas-phase. The model provides all the relevant variables describing the fluid-dynamics. Data gathered from the cold and combustion operation in the 90 kW_{th} case-study oxy-FBC were used for validation purposes.

Fluid-dynamics is the essential feature of any fluidized bed combustor because it determines the rest of the phenomena occurring in the boiler, such as combustion performance, pollutant formation and destruction, and mass and heat transfer. A

good solid mixing is crucial and it is closely related to the presence of bubbles. Bubbles formation, rising and growing in air fluidized bed have been investigated for decades. However, these studies may not be directly applied under O_2/CO_2 atmospheres, because the density and the viscosity of the gases change. Moreover, since O_2 concentration is higher under oxyfuel conditions as compared to air firing tests, the required gas flow varies, and thus the fluidization velocity inside the boiler too.

The model presented in Chapter 2 is based on the two-phase fluidization theory; this has been proved that works adequately for small-scale reactors. Although fundamental models (CFD) solve transport equations in a fine discretization grid, yielding a more rigorous and detailed solution, semi-empirical models can be also very valuable reasonably predicting the macroscopic performance based on empirical correlations, without demanding long computational times.

Figure 2 summarizes the resolution method scheme of the main fluid-dynamic parameters of the bubbling fluidized bed. The inputs of the model are online measurements like oxidizing gas flow rate and composition, bed temperatures and fuel flow rate, along with other information like solids-in-bed inventory. The solution given by the model provides data at each of the heights in which the reactor is discretized, yielding axial profiles of solids concentration, upward and downward flow rates of solids in the bed zone, bubble diameter, voidage and pressure drop.

Once the fluid-dynamics was modeled, a specific validation was carried out for it, before the integration of the combustion model and the closure of mass and energy balances. The pressure sensors located along the bed boiler were here used as key measures to characterize the fluid-dynamics in CIRCE's facility.

Two types of experiments were carried out for the validation process: cold and combustion tests. The objective of the cold-flow tests was twofold: first, to characterize the pressure drop evolution against fluidization velocity, i.e. the fluidization regime, for different mixtures; and second, to compare empirical minimum fluidization velocity against the values given by the widely-used correlations by Ergun and Wen & Yu. The results of the cold tests showed:

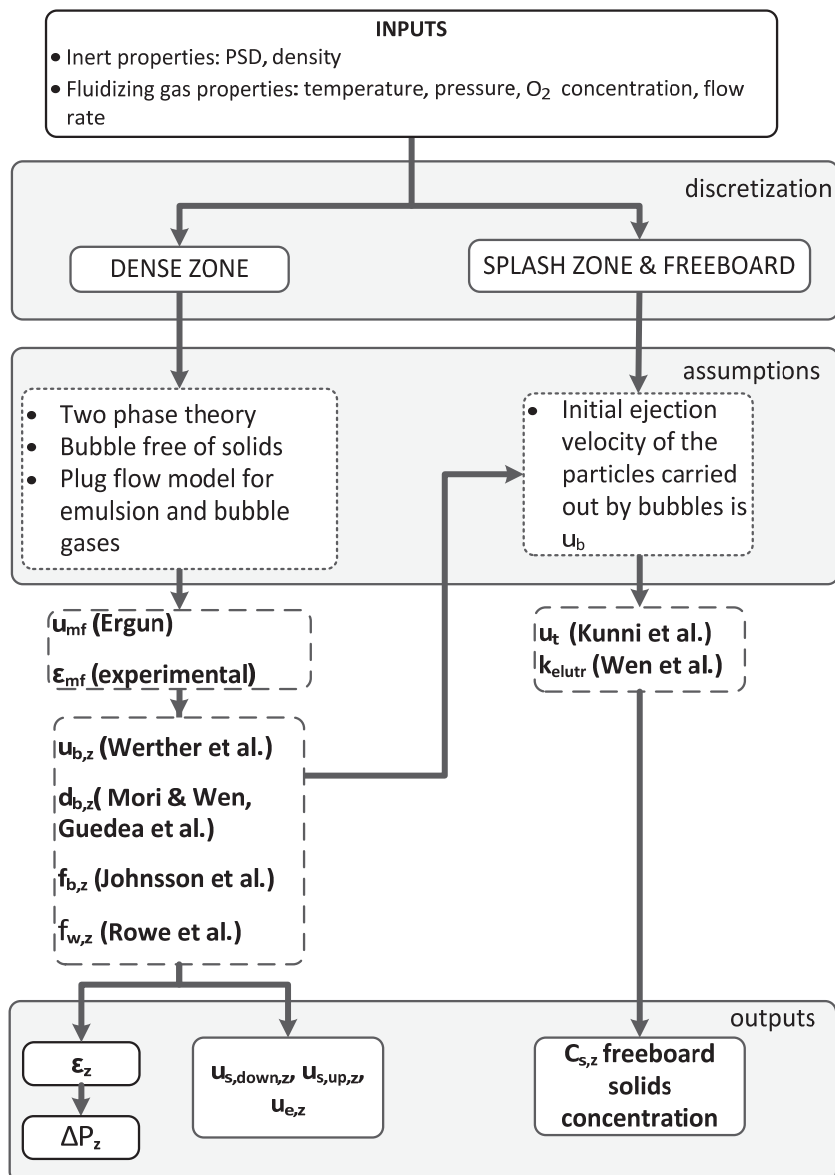


Figure 2. Fluid-dynamic model scheme.

- Ergun correlation provides minor deviations under O₂/CO₂ in comparison to the Wen & Yu one.
- Theoretical pressure drops are in reasonable agreement with the obtained results.

The next step of the validation process was carried out under air and oxyfuel combustion conditions. These tests were conducted varying the following parameters: O₂/CO₂ atmosphere, bed temperature, solids load in the reactor (expressed by the bed height) and fluidization velocity. Main observations obtained were:

- Predictions agree reasonably with the experimental results.
- Under oxyfuel operation, the bed porosity tends to be lower than under air-conditions.
- Bed porosity grows when the CO₂ concentration increases.

Finally, bubble growth was compared under air and oxyfuel combustion. Taking advantage on the fact that the pressure fluctuations along the bed are proportional of the bubble diameter, an amplitude analysis of the pressure measurements recorded during the tests was performed. The global conclusion was:

- Bubble size is lower under O₂/CO₂ than in conventional air atmospheres.

Further details of the fluid-dynamic study and discussion of main results can be found in Paper II (Appendix 4.1). Once validated, this tool is used to predict the performance under new fluidizing atmospheres and is integrated within an entire model coupling fluid-dynamics, combustion and heat transfer phenomena.

Combustion

A combustion model of the particle conversion is presented and discussed in Chapter 3. The developed model was based on a combination of sub-models found in the scientific literature for fluidized beds boilers, but fitting some specific parameters to oxyfuel conditions. Afterwards, the combustion model was applied to reproduce the particle conversion observed in a non-conventional TGA oven, with focus in the mass diffusion and heat transfer coefficients. The aim was to analyze the influence of the high concentrations of O₂ and CO₂ compared to air in a coarse-particle TGA oven for five coals and one coke, performing tests for different particle diameters and atmospheres. With these experiments, the kinetic parameters for the governing reactions were also determined and then used to validate the fuel conversion model.

The mass loss from a fuel particle during a combustion process occurs in several stages as the particle is heated up: drying, devolatilization and char conversion. In this work, the model is divided into two main parts: i) drying and devolatilization, ii) char conversion.

There are several models describing devolatilization at different complexity levels: kinetic models representing the process by one or more independent first-order reactions, models assuming that the kinetic constants of the reactions differ in the

activation energy and that the number of reactions is high enough to calculate the activation energy as a continuous distribution function and, the most complex, structural models studying the formation and composition of gas, tar and char at a detailed scale. In this work, a single first order reaction model proposed by Palchonok has been considered. Moreover, heat transfer inside the particle during the drying and devolatilization processes is also modeled. Finally, at this stage, primary fragmentation has been introduced. From the experimental data in the literature on the latter, correlations are adjusted to the probability of fragmentation and the number of particles into which the initial particle is fragmented.

Concerning char oxidation, available models can be divided into global and intrinsic. The first type relates char conversion to the properties of the particle surface and thus makes use of apparent kinetic constant and activation energy, which include char conversion occurring within the particle. This simplification is not used in the so-called intrinsic models, adopted in this work, which describe char conversion accounting for the oxygen concentration profile inside the particle and the active char surface.

Kinetic data on burning coal char particles are commonly interpreted using an n^{th} -order Arrhenius type mechanism. In this work, in accordance to several authors, the conversion rate of char particles is assumed to be first order in the total active area of the char particles and in the mean concentration of each gas species in the surroundings of the particle. Furthermore, the effective reaction rate for each heterogeneous reaction considered for char conversion, which involve oxidation and gasification reactions, includes the inner and outer mass transfer and the kinetics of the reaction. Secondary fragmentation is also incorporated in this section with the same methodology as the primary fragmentation case. Figure 3 presents the resolution method scheme of the particle conversion model.

Regarding the experimental work in the TGA, it was evaluated the influence of CO_2 concentration on the devolatilization process and the influence of O_2 concentration diluted by N_2 or CO_2 on char conversion rates. Besides, the kinetic parameters were determined for the six fuels. In the devolatilization tests, three parameters were changed: temperature (800, 850 and 900 °C), gas atmosphere (N_2 and CO_2) and particle diameter. The char conversion tests were conducted at 850 °C with O_2 concentration from 7.5 to 50 %. Experimental results under N_2 and O_2/N_2 were used

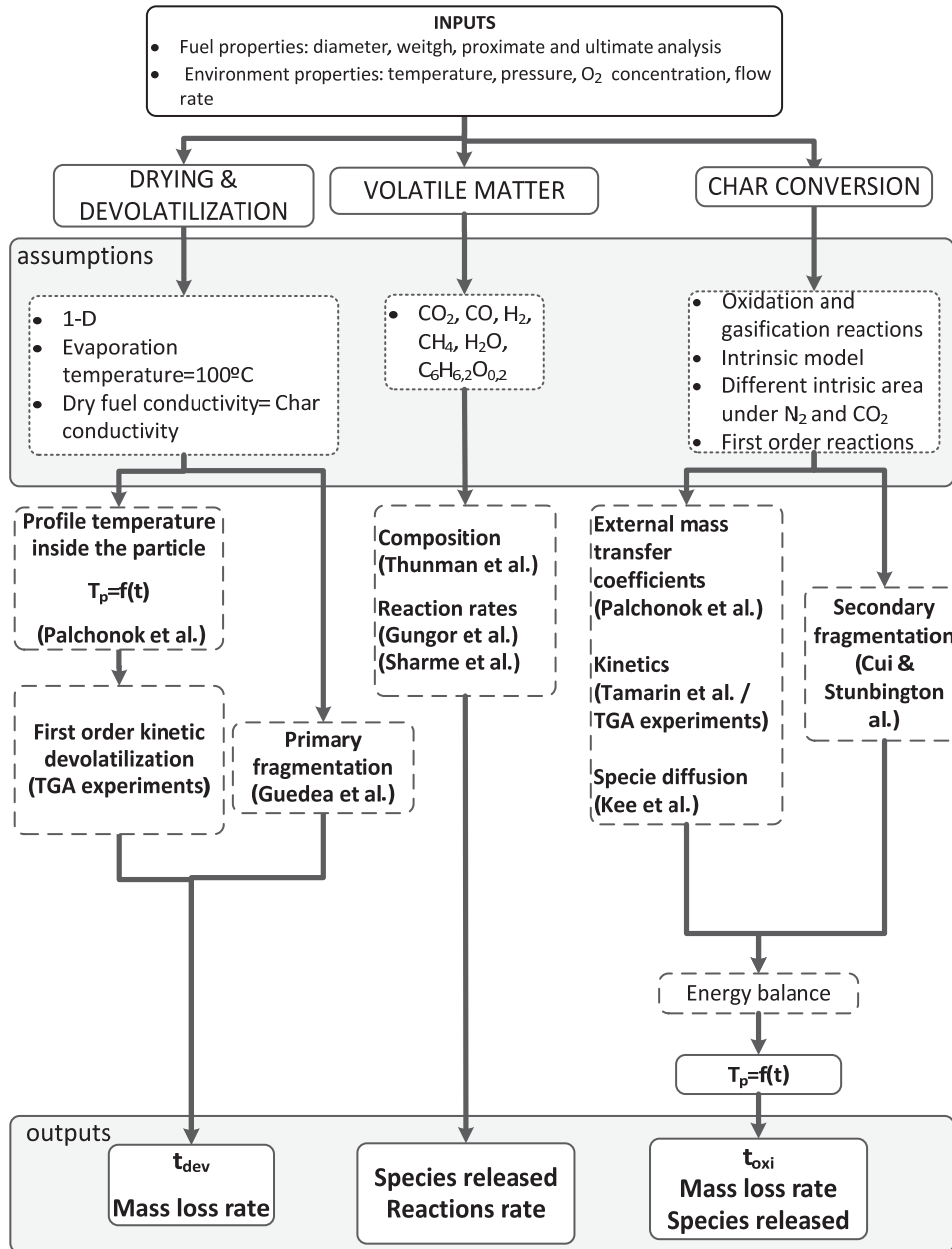


Figure 3. Particle conversion model scheme.

to fit the corresponding kinetic parameters. Finally, the validation was satisfactorily accomplished comparing the simulations with the CO₂ and O₂/CO₂ tests.

Differences in conversion between air and oxyfuel combustion conditions were detected during the test:

- When CO₂ replaces N₂, devolatilization is not significantly influenced, but its rate generally experiences a slight decrease.

- Char obtained after drying and devolatilization shows different conversion patterns under O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmospheres, with higher reactivity for those chars derived from low-rank coals compared to the high-rank ones, and a lower reactivity under O_2/CO_2 mixtures due to a lower diffusivity of O_2 in CO_2 .
- A higher reactive char area is found under O_2/CO_2 mixtures.
- Studying the effect of O_2 concentration points out a minor influence of the lower diffusivity when the char conversion is kinetically controlled.

To sum up, the final model to predict conversion of fuel particles accounts for drying, devolatilization and char oxidation and includes primary and secondary fragmentation. Times of each conversion step, species released and the influence of the atmospheres are analyzed and modeled. As a result, the particle conversion model for several fuels and the kinetic parameters are now available to be integrated in a global fluidized bed reactor model. More details of this research can be found in Paper V (Appendix 4.2).

Global model

The last section of the dissertation, Chapter 4, addresses the design of the global model, coupling all sub-models and closing mass and energy balances, and the validation with experimental data gathered in the 90 kW_{th} oxyfuel fluidized bed combustor. The one-dimensional model is based on semi-empirical approaches. Model predictions comprise fluid-dynamics, combustion and heat transfer rates under air and oxyfuel combustion conditions. Validation was accomplished by comparing simulations with experimental measurements, for three different coals and a wide range of O_2 concentrations. The following phenomena are considered in the simulation: solid, emulsion and bubbles fluid-dynamics, solids mixing, devolatilization of coal, primary fragmentation, combustion of volatiles, char oxidation, secondary fragmentation, elutriation of particles, sulfur dioxide capture by limestone or lime particles, heat transfer in the reactor including heat transfer losses through the boundary walls and freeboard reactions.

The program is implemented in MATLAB® and it consists of several modules, which facilitates its future expansion. The calculation time is only a few minutes, which represents a great advantage to predict the behavior of the combustion reactor in a fast way.

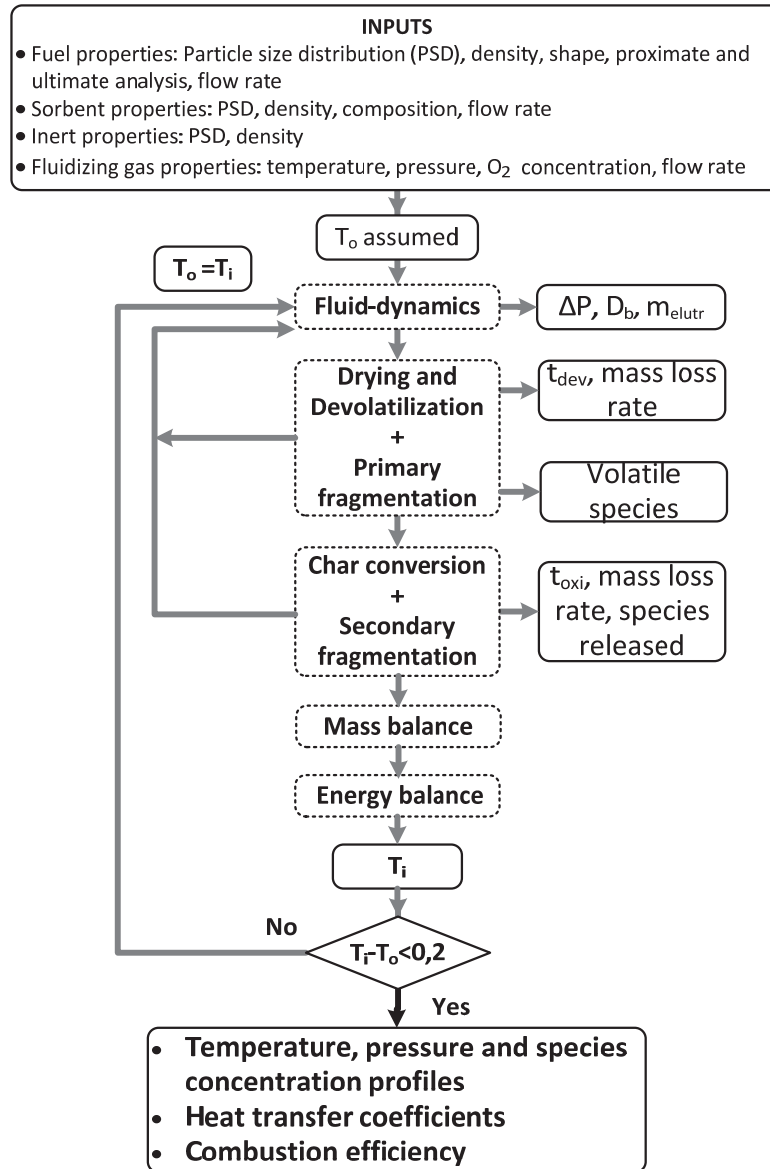


Figure 4. Global model scheme.

An iterative method is implemented to achieve the solution, as shown in Figure 4: starting from a guessing value for the temperature, all sub-models are solved until the solution satisfies a prescribed convergence threshold. Fluid-dynamics equations are recalculated taking into consideration the new temperature, but also the species released from the devolatilization and the char conversion. The overall convergence condition is established in 0.2 °C since this is the accuracy of the temperature sensors located in the reactor.

The 1-D model is flexible enough to be used under several conditions –air, oxyfuel and oxyfuel with recirculation combustion– and different fuels and mixtures. The reactor is discretized in n slices of Δz height, guaranteeing that the solution is

independent of the number of cells. As for the inputs, physical and chemical properties of the fluidizing gases and the supplied solids (fuel, sorbent, inert) are needed.

The fuel size distribution is divided into five fractions, for which the mean Sauter diameter is calculated and used in the computations. The model computes individual trajectories for all the fuel particles considered. Fresh particles fed into the reactor move along the bed depending on fluid-dynamic parameters such as bubbles formation and solid mixing. The probability for a particle at a cell to move upwards or downwards to a neighbor cell is determined using a Montecarlo method which accounts for these fluid-dynamic aspects. The different phenomena suffered by the fuel particles are modeled according to the assumptions and approaches provided in the previous subsection of the combustion model.

As a final result, pressure, temperature and species patterns along the reactor were obtained, as well as combustion efficiency and heat transfer rates. Results demonstrate that the model is able to adequately simulate the phenomena occurring in the reactor, showing good agreement and capturing well all the trends observed during the experiments.

The model is also capable to simulate adequately the operation of a reactor with RFG. The theoretical results are in agreement with the scarce experimental tests available in the experimental plant; however, typically air in-leakage rates were observed during this operation mode. This fact has been also considered in the model, but promotes an atmosphere rich in O_2 , N_2 , and CO_2 inside the boiler and the results are not representative to study the oxyfuel with FGR. Yet the program is ready for the time when this problem is solved in the pilot plant.

As a conclusion, the following points have to be remarked:

- Influence of O_2 concentration in the fluidizing gas is well detected by the model: the higher the O_2 content and the higher the fuel rate, the higher the temperature level.
- Low coal rank lignite oxy-fired tests result in a major temperature differences in the bed and a more pronounced effect of the O_2 atmosphere, while high coal rank oxy-fired tests show a more similar temperature profile under air and O_2/CO_2 conditions.

- Major species (CO_2 , O_2) in the flue gases and combustion efficiency are well predicted by the model.
- Some deviations arise in CO and SO_2 concentrations for some specific tests, since CO is the most sensitive parameter and the SO_2 capture model retains a remarkable simplicity. Nevertheless, trends are all reasonable and no systematic errors are observed with fuels or atmospheres.

Once the overall model was validated, it was proved to be a useful tool to quickly and accurately simulate the facility performance, enabling the analysis of the influence of operating parameters on relevant oxyfuel targets in an easy way. A sensitive analysis was carried out to demonstrate the reliability of the model. Moreover, it offers much more detailed information than the available measurements in the case-study plant, such as particle fragmentation rates, particle temperatures, heat transfer coefficients and species concentrations along the boiler. More details about this model, along with validation and simulations, are presented in Paper VI (Appendix 4.3).

CONTRIBUTIONS

Fluid-dynamics

This chapter starts with a deep review of most relevant works related to fluid-dynamics in bubbling beds pointing up the description of the phenomena taking place in the reactor (gas-solid interactions, bubble formation and gas and particles pathways), key factors and parameters for its characterization, and main approaches to model them available in the specialized literature. Then, we focused on the description and development of a 1D fluid-dynamic model based on the two-phase theory, appropriate for the size of the case study pilot plant considered. Finally, the validation of the model was conducted against experimental data obtained from numerous cold and combustion tests under air and oxyfuel conditions.

Results from the validation allow to conclude that the model successfully describe and simulate the fluid-dynamics and performance of the studied plant. Moreover, the model provides all the relevant variables involve in the process and accomplishes to survey the main differences between conventional air and O_2/CO_2 operation:

- Differences between the bubble size under O_2/CO_2 and air was detected and modeled.

- The porosity and the minimum fluidization velocity were analyzed and characterized under air and O₂/CO₂ blends.

Combustion

This section reviews the models found in the literature that deal with the processes involved in fluidized bed combustion: devolatilization, primary fragmentation, homogeneous combustion of volatiles, secondary fragmentation and heterogeneous conversion of char. Once a wide overview is presented, a model is developed based on the selection of existing sub-models, but fitted to account for the specific conditions occurring during oxy-firing. The selection criteria for the sub-models respond to the generality of its application within the typical conditions under which combustion takes place in fluidized beds but also the ability to analyze in detail the variations that occur when operating with different atmospheres.

Main outcomes of this section can be summarized as follows:

- The model allows studying fuel particles conversion in the conditions given in bubbling fluidized combustion.
- It is a valuable tool to calculate the kinetic parameters; in the Ph.D. they have been calculated for six different fuels under a variety of O₂/CO₂ blends.
- It has the added value of coupling sub-models for primary and secondary fragmentations in a simple way, those phenomena being of relevance in fluidized beds boilers.
- In addition, the experimental work carried out for the validation in the TGA oven has extended the knowledge of the behavior of the tested fuels under O₂/CO₂ blends:
 - Different particle structure and higher area of the char surface were detected depending on the operation atmosphere.
 - Reactivity index increases with O₂ concentration, but not to the same extent for all fuels, since it is also related to the volatile matter content and the char porosity.
 - For fuel particles burning in a transport-controlled regime, a lower reactivity was detected under O₂/CO₂ mixtures due to a lower diffusivity of O₂ in CO₂ than in N₂.
 - Kinetic parameters obtained under conventional air conditions can be also applied under O₂/CO₂ atmospheres when a detailed combustion

model is considered, since the errors remain in a narrow range (for the tested temperatures).

Global model

This chapter provides a global model for an entire reactor, which couples fluid-dynamics and combustion particles and incorporates the mass and energy balances in the bed and free-board, as well as information about sulfur capture efficiency and heat transfer rates in different zones of the reactor. Consideration of FGR is also available in the modeling structure.

Once the model is completed, the most relevant results have been validated with measurements gathered in the experimental plant: pressure and temperatures distribution in the bed and free-board, and flue gas composition. The following issues have been detected for each of the fired fuels:

- Higher combustion efficiencies are presented under oxyfuel conditions.
- SO₂ capture under oxyfuel conditions need a higher Ca:S ratio to achieve similar capture air efficiencies.
- Fuels with a high content of volatile matter are more sensitive to the new atmospheres of O₂/CO₂: they show higher efficiency combustion under high O₂ concentrations due to the control of the diffusion in the conversion process.

The advantages of the model lie in:

- The model is able to provide results for several fuels and operation conditions.
- The model provides aspects of combustion that are expensive or quite difficult to experimentally measure, such as the conversion rate, the unburned elutriated particles and the profiles of the species concentration inside the reactor.
- The model facilitates performance optimization based on the desired goals: target temperature, high CO₂ concentration at the outlet and combustion efficiency.
- The model can be used to survey the most adequate operating conditions for a prescribed fuel and atmosphere.

FURTHER WORK

The objectives of the research have been satisfactory accomplished, but several issues for further investigations remain open. Some of them are related to the experimental limitations of the case-study facility but others are also concerning the modeling considerations:

Experimental improvements

- Measurement of the species concentration along the reactor would broaden the knowledge of the reactions inside the boiler and could be validated with the species profile obtained by the model.
- Reduction of air in-leakage rates in the fans would open study possibilities and would allow experimentally characterizing oxy-combustion under FGR conditions, more similar to those of a real plant.

Model improvements

- Inclusion of the attrition of the fuel particles in the model and extension to a multi-dimensional model.
- Improvement of the volatile matter formation stage and the reactions that take place in the reactor.
- Detailed characterization of the internal structure of the char during the combustion process under different atmospheres.
- Consideration of different reaction orders depending on the type of fuel.
- Inclusion of detailed models considering sulfur and nitrogen conversion.

Índice

AGRADECIMIENTOS.....	III
SUMMARY	VII
SUMMARY	XI
CONTRIBUTIONS.....	XXVI
FURTHER WORK.....	XXIX
ÍNDICE	XXXI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXXV
ÍNDICE DE TABLAS.....	XXXIX
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES	5
1.1.1 Cambio climático	5
1.1.2 Protocolo de Kioto y el comercio de emisiones	6
1.1.3 El papel del carbón	8
1.1.4 Captura de CO ₂	8
1.1.5 Oxicomcombustión.....	13
1.2 OBJETIVOS Y CONTENIDO DE LA TESIS	19
1.2.1 Objetivos	19
1.2.2 Contenido.....	21
1.2.3 Contribuciones	22
1.3 PUBLICACIONES CIENTÍFICAS ORIGINALES.....	22
CAPÍTULO 2 FLUIDODINÁMICA	25
2.1 REVISIÓN DE MODELOS FLUIDODINÁMICOS.....	29
2.1.1 El fenómeno de la fluidización	29
2.1.2 Modelos	31
2.1.3 Parámetros fluidodinámicos característicos de las partículas.....	38
2.1.4 Parámetros fluidodinámicos característicos de las burbujas	43
2.1.5 Movimiento de los sólidos y los gases en el lecho.....	49
2.1.6 La zona “splash” y el “freeboard”	51
2.2 MODELO DE LA FLUIDODINÁMICA EN LA PLANTA DE ESTUDIO.....	54
2.3 EXPERIMENTACIÓN Y VALIDACIÓN	62
2.3.1 Pruebas en frío.....	63
2.3.2 Pruebas con combustión	70
2.3.3 Conclusiones.....	76
CAPÍTULO 3 CONVERSIÓN DE LA PARTÍCULA DE COMBUSTIBLE.....	79
3.1 REVISIÓN DE MODELOS DE CONVERSIÓN DE PARTÍCULAS DE COMBUSTIBLE.....	83
3.1.1 Secado y devolatilización	84
3.1.2 Fragmentación primaria	92
3.1.3 Composición y combustión homogénea de los volátiles.....	95
3.1.4 Conversión del “char”	98
3.1.5 Fragmentación secundaria	105
3.2 ESTUDIOS ESPECÍFICOS EN OXICOMBUSTIÓN	107

3.3	MODELO DE LA CONVERSIÓN DE LA PARTÍCULA EN CONDICIONES DE OXICOMBUSTIÓN.....	110
3.3.1	Secado y devolatilización.....	110
3.3.2	Fragmentación primaria.....	115
3.3.3	Formación de volátiles.....	118
3.3.4	Conversión del “char”.....	118
3.3.5	Fragmentación secundaria.....	125
3.4	EXPERIMENTACIÓN Y CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	127
3.4.1	Devolatilización.....	128
3.4.2	Conversión del “char”.....	134
3.4.3	Conclusiones.....	142
CAPÍTULO 4 VALIDACIÓN DEL MODELO Y SIMULACIÓN		145
4.1	MODELO DEL LECHO FLUIDO BURBUJEANTE.....	149
4.1.1	Fluidodinámica.....	151
4.1.2	Combustión.....	152
4.1.3	Balance de masa.....	158
4.1.4	Balance de energía.....	161
4.1.5	Recirculación de gases.....	164
4.2	PLAN EXPERIMENTAL.....	164
4.2.1	Objetivo de las pruebas.....	164
4.2.2	Resultados experimentales.....	166
4.3	VALIDACIÓN DEL MODELO.....	168
4.3.1	Caídas de presión en el reactor.....	169
4.3.2	Distribución de temperaturas en el reactor.....	171
4.3.3	Especies gaseosas.....	174
4.3.4	Eficiencia de la combustión.....	177
4.3.5	Recirculación de gases.....	178
4.3.6	Análisis de sensibilidad.....	179
4.3.7	Conclusiones.....	182
4.4	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.....	183
4.4.1	Caídas de presión en el reactor.....	183
4.4.2	Distribución de temperaturas en el lecho.....	184
4.4.3	Coeficientes de transferencia de calor.....	185
4.4.4	Combustión de la partícula.....	187
4.4.5	Especies gaseosas.....	189
4.4.6	Eficiencia de la combustión.....	192
4.4.7	Conclusiones.....	192
CAPÍTULO 5 SÍNTESIS, APORTACIONES Y PERSPECTIVAS.....		195
5.1	SÍNTESIS.....	199
5.2	APORTACIONES.....	200
5.3	TRABAJO FUTURO.....	203
REFERENCIAS.....		205
NOMENCLATURA.....		223
ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO.....		231

A1.1	DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES.....	235
A1.1.1	La planta piloto.....	235
A1.2	RANGOS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	241
A1.3	INSTRUMENTACIÓN Y CONTROL	243
A1.3.2	Instrumentación de la planta	243
A1.3.3	Sistema de control.....	245
A1.3.4	Sistema de visualización	248
ANEXO 2. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA OXICOMBUSTIÓN		251
A2.1	INTRODUCCIÓN	255
A2.2	SELECCIÓN DE COMBUSTIBLES Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	255
A2.3	PRUEBAS REALIZADAS	259
A2.4	RESULTADOS EXPERIMENTALES	266
A2.4.1	Temperatura.....	266
A2.4.2	Emisiones: CO	268
A2.4.3	Eficiencia de la combustión	273
ANEXO 3. EXPERIMENTACIÓN EN LA TERMOBALANZA.....		277
A3.1	INTRODUCCIÓN	281
A3.2	DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES.....	281
A3.3	RANGOS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	282
A3.4	RESULTADOS	282
A3.4.1	Devolatilización.....	283
A3.4.2	Conversión del “char”	284
ANEXO 4. ARTÍCULOS		285
A4.1	INFLUENCE OF O ₂ /CO ₂ MIXTURES ON THE FLUID-DYNAMICS OF AN OXY-FIRED FLUIDIZED BED REACTOR.....	289
A4.2	CONVERSION OF LARGE COAL PARTICLES UNDER O ₂ /N ₂ AND O ₂ /CO ₂ ATMOSPHERES-EXPERIMENTS AND MODELING	301
A4.3	ON THE MODELING OF OXY-COAL COMBUSTION IN A FLUIDIZED BED.....	315

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Diagrama de las tecnologías existentes de la captura y almacenamiento de CO ₂	10
Figura 1. 2. Implantación de proyectos de CAC previstos entre 2020-2050 [6].	12
Figura 1. 3. Esquema básico de funcionamiento de la tecnología de oxidación.	13
Figura 1. 4. Diagrama de la evolución de la oxidación [12].	16
Figura 2. 1. Regímenes de fluidización, adaptada de [56]	30
Figura 2. 2. Esquema de las distintas fases de una burbuja: burbuja, nube y estela, adaptada de [56].	31
Figura 2. 3. Burbuja lenta (a); burbuja rápida (b) [73].	34
Figura 2. 4. Clasificación de las partículas por peso y tamaño según Geldart [56].	42
Figura 2. 5. Clasificación de los regímenes de fluidización presentada por Grace [101].	43
Figura 2. 6. Caída exponencial de la cantidad de sólidos arrastrados hasta alcanzar un valor constante.	54
Figura 2. 7. Cuadro del proceso de cálculo y comparativo de las salidas del modelo y las medidas experimentales en la planta. *: Cualitativamente.	56
Figura 2. 8. Cálculo de la porosidad de mínima fluidización.	56
Figura 2. 9. Flujos de gases que entran y salen en cada celda de cada fase.	59
Figura 2. 10. Esquema del funcionamiento del modelo.	61
Figura 2. 11. Lecho de metal a) y de metacrilato b).	62
Figura 2. 12. Caída de presión frente a la velocidad del gas que fluidiza el lecho para distintas atmósferas (P1 y P7 de la Tabla A2.3).	64
Figura 2. 13. Velocidad de mínima fluidización frente a gases con distinta densidad (pruebas de la Tabla A2.3).	65
Figura 2. 14. Velocidad de mínima fluidización a temperatura ambiente y temperatura elevada calculadas con las correlaciones de Ergun y Wen & Yu para distintos porcentajes de N ₂ o CO ₂ diluidos con O ₂ (pruebas de la Tabla A2.3).	65
Figura 2. 15. Evolución de la diferencia entre aire y una mezcla de 21/79 O ₂ /CO ₂ para la densidad y la viscosidad a distintas temperaturas.	66
Figura 2. 16. Caída de presión del lecho experimental y predicha para una corriente pura de CO ₂ .	67
Figura 2. 17. Caída de presión para tres mezclas de gases (P9, P13, P14 de la Tabla A2.3): se representa los resultados del modelo y las medidas experimentales.	67
Figura 2. 18. Caída de presión entre dos sensores fijos (P ₂ - P ₃) que distan 15 cm y distintos porcentajes de CO ₂ . (P6-P15 de la Tabla A2.3).	68
Figura 2. 19. Resultado de la porosidad del lecho para distintas mezclas de gases.	69
Figura 2. 20. Caída de presión global y local en el lecho: a) aire y 43/57 O ₂ /CO ₂ ; b) 32/68 O ₂ /CO ₂ (P16-P18 de la Tabla A2.4).	71
Figura 2. 21. Medidas experimentales y predichas por el modelo de la caída de presión del lecho para dos atmósferas diferentes (Aire y 40/60 O ₂ /CO ₂ , P19 y P20 de la Tabla A2.4).	72
Figura 2. 22. Porosidad del lecho para aire y una mezcla de 45/55 O ₂ /CO ₂ (P21 y P22 de la Tabla A2.4).	73

Figura 2. 23. Porosidad del lecho frente a la velocidad de fluidización a) o el porcentaje de CO ₂ o N ₂ presente diluido con O ₂ b). (Pruebas aire: P21, P23-P26; Pruebas de oxidación: P17, P18, P20, P22, P27-P34, Tabla A2.4). Nota: En la figura a) Hay dos valores superpuestos.....	74
Figura 2. 24. Relación de los diámetros de burbuja bajo condiciones de aire y mezclas de O ₂ /CO ₂ (1-P16, P19, P21; 2-P26; 3-P24; 4-P20; 5-P28; 6-P33; 7-P30 de la Tabla A2.4).	76
Figura 3. 1. Devolatilización del carbón considerando reacciones en serie y paralelo.	89
Figura 3. 2. Diferentes regímenes de conversión de la partícula, adaptada de [178].....	101
Figura 3. 3. Perfil de temperatura en el interior de la partícula para el Carbón A a 850 °C en un horno termogravimétrico y su pérdida de humedad (línea punteada), volátiles (línea de rayas) y masa total (línea continua).....	115
Figura 3. 4. Datos empíricos de la fragmentación primaria del carbónes A, B y C: a) probabilidad de fragmentación; b) el número de fragmentos en los que se divide la partícula madre; c) tiempo en el que tiene lugar la fragmentación.....	117
Figura 3. 5. Esquema de cálculo de la temperatura de la partícula.	125
Figura 3. 6. Horno TGA, vista horizontal y vertical de la instalación: (1) precalentamiento del gas; (2) plato de muestra conectado a la balanza; (3) tubo de inserción (4) resistencias eléctricas con forma de U ubicadas alrededor del plato de muestra; (5) cuatro termopares rodean el plato de muestra. Nota: esta figura no está a escala.	127
Figura 3. 7. Curvas de devolatilización de diversos carbones.....	130
Figura 3. 8. Comparación de los tiempos de devolatilización tomando como caso base el de la atmósferas de N ₂ -800°C.....	131
Figura 3. 9. Curvas de devolatilización del lignito (carbón D) para atmósferas de N ₂ y CO ₂ y tres temperaturas distintas. Modelo: líneas grises; experimental: líneas negras.	133
Figura 3. 10. Pérdida de peso de las partículas de carbón para diferentes relaciones de O ₂ /N ₂ (a) o O ₂ /CO ₂ (b). Modelo: líneas grises; Experimental: líneas negras.	136
Figura 3. 11. Conversión del "char", resultados experimentales y predichos por el modelo para el carbón A (a y b) y para el coque (c y d).	138
Figura 3. 12. Temperatura simulada para la partícula de carbón tipo A en diferentes atmósferas.	139
Figura 3. 13. Índices de reactividad de diferentes combustibles para distintas mezclas de O ₂ /CO ₂ y O ₂ /N ₂	141
Figura 4. 1. Esquema del modelo global.	150
Figura 4. 2. Conversión de la caliza con el tiempo.....	154
Figura 4. 3. Equilibrio CaCO ₃ -CaO en función de la temperatura y de la presión parcial de CO ₂	155
Figura 4. 4. Esquema del modelo global con recirculación.	165
Figura 4. 5. Caídas de presión acumulada para los ocho experimentos de la Tabla 4.3: a) antracita; b) lignito; c) bituminoso.....	171
Figura 4. 6. Comparativa de temperaturas experimentales y pérdidas por el modelo de los ocho experimentos seleccionados.	174
Figura 4. 7. Predicciones del modelo (■) vs valores experimentales (●) de las especies a la salida del reactor de los experimentos de la Tabla 4.3: a) O ₂ , b) CO ₂ , c) CO, d) SO ₂	176

Figura 4. 8. Eficiencia de la combustión teórica (■) y experimental (●) de los experimentos de la Tabla 4.3.	178
Figura 4. 9. Caída de presión acumulada en el lecho (a) y perfil de temperaturas (b) experimentales y predichas por el modelo del caso de la Tabla 4.4.....	179
Figura 4. 10. Coeficientes de sensibilidad del CO ₂ , T _b y CO: a) antracita, b) lignito, c) bituminoso.	182
Figura 4. 11. Caídas de presión para aire y mezclas de O ₂ /CO ₂	184
Figura 4. 12. Perfil de temperaturas a lo largo del reactor (a) y la parte densa del lecho (b) para aire y mezclas de O ₂ /CO ₂	185
Figura 4. 13. Coeficientes de transferencia de calor lo largo del reactor (a) y la parte densa del lecho (b) para aire y mezclas de O ₂ /CO ₂	186
Figura 4. 14. Distribución espacial de las partículas de antracita en el interior del lecho para el caso 40/60 O ₂ /CO ₂	187
Figura 4. 15. Temperatura de la partícula mientras se quema para aire y mezclas de O ₂ /CO ₂	188
Figura 4. 16. Perfil de concentraciones de CO ₂ (a), O ₂ (b) y CO (c) para aire y mezclas de O ₂ /CO ₂	190
Figura 4. 17. Perfil de concentraciones para aire (a) y 40/60 O ₂ /CO ₂ (b) de todas las concentraciones que calcula el modelo.	191
Figura 4. 18. Eficiencia de combustión y concentración de CO ₂ en la corriente de salida para la combustión de antracita con diferentes gases de fluidización.....	192
Figura A1. 1. Esquema en 3D de la planta de oxidación de CIRCE.....	235
Figura A1. 2. Fotografía del sistema de almacenamiento.....	237
Figura A1. 3. Fotografía del sistema de alimentación del comburente.	237
Figura A1. 4. Fotografía de la planta de oxidación de CIRCE.....	238
Figura A1. 5. Fotografía del lecho fluido burbujeante.....	239
Figura A1. 6. Red de CanOpen del sistema de control.	246
Figura A1. 7. Esquema de control de la recirculación.....	247
Figura A1. 8. Diagrama de bloques diseñado para la automatización de la recirculación.....	248
Figura A1. 9. Vista de la pantalla principal del SCADA.....	249
Figura A2. 1. Distribución de tamaño del carbón bituminoso.....	256
Figura A2. 2. Distribución de tamaño del lignito.	256
Figura A2. 3. Distribución de tamaño de la antracita.	256
Figura A2. 4. Distribución de tamaño de la biomasa.....	257
Figura A2. 5. Distribución de tamaño de la caliza de Belchite.....	258
Figura A2. 6. Distribución de tamaño de caliza de León.....	258
Figura A2. 7. Distribución de tamaño de la arena.....	258
Figura A2. 8. Perfiles de temperatura del lecho de la combustión de antracita con aire, mezclas O ₂ /CO ₂ y de diferentes porcentajes de gas secundario.....	267
Figura A2. 9. Perfiles de temperatura del lecho de la combustión del carbón bituminoso y lignito con aire y mezclas de O ₂ /CO ₂	268
Figura A2. 10. Ratio de conversión del carbono alimentado a CO para diferentes gases de fluidización: a) antracita, b) bituminoso, c) lignito.....	270

Figura A2. 11. Ratio de conversión del carbono alimentado a CO para diferentes gases de fluidización y gas secundario: a) antracita-aire, b) antracita-O ₂ /CO ₂ , c) lignito-aire, d) lignito-O ₂ /CO ₂	272
Figura A2. 12. Ratio de conversión de carbono a monóxido de carbono para distintas velocidades de fluidización.	273
Figura A2. 13. Eficiencia de la combustión vs temperatura media del lecho (a), concentración de O ₂ a la entrada (b) y velocidad de fluidización (c).	275
Figura A3. 1 Fotografía y esquema del horno termogravimétrico de la Universidad tecnológica de Chalmers.....	282

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1. Propiedades físicas del CO ₂ y N ₂ (en condiciones normales).....	14
Tabla 1. 2. Grupos de investigación que han asentado las bases del conocimiento de la operación de combustores de carbón pulverizado en condiciones de oxidación.	17
Tabla 1. 3. Grupos de investigación que trabajan con lechos fluidos en condiciones de oxidación. a: Desulfuración; b: Emisiones de NO _x ; c: Conversión del combustible; d: Transferencia de calor; e: Fluidodinámica.	17
Tabla 2. 1. Tipos de modelos de lechos fluidos según su complejidad.....	32
Tabla 2. 2. Número de dimensiones consideradas por otros investigadores en el modelado de lecho fluidos.....	33
Tabla 2. 3. Grupos de investigación que simulan lechos fluidos en CFD.....	38
Tabla 2. 4. Constantes empíricas para el cálculo de la velocidad de mínima fluidización, adaptada de [98].....	39
Tabla 2. 5. Características de la fluidización según Geldart.	42
Tabla 2. 6. Correlaciones para el cálculo de la velocidad de la burbuja en reactores con un diámetro inferior a 1 m.....	45
Tabla 2. 7. Correlaciones para el cálculo de la velocidad de la burbuja en reactores con un diámetro inferior a 1 m.....	53
Tabla 2. 8. Caudales de sólidos y gases en el interior del lecho.....	58
Tabla 2. 9. Resultados de la simulación para diversos parámetros fluidodinámicos y distintas mezclas de gases a temperatura ambiente y con una velocidad de fluidización de 1 m/s.	69
Tabla 3. 1. Hipótesis de la combustión de volátiles en un lecho fluido.....	87
Tabla 3. 2. Velocidad de reacción de especies gaseosas producidas en la devolatilización de la partícula.	98
Tabla 3. 3. Hipótesis de la conversión del “char” en lecho fluido.	103
Tabla 3. 4. Ratio de conversión de C a CO o CO ₂	104
Tabla 3. 5. Coeficiente de transferencia de calor en el interior del lecho [202].	112
Tabla 3. 6. Coeficiente de transferencia de masa en el interior de un lecho hasta la partícula [202].....	121
Tabla 3. 7. Parámetros cinéticos para la conversión heterogénea del “char”.	122
Tabla 3. 8. Clasificación de acuerdo con la norma estándar internacional ISO 11760:2005(E).	126
Tabla 3. 9. Carbones usados en los experimentos en el horno TGA.....	128
Tabla 3. 10. Coeficientes de radiación y convección en el interior del horno termogravimétrico.....	129
Tabla 3. 11. Parámetros cinéticos de devolatilización.....	131
Tabla 3. 12. Condiciones de operación de los experimentos de devolatilización pérdida de peso y desviación respecto al modelo de los experimentos en el TGA.....	132
Tabla 3. 13. Parámetros cinéticos de devolatilización.....	134
Tabla 3. 14. Condiciones de operación de los experimentos de devolatilización pérdida de peso y desviación respecto al modelo de los experimentos en el TGA.....	134
Tabla 3. 15. Parámetros cinéticos de la conversión del “char”.....	135
Tabla 4. 1. Entalpías de las reacciones y los procesos que tienen lugar en el lecho.....	161

Tabla 4. 2. Correlaciones de la transferencia de calor en el reactor.....	163
Tabla 4. 3. Experimentos seleccionados para la realización de la validación (más detalles de las pruebas en el Anexo 2.3).....	169
Tabla 4. 4. Entradas del caso de oxidación con recirculación para antracita como combustible.....	178
Tabla 4. 5. Emisiones en base seca obtenidas en la prueba de recirculación de la Tabla 4.4.	179
Tabla A1. 1. Valores de los parámetros de operación.....	241
Tabla A2. 1. Análisis elemental e inmediato de los combustibles.....	255
Tabla A2. 2. Composición de las calizas.....	257
Tabla A2. 3. Pruebas en frío.....	260
Tabla A2. 4. Datos experimentales de las pruebas con antracita y caliza de Belchite y CIUDEN.....	261
Tabla A2. 5. Datos experimentales de las pruebas con carbón bituminoso y caliza de Belchite.....	263
Tabla A2. 6. Datos experimentales de las pruebas con lignito y caliza de Belchite.....	264
Tabla A2. 7. Datos experimentales de las pruebas con recirculación y caliza de Belchite.....	265

Capítulo 1

Introducción

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	5
1.1.1 Cambio climático.....	5
1.1.2 Protocolo de Kioto y el comercio de emisiones.....	6
1.1.3 El papel del carbón.....	8
1.1.4 Captura de CO ₂	8
1.1.5 Oxidación.....	13
1.2 OBJETIVOS Y CONTENIDO DE LA TESIS.....	19
1.2.1 Objetivos.....	19
1.2.2 Contenido.....	21
1.2.3 Contribuciones.....	22
1.3 PUBLICACIONES CIENTÍFICAS ORIGINALES.....	22

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Cambio climático

Las condiciones climáticas de la Tierra dependen principalmente de la energía solar recibida. Parte de la radiación emitida por el Sol que llega al planeta es reflejada por los gases de la atmósfera, pero la mayoría es absorbida por la superficie terrestre y por ciertos gases atmosféricos. La fracción que es absorbida por los gases y la que a su vez éstos retienen de la emitida por la Tierra constituyen el efecto invernadero, y mantienen la temperatura media del planeta en márgenes muy uniformes y compatibles con las formas de vida actuales. En los últimos años, el aumento de la concentración de estos gases participativos (CO_2 , CH_4 , NO_x , CFCs, etc.), denominados gases de efecto invernadero, ha ocasionado una mayor opacidad infrarroja, con lo que se ha producido un efecto invernadero intensificado, incrementando al mismo tiempo la temperatura media de la superficie. Este aumento ha sido atribuido a la actividad humana [1], sobre todo por el uso de combustibles fósiles, la deforestación, y el crecimiento demográfico y económico mundial.

Dentro del grupo de gases de efecto invernadero, el CO_2 es el más abundante emitido como consecuencia de las actividades humanas. Un tercio de las emisiones de CO_2 antropogénicas provienen de la producción de energía a partir de combustibles fósiles, otro tercio del transporte y el resto de procesos industriales diversos (cementeras, siderurgia, refinerías, etc.) y edificios residenciales y comerciales [1].

La actual preocupación pública sobre los temas relacionados con las emisiones de los gases de efecto invernadero, en especial del CO_2 , ha llevado a alcanzar diversos acuerdos internacionales que intentan consensuar una política común de reducción substancial de dichos gases. Con esta finalidad fue creado el Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático, IPCC. Aunque las proyecciones de las tendencias futuras tienen amplios márgenes de error, en las estimaciones del IPCC, se prevé un aumento de 1,4 a 5,8 °C en la temperatura superficial media de nuestro planeta durante los próximos 100 años. Uno de los objetivos internacionales es conseguir que éste sea inferior de 2 °C, lo cual se estima equivalente a limitar la concentración de CO_2 en la atmósfera a 450 partes por millón (ppm) en 2050 [2]. Sin embargo, las medidas proporcionadas por el Observatorio de Mauna Loa en Hawái a finales de 2012 superan las peores previsiones, con 396 ppm y un aumento previsto para este año de 2,42 ppm [3].

1.1.2 Protocolo de Kioto y el comercio de emisiones

Hace más de una década, con el objetivo principal de disminuir el cambio climático de origen antropogénico, los países industrializados se comprometieron a ejecutar un conjunto de medidas para reducir los gases de efecto invernadero en 1997 en Kioto. El protocolo de Kioto no entró en vigor hasta 2005, tras la ratificación del mismo por parte de Rusia. Los gobiernos signatarios, también denominados las Partes (aquellos Estados nacionales que firmaron y ratificaron el protocolo de Kioto) pactaron reducir las emisiones promedio al menos un 5 % durante el periodo de 2008-2012 en comparación con las emisiones de 1990. Para conseguir estos objetivos, los países adscritos debían de reducir sus emisiones implantando tecnologías de bajas emisiones y aumentando la eficiencia de sus procesos, pero en el caso de no cumplir los límites impuestos disponían de tres mecanismos flexibles para alcanzar sus compromisos: los mecanismos de desarrollo limpio, la aplicación conjunta y el comercio de emisiones y sumideros. Estos mecanismos son instrumentos de carácter complementario a las medidas y políticas internas que constituyen la base fundamental del cumplimiento de los compromisos bajo el Protocolo de Kioto. Los dos primeros, son los denominados mecanismos basados en proyectos, debido a que las unidades de reducción de las emisiones resultan de la inversión en proyectos en otros países encaminados a reducir las emisiones antropogénicas por las fuentes, o a incrementar la absorción con sumideros de CO₂.

En la decimoctava Conferencia de las Partes sobre el cambio climático se ratificó el segundo periodo de vigencia del protocolo de Kioto, desde 2013 hasta 2020. Sin embargo, este proceso denotó un débil compromiso de los países industrializados, tales como Estados Unidos, Rusia, Japón y Canadá, los cuales decidieron no respaldar la prórroga, aunque cada uno haya establecido sus políticas internas de reducción de emisiones, no se encuentran sometidas a un marco internacional de control y sanción.

Desde el comienzo de los acuerdos internacionales, el compromiso de la Unión Europea siempre fue más allá y se propuso reducir las emisiones en un 8 % en comparación con las emisiones del año 1990 para el período 2008-2012. También se ha marcado una serie de objetivos para el período posterior a Kioto (2013-2020), y de esta manera surge el Plan Estratégico Europeo (SET-Plan, *Strategic Energy Technology Plan*). Uno de los propósitos que contempla este plan es coordinar el esfuerzo de los países para acelerar el proceso de desarrollo de tecnologías con bajas emisiones para poder alcanzar los objetivos establecidos para 2020, que son:

- Reducir un 20 % los gases de efecto invernadero.
- Asegurar un 20 % de energías renovables como fuente de energía primaria.

- Reducir el consumo de energía primaria en un 20 %.

De esta forma nació la Directiva Europea de Comercio de Emisiones 2003/87/CE, un instrumento con el que se pretendía reducir las emisiones de gases de efecto invernadero dentro de la Unión Europea. Esta Directiva establece un régimen comunitario de comercio de derechos de emisión, para fomentar la reducción de estos gases de una forma eficaz en relación con el coste. A partir de 2005, las actividades productivas listadas en el Anexo I del protocolo de Kioto (actividades energéticas, producción y transformación de férreos, industrias mineras, de fabricación de pasta de papel y cartón) necesitaban permisos de emisiones. Se implanta así el mayor sistema de comercio de emisiones entre países y sectores (EU-ETS, *European Union Emissions Trading Systems*). El EU-ETS fija un precio por cada tonelada de carbono emitido, fomentando así la inversión en tecnologías de bajas emisiones. La concesión de derechos emisiones va en relación con los objetivos marcados por la Unión Europea, tanto para el periodo del compromiso del Protocolo de Kioto, como el periodo posterior hasta el 2020. Cada país obtiene unos derechos y realiza un plan de asignación nacional para la fase correspondiente. Las instalaciones con derechos deficitarios deben acudir al mercado de derechos de emisiones para comprar los necesarios. Las instalaciones con derechos excedentarios pueden venderlos y las que no entregan derechos suficientes para cubrir sus emisiones son penalizadas y tienen que obtener derechos adicionales para cubrir el déficit de un año.

A partir de 2013 se pretendía que el plan de asignación en cada país fuera sustituido por subastas. De este modo, la subasta se convertiría en el principio básico de asignación de derechos, con un 20 % de derechos asignados de este modo en 2013, aumentando gradualmente hasta alcanzar un 70 % en 2020.

Sin embargo, el comercio de derechos de emisión que tenía que ser el instrumento de mercado mediante el que se creaba un incentivo para obtener un beneficio medioambiental, ha fracasado por la crisis financiera y económica global desatada a finales de 2008. Las estimaciones se realizaron en un momento de pleno crecimiento y la crisis ha reducido las necesidades de cumplimiento de metas de mitigación, ya que las emisiones de los gases emitidos han disminuido como consecuencia de la caída del producto industrial y los niveles de consumo de bienes y servicios. Esta circunstancia ha rebajado la demanda de créditos de carbono, haciendo que el precio de la tonelada de CO₂ sea mínimo. En estos momentos, la Comisión Europea trata de reestructurar el sistema, para reducir los derechos existentes, poder mejorar los objetivos inicialmente marcados, al mismo tiempo que sigue fomentando la implementación de tecnologías claves para el sistema energético mundial.

1.1.3 El papel del carbón

Alrededor del 85 % de la energía eléctrica generada proviene de combustibles fósiles y su combustión produce CO₂ de forma inherente. Las plantas de generación de combustibles fósiles pueden ser de carbón, gas natural o derivados líquidos de petróleo. Más del 35 % del total de la electricidad generada en el mundo tiene como origen la combustión del carbón [4]. El carbón es, hoy en día, la fuente primaria de origen fósil más abundante en el mundo. Además, se trata de un combustible barato y que dispone de unas reservas repartidas geográficamente de hasta unos 200-250 años al ritmo del consumo actual [5].

Por todo ello, las predicciones sobre el posicionamiento del carbón como principal combustible lo señalan como fuente vital de energía durante las próximas décadas. Según el IEA (*International Energy Agency*) [6], su demanda mundial aumenta un promedio del 2 % anual. Además, si se tienen en cuenta sólo las nuevas plantas de carbón proyectadas para su construcción en la actualidad, sus emisiones alcanzan el valor de 500 Gt de CO₂ durante su vida útil. Este valor equivale a la mitad de las emisiones generadas por los combustibles fósiles durante los últimos 250 años [7].

Esta situación hace crítico que se encuentre un camino viable y seguro para la reducción de estas emisiones. Por tanto, se necesita una fuerte investigación en tecnologías que permitan reducir las emisiones del CO₂ en los procesos de combustión a nivel industrial.

1.1.4 Captura de CO₂

La importancia del carbón como fuente de energía, la problemática del cambio climático y las consecuencias inmediatas de las políticas energéticas, deben traer consigo la implantación de nuevas tecnologías que minimicen las emisiones contaminantes de partículas, SO₂, NO_x, CO₂, etc., no solo en Europa, sino a nivel mundial.

Entre las posibles medidas destacan la mejora de la eficiencia, la reducción del consumo final de energía y su producción mediante el uso de fuentes alternativas como las renovables (solar, eólica, mareomotriz...), las que se espera que alcancen una gran importancia en la satisfacción de la futura demanda. Sin embargo, mientras estas fuentes no proporcionen la suficiente cantidad de energía para abastecer al ser humano y su coste y estabilidad mejoren respecto a los combustibles fósiles, éstos mantendrán una importante posición en el reparto de energía para el futuro próximo. Por ello, en la última década, para disminuir las emisiones de CO₂ en los procesos de

producción con combustibles fósiles, ha surgido lo que se conoce como la captura y el almacenamiento de CO₂ (CAC).

La captura y almacenamiento de CO₂ se plantea como una de las soluciones para contrarrestar el exceso actual de emisiones de CO₂. Según IPCC, la CAC contribuirá entre el 15 % y el 55 % al esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta el 2100, presentándose, por tanto, como una tecnología de transición para frenar el cambio climático [8].

La aplicación más inmediata de esta vía de reducción de emisiones de CO₂ son las centrales térmicas, ya que la producción de energía representa el 80 % de las emisiones de fuentes estacionarias grandes y un tercio de las emisiones totales de CO₂ de origen antropogénico [1].

Los gases de salida de la combustión de recursos fósiles en las plantas de generación de energía poseen entre un 4 % y 18 % (v.) de CO₂. Si bien, en principio, la totalidad de los gases podría ser transportada y almacenada, los costes y dificultades técnicas asociadas al transporte aumentarían y el tiempo de utilización de los depósitos de almacenamiento disminuiría de forma drástica. En consecuencia, se precisa separar el CO₂ del resto de los gases que le acompañan para obtener una corriente con una elevada concentración. Además, de este modo, se eliminan problemas de corrosión e inestabilidad de las mezclas de gases. Por tanto, la CAC consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la producción de energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo, bien en forma geológica, oceánica, mediante carbonatación mineral u otros métodos.

Las tres tecnologías de captura propuestas para centrales de producción de energía se resumen en la siguiente Figura 1.1 y son la postcombustión, la precombustión y la oxicomustión.

Brevemente, se puede decir que las tecnologías de postcombustión implican llevar a cabo un proceso de combustión convencional seguido de una etapa de separación o captura del CO₂ presente en los gases generados. En los últimos años, se vienen desarrollando distintas tecnologías con diferente grado de maduración y aceptación comercial, para capturar el CO₂, entre las que se destacan:

- Absorción química mediante una solución capaz de absorber el CO₂. Es el método más extendido. Generalmente se utilizan aminas dado su avanzado estado de desarrollo, aunque tienen el inconveniente de que el contenido de oxígeno en los gases tiene efectos corrosivos y la presencia de dióxido de

azufre y óxidos de nitrógeno disminuyen su reactividad, por lo que hay que retirar estos gases antes de proceder a la captura.

- Absorción física por disolución del CO_2 de la mezcla de gases en un líquido. Este proceso es utilizado en la purificación del gas natural y el gas de síntesis de la gasificación. Requiere presiones parciales de CO_2 altas.
- Adsorción por interacción del gas con un lecho sólido adsorbente, aunque presenta ventajas de operación frente a la absorción, se encuentra en sus primeras fases de desarrollo para la aplicación a sistema de captura de CO_2 .
- Utilización de membranas para la captura selectiva del CO_2 . Esta técnica es sencilla, se trata de un filtrado de la corriente de gases, el problema es que el volumen de gases a tratar es muy grande y al estar el CO_2 diluido, la eficiencia disminuye drásticamente.

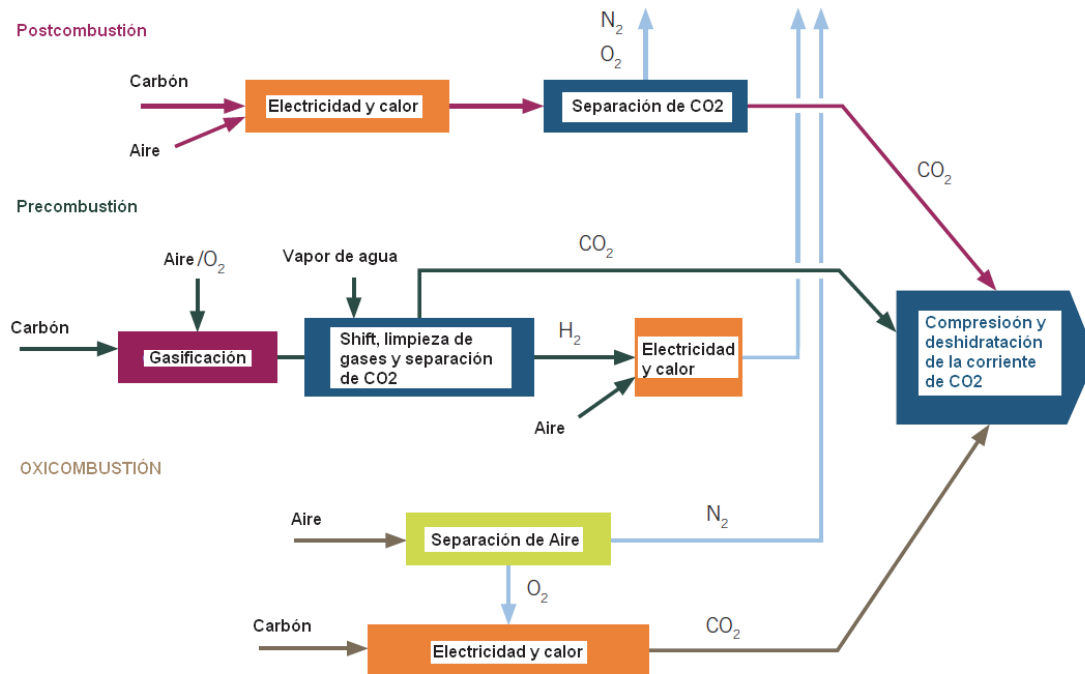


Figura 1. 1. Diagrama de las tecnologías existentes de la captura y almacenamiento de CO_2 .

El mayor desafío de la tecnología más desarrollada, la absorción química, reside en la reducción del gasto de energía empleado en la regeneración del disolvente para la liberación de CO_2 , que reduce drásticamente la eficiencia de la planta. En la actualidad, el resto se mantienen con problemas de escalado, selectividad y fiabilidad.

Entre las tecnologías de postcombustión de mayor proyección se encuentra la correspondiente a sistemas de adsorción-desorción conocida como “*calcium looping*”, que presenta un gran potencial para alcanzar eficiencias altas pero, por el momento,

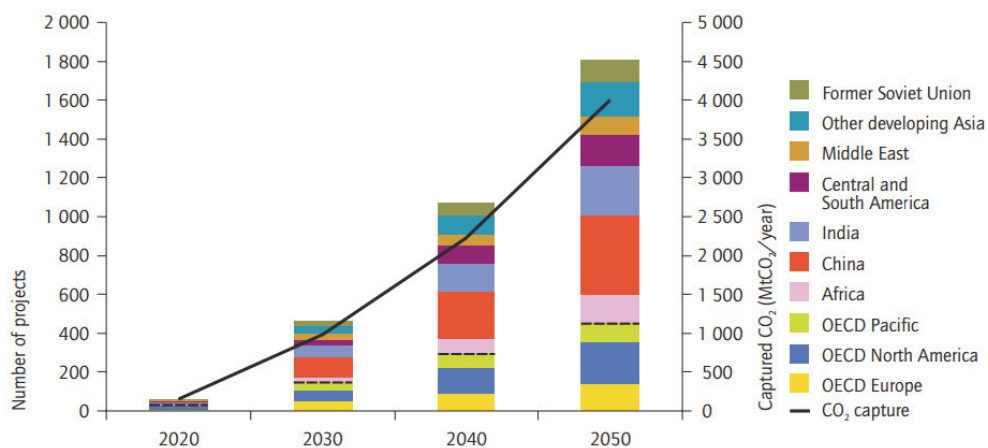
está en una fase inicial de investigación para su implementación. En ella, una vez que la caliza ha capturado el CO₂ de los gases de salida, es regenerada en lo que se denomina un calcinador. En el calcinador se aporta combustible que se mezcla con una corriente de oxígeno libre de nitrógeno, y la liberación de calor permite regenerar el sorbente, obtener una corriente rica en CO₂ y aprovechar el calor restante liberado.

En la precombustión se realiza la captura del CO₂ de forma previa a la combustión. El proceso consta de tres pasos: inicialmente el combustible, generalmente gas natural o carbón pulverizado, es convertido en H₂ y CO para formar el llamado “gas de síntesis”. Posteriormente, se convierte el CO en CO₂ haciéndolo reaccionar con H₂O, en lo que se conoce como reacción “*shift*”. Finalmente, el CO₂ se separa del H₂, que será quemado de una forma limpia, produciendo H₂O y energía. Los procesos de captura de CO₂ en este caso son parecidos a la postcombustión. La aplicación de esta tecnología es apropiada para plantas de gasificación integral en ciclo combinado, ya que la presión parcial de CO₂ es mayor en el gas combustible que en los gases de salida. La penalización energética de estas plantas se localiza en la producción de oxígeno puro para gasificar el combustible y en la regeneración del sorbentes escogidos. Se está trabajando en nuevas membranas ultra-finas de alto flujo y selectividad para este tipo de mezclas.

Por último, la oxicomcombustión consiste en la combustión utilizando oxígeno prácticamente puro como comburente, obteniendo una corriente rica en CO₂ y libre de N₂, reduciendo los sistemas de separación de gases necesarios. Es un proceso que se lleva aplicando desde hace años en distintos ámbitos industriales donde se requiere alcanzar altas temperaturas. En los años noventa, fue cuando comenzó a surgir la idea de la combustión con oxígeno libre de nitrógeno en centrales térmicas para obtener a la salida concentraciones de CO₂ elevadas. Es una tecnología conocida que se encuentra en sus fases iniciales de desarrollo con los primeros proyectos de plantas piloto en marcha. La principal incertidumbre surge de los aspectos relacionados con las plantas de separación de aire, ya que los requerimientos de las plantas de generación son muy exigentes, lo que afecta a los costes y a las condiciones de disponibilidad del O₂. Para solventar este problema, se está investigando la tecnología de “*chemical looping*”. En ella, se plantea hacer la separación del aire dentro del ciclo de combustión por medio de transportadores sólidos de oxígeno, que son unas partículas que se encargan de capturar el oxígeno del aire mediante una reacción de oxidación, y posteriormente, lo liberan reduciéndose al mismo tiempo que están en contacto con el combustible. El coste y el desgaste de estos transportadores son los principales puntos a mejorar.

La implementación y desarrollo de estas tecnologías de CAC implicará un gran número de regulaciones legales todavía inexistentes en cuanto a los límites de emisiones, así como el control de los lugares de almacenamiento de CO₂. Hay varios proyectos de CAC en operación en el mundo. Los más importantes son: el proyecto *Weyburn* de EEUU y Canadá de almacenamiento geológico de CO₂ desde el 2000; el proyecto de gas de *In Salah* en Argelia basado en la postcombustión de CO₂ y almacenamiento en una formación salina profunda que ha estado en marcha desde 2004 hasta 2011; el proyecto *Snohvit* en el Mar de Noruega de almacenamiento de CO₂ en piedra arenisca desde 2008; la central térmica *Callide A* en Australia de oxidación y almacenamiento en un yacimiento de gas que ha operado cuatro años desde 2008; el proyecto en *Schwarze Pumpe*, Alemania, que tiene una caldera de combustible pulverizado de oxidación de carbón de 30MW_t en funcionamiento desde 2010; y la fundación *CIUDEN* que consta una caldera de oxidación de carbón de lecho fluidizado circulante de 30 MW_t en la que se realizan ensayos de investigación desde hace un par de años y otra de pulverizado de 20 MW_t con el mismo propósito en El Bierzo, España.

Un análisis del IEA [8] concluye que sin la CAC, los costes totales para reducir las emisiones a niveles del 2005 en el año 2050 se incrementarían en un 70 %, y las emisiones de CO₂ sin éstas en un 130 %. Para evitar estos aumentos se ha establecido un ambicioso plan en el que la CAC alcanzará en poco tiempo un gran potencial de reducción. Se están poniendo en marcha varias plantas a escala comercial antes de 2015 con las tecnologías expuestas con el fin de alcanzar su madurez en el año 2020. La IEA espera que se desarrollen una gran cantidad de proyectos, 1800, para poder alcanzar en 2050 la captura y almacenamiento de 4 Gt anuales de CO₂, ver Figura 1.2.



Note: The dashed line indicates separation of OECD/non-OECD groupings.

Figura 1. 2. Implantación de proyectos de CAC previstos entre 2020-2050 [6].

Por otro lado, Europa ha desarrollado un programa para escalar la tecnología de captura de CO_2 , *EU Flagship*, que comprende la construcción de doce centrales comerciales que incluyen captura, transporte y almacenamiento. Esta iniciativa es fundamental para conocer el funcionamiento, los costes y dar un empuje definitivo a las tecnologías de captura de CO_2 . Estos proyectos son integrales, es decir, incluyen tanto la captura como el almacenamiento. La iniciativa comenzó en 2007 desarrollada por expertos de la plataforma ZEP (*Zero Emission Platform*). Para el año 2020, Europa iba a contar en el mejor de los escenarios con 6 de las 12 plantas de demostración que deberían comenzar su funcionamiento para el 2015. No obstante, la crisis ha provocado que algunos proyectos hayan sido cancelados. Por el momento, otros continúan como, por ejemplo Bechatow (Polonia), Compostilla (España), Porto Tolle (Italia) y Rotterdam (Holanda).

1.1.5 Oxicombustión

Esta tesis se centra en la última de las tecnologías de captura de dióxido de carbono citadas: la oxicombustión. El fundamento básico de la oxicombustión es la sustitución del aire, como comburente habitual del proceso, por una corriente de oxígeno puro. Esta sustitución implica que la corriente de gases producto de la combustión será idealmente una mezcla binaria de CO_2 y H_2O . La particular sencillez de la mezcla resultante de la combustión en estas condiciones, hace que la obtención de una corriente rica en CO_2 requiera principalmente de la condensación y retirada del H_2O presente.

Una de las diferencias más importantes en la oxicombustión es que al introducir O_2 puro, las temperaturas se incrementan significativamente respecto a las habituales en estos procesos. Con objeto de poder controlar estas temperaturas, la corriente de O_2 se mezcla con otra de CO_2 o CO_2 y H_2O , especies recirculadas directamente de los gases de salida del proceso, ver Figura 1.3.

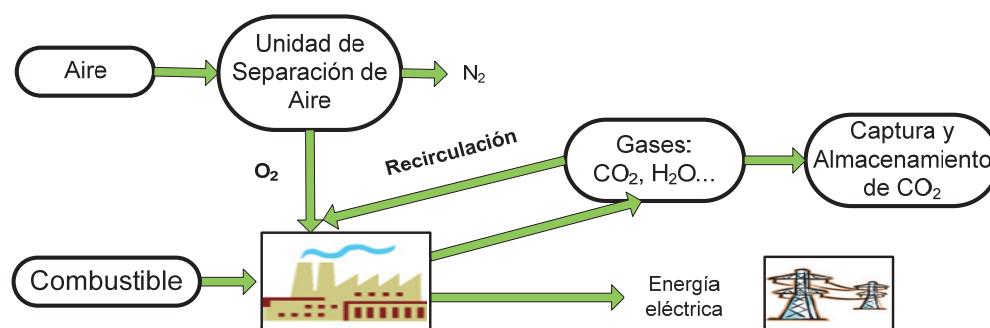


Figura 1. 3. Esquema básico de funcionamiento de la tecnología de oxicombustión.

La sustitución del nitrógeno del aire por, mayoritariamente, dióxido de carbono en el proceso de oxidación tiene una serie de impactos. La combustión en estas nuevas atmósferas se caracteriza por:

- La densidad y el calor específico son mayores en los gases que acompañan al oxígeno en la oxidación (CO_2 principalmente), que en el caso del aire, lo que produce cierto retraso en el inicio de la oxidación de los combustibles.
- Las elevadas concentraciones de CO_2 y H_2O modifican la transferencia de calor típica debido a que son gases participativos en la radiación.
- El CO_2 es químicamente reactivo a altas temperaturas, lo que puede promover procesos de gasificación junto a los de oxidación.
- En la oxidación se puede variar la concentración de O_2 del comburente, dependiendo de la cantidad de CO_2 que se recircula, lo que permite una mayor flexibilidad en la regulación de la potencia alimentada al sistema en función del combustible empleado.
- La temperatura adiabática de llama cambia, ya que lo hace la concentración de O_2 en la corriente del comburente, de tal modo que cuanto mayor es su concentración, mayor es su valor, necesitando un gas que diluya la mezcla y ayude a controlar las temperaturas que se alcanzan en el reactor
- La reducción del caudal volumétrico comparado con el de aire incrementa el tiempo de residencia y reduce el tamaño necesario de los equipos.

Estas nuevas condiciones en el interior de los reactores son promovidas por el cambio de la concentración de oxidante y la diferencia entre las propiedades de los gases de CO_2 y N_2 que se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del CO_2 y N_2 (en condiciones normales).

Propiedades físicas	CO_2	N_2
Capacidad calorífica específica (kJ/kgK)	1,2343	1,1674
Densidad (kg/m ³)	0,5362	0,3413
Capacidad calorífica volumétrica (kJ/m ³ K)	0,662	0,398
Viscosidad cinemática (m ² /s)	$7,69 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
Conductividad térmica (W/mK)	$7,057 \times 10^{-2}$	$6,599 \times 10^{-2}$
Difusividad térmica (m ² /s)	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$
Absortividad/emisividad (-)	> 0	= 0
Difusividad másica (m ² /s)	$9,8 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$

Junto a las alteraciones en el proceso de combustión por la mayor concentración de O_2 y la incorporación de CO_2 en el comburente, el gran cambio respecto a una planta convencional se localiza en la fuerte reducción de la eficiencia debido a la penalización por la producción de O_2 con una elevada pureza y la posterior compresión del CO_2 . Para la obtención de O_2 es necesaria una Unidad de Separación de Aire (USA). El consumo energético para la producción de oxígeno de una pureza entre un 85 % y un 98 % está actualmente entre 160-220 kW_t/t . Esta penalización energética junto a la compresión de CO_2 afectan entre 10 y 12 puntos a la eficiencia, aumentando el coste de la electricidad entre 40 % y 50 %, e incrementando el combustible necesario entre un 30 % y un 40 % para conseguir la misma potencia. La reducción de esta penalización es uno de los principales objetivos para su implementación. Para 2020, se ha estimado una disminución del consumo en la producción de O_2 hasta alcanzar valores de 120-140 $kWh/t O_2$ [9].

Si se compara con otras tecnologías, la oxicomcombustión presenta una serie de ventajas. Por ejemplo, proporciona un gran potencial para la reducción de los costes asociados al proceso de captura del dióxido de carbono debido a que la práctica totalidad de los gases resultantes del proceso pueden ser eliminados o capturados. Es un método viable económicamente [10], que se puede aplicar a plantas existentes y, además, implica la adopción de soluciones conocidas reduciendo el riesgo de la implementación de nuevas tecnologías [11].

En la actualidad, existen diversos proyectos de oxicomcombustión en marcha, aunque no existe ninguna planta de oxicomcombustión a nivel industrial en funcionamiento; lo más cercano a nivel comercial que se puede encontrar es la planta de oxicomcombustión con caldera de carbón pulverizado (30 MW_e), situada en Vattenfall (Alemania), que ha estado operando los últimos tres años con lignito; un proyecto en Francia de la aplicación de la oxicomcombustión a un planta de gas natural desde 2010; también en 2010 se puso en marcha en Australia (Queensland) una planta de 30 MW_e , de carbón pulverizado; y por último la planta piloto de CIUDEN en España, que combina un reactor de carbón pulverizado de 20 MW_t con uno de lecho fluido circulante de 30 MW_t .

La siguiente Figura 1.4 muestra la evolución que han tenido las plantas de oxicomcombustión en los últimos 20 años y los nuevos proyectos que se quieren realizar a corto plazo.

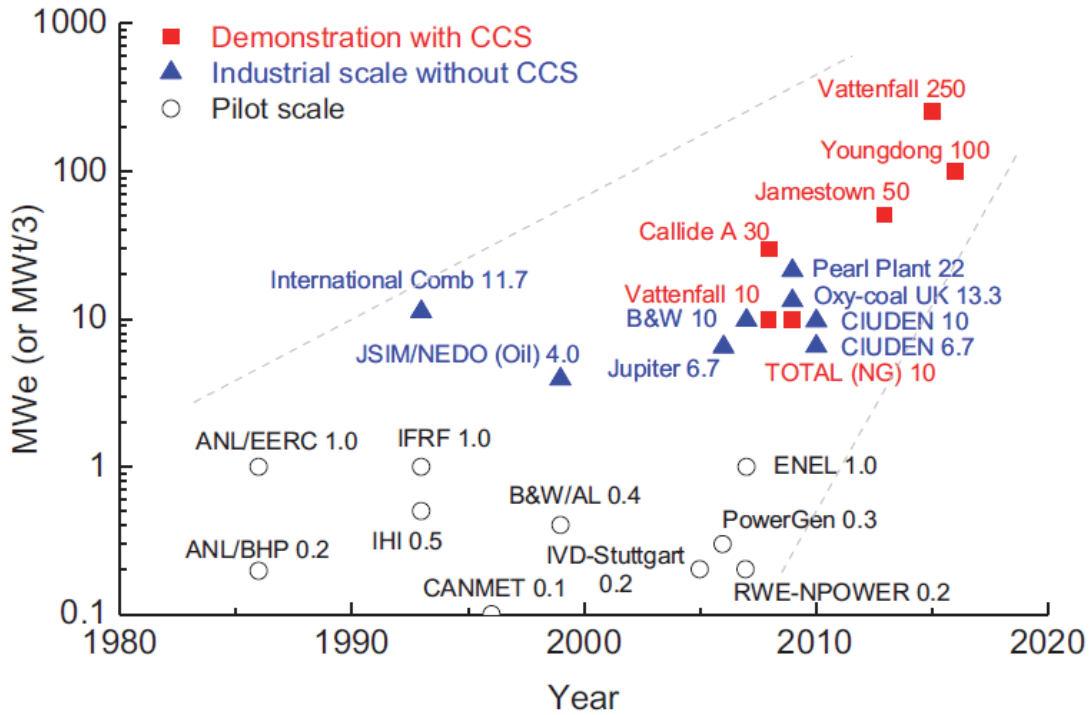


Figura 1. 4. Diagrama de la evolución de la oxidación [12].

En los años 80, ya fue propuesto este método con la intención de proveer una corriente rica en CO₂ para poder ser inyectada en pozos de petróleo y de este modo, recuperar fracciones pesadas. Posteriormente, el interés en la tecnología de oxidación ha tenido un doble frente en los últimos años, en ocasiones fuertemente ligados: el investigador, abordando el estudio cuestiones de carácter más fundamental, y el industrial, tratando de desarrollar instalaciones fiables de mayor tamaño cada vez. Diferentes autores ya han realizado revisiones acerca del estado del arte de esta tecnología: Tan et al. [13-14], Buhre et al. [11] y Scheffknecht et al. [15]. Los primeros experimentos disponibles en la literatura se concentran en sistemas de combustible pulverizado y han ayudado a entender los principales parámetros y condiciones de funcionamiento del proceso de oxidación: la temperatura adiabática de la llama difiere, se presentan mayores concentraciones de las impurezas debido a la menor cantidad de gases circulantes, y aunque existe la posibilidad de reutilizar las calderas presentes, puede producirse una mayor corrosión al recircular estas impurezas. La siguiente Tabla 1.2 muestra los principales grupos de investigación que asentaron las bases de esta tecnología en combustores de carbón pulverizado.

Tabla 1. 2. Grupos de investigación que han asentado las bases del conocimiento de la operación de combustores de carbón pulverizado en condiciones de oxicomcombustión.

Grupo	Potencia	Aspectos estudiados	Refs.
Energy and Environmental Research Cooperation	3 MW _t	Confirman la posibilidad de aplicar la oxicomcombustión en quemadores existentes con mezclas de O ₂ /CO ₂ entre 25/75 y 30/70 %	[16]
International Flame Research Foundation (IFRF)	0,5 MW _t		[17]
Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI)	1 MW _t		[18-19]
CanmetENERGY	0,3 MW _t	Radiación de la llama, ratios de recirculación y formación de NO _x	[20-21]
Universidad de Leeds	0,05 MW _t	Emisiones de NO _x con recirculación, SO ₂ y CO	[22-23]
Universidad de Chalmers	0,1 MW _t	NO _x y modelado de la radiación	[24-25]
University of Stuttgart	0,5 MW _t	Modelo en CFD, cenizas y corrosión	[26-28]

Existen muchos estudios de oxicomcombustión en calderas convencionales, pero el comportamiento de la oxicomcombustión en un lecho fluido cambia por completo. En calderas de carbón pulverizado, la radiación es la mayor contribuyente a la transferencia de calor y por supuesto en atmósferas formadas por O₂/CO₂ cambia [11], al ser el CO₂ un gas participativo, por eso se han hecho importantes esfuerzos para modelarla [11, 29-31]. En un lecho fluido este mecanismo ya no es el dominante. Además, las condiciones de formación de las emisiones son distintas, debido a la menor temperatura de operación, a la presencia de un inerte en el interior del reactor y al sorbente que captura los óxidos de azufre in situ. Por último, el difícil control de la temperatura en un reactor de carbón pulverizado no es igual de complicado en un lecho fluido gracias al control que se establece con la recirculación de sólidos en este tipo de calderas. En este último punto, son claves los intercambiadores externos (EHE, *External Heat Exchanger*), que controlan la temperatura de los sólidos que se recirculan.

Respecto a la bibliografía acerca de la oxicomcombustión en lecho fluido, es más escasa, ya que los lechos fluidos están más alejados de alcanzar una escala comercial en oxicomcombustión, a pesar de tener ventajas respecto a las calderas convencionales. Además de las ventajas propias de los lechos fluidos, como son su extraordinaria flexibilidad en cuanto a combustibles, su inherente capacidad para minimizar las emisiones de NO_x y la capacidad de retener las emisiones de SO₂ mediante la utilización de sorbentes como el CaCO₃, permiten controlar mejor la temperatura y, por tanto, pueden operar con mayores concentraciones de O₂ a la entrada y con ello reducir el tamaño de las plantas nuevas. La siguiente Tabla 1. 3 resume los trabajos de los principales grupos de investigación que actualmente operan lechos fluidos en

condiciones de oxidación. Estos estudios se han centrado en la formación de emisiones operando con mezclas de O_2/CO_2 , con porcentajes de O_2 entre el 25 % y el 35 %.

Tabla 1. 3. Grupos de investigación que trabajan con lechos fluidos en condiciones de oxidación. a: Desulfuración; b: Emisiones de NO_x ; c: Conversión del combustible; d: Transferencia de calor; e: Fluidodinámica.

Grupo	Reactor	ID (mm)/Altura(m)	Modelado	Aspectos	Refs.
IRC-CNR	LFB	40/1	Sí	a,c	[32-34]
CSIC-ICB	LFB	100/0,6	No	a,b	[35-36]
CanmetENERGY	LFC	100/5	No	a,b	[37]
	LFC	406/6,5	No	a,b	[38]
Thermoenergy Enginnering Research Institute, China	LFC	122/4,2	No	a,b,d	[39]
Wien Technical University	LFC	150/5	No	a,b,c	[40]
VTT	LFC	167/8	Sí	a,b	[41]
CIRCE	LFB	207/2,7	Sí	a,b,c,d,e	[42-45]
Czestochowa University of Technology	LFC	250/5	Sí	a,b,c	[46-48]
University of Utah	LFC	250/6,4	No	a,b	[49-50]
ALSTOM	LFC	660-1000/18	Sí	a,b,c,d	[51]
Metso	LFC	1000 x 1000/13	Sí	a,b	[52-53]

A pesar de las experiencias presentadas en reactores de lecho fluido, existe una carencia de modelos globales de lecho fluido en oxidación en la literatura especializada. *Czestochowa University of Technology* tras presentar un primer trabajo experimental [46, 48] en el que obtuvo menores conversiones del “char” en oxidación, y una menor formación del NO_x , ha modelado la formación de emisiones en un LFC [47, 54], pero sin tener en cuenta la conversión global de las partículas de combustible. Por otro lado, algunas empresas o institutos poseen modelos propios, cuya información está muy limitada, como el modelo 3D expuesto en la *2nd Oxyfuel Conference* para un lecho circulante de 5 MW_t de Metso. Este caso sí incluye el modelado de la fluidodinámica, la transferencia de calor y la química, aunque ésta última todavía tenía que ser perfeccionada [53]. Por último, recientemente, se ha publicado un modelo en CFD para un lecho de 50 kW_t realizado por Zhou et al. [55], pero sus resultados solo están validados con aire.

Todas estas experiencias demuestran el indudable potencial de los lechos fluidos bajo condiciones de oxidación. Sin embargo, las investigaciones tienen que continuar para poder alcanzar la operación a mayor escala, con mayores porcentajes de oxígeno en la corriente comburente, y de esta manera, reducir las penalizaciones energéticas y económicas en el proceso. Existe una carencia en la bibliografía disponible de

modelos suficientemente completos y versátiles que puedan resolver los problemas ingenieriles en calderas de lecho fluido de oxidación, lo cual es el objetivo de este estudio: desarrollar un modelo robusto, sencillo y eficiente para simular un lecho fluido en oxidación y validarlo en la planta piloto disponible en las instalaciones de CIRCE.

1.2 OBJETIVOS Y CONTENIDO DE LA TESIS

1.2.1 Objetivos

En esta tesis se va a estudiar la oxidación en un reactor de lecho fluido. El principal objetivo es realizar un modelo y su validación con las medidas obtenidas experimentalmente de una planta piloto de lecho fluido burbujeante de 90 kWt. Paralelamente se ha contribuido a la caracterización de la viabilidad de la tecnología de oxidación a partir del diseño, construcción, puesta en marcha y operación de dicha planta.

La planta piloto consta de todos los equipos necesarios para operar bajo las condiciones de aire y mezclas de O_2/CO_2 . El trabajo experimental que se presenta incluye la operación con distintos porcentajes de O_2 y un amplio conjunto de carbones, desde lignito de bajo rango y alto contenido en azufre hasta antracitas de alto rango y bajo contenido en volátiles. La gran diversidad de combustibles y mezclas de O_2/CO_2 utilizados permite obtener datos muy valiosos del comportamiento de estos combustibles en atmósferas de oxidación. Las elevadas concentraciones de O_2 con las cuales se han experimentado y la recirculación de los gases son dos valores añadidos de esta experimentación.

Una vez caracterizado el proceso de oxidación en la planta piloto, se desarrolla el modelo global del reactor para diferentes combustibles y atmósferas. El modelo permite comprender la conversión de los combustibles en este tipo de reactores con diferentes mezclas de O_2/CO_2 , extrapolar conclusiones para su aplicación a mayor escala, maximizar la eficiencia de combustión, analizar parámetros que experimentalmente no es posible cuantificar y, finalmente, predecir el comportamiento de la planta para futuros experimentos. De esta forma, se pueden realizar más estudios que engloben nuevos aspectos desconocidos todavía para esta tecnología y ahorrar recursos reduciendo la cantidad de experimentos que haya que llevar a cabo. El trabajo se centra en la combustión de carbón; no obstante, tanto en la fase experimental como de modelado se han estudiado casos de biomasa.

Los objetivos concretos de esta tesis se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Estudiar la fluidodinámica con atmósferas formadas por O_2/CO_2 y compararla con las condiciones habituales de aire. Para ello se ha desarrollado y validado un modelo semiempírico, ejecutando la experimentación necesaria correspondiente.
- Analizar la respuesta de diversos combustibles ante nuevas atmósferas, tanto en sus procesos de devolatilización como en la conversión del “char”. Con este propósito se realizaron experimentos en un horno termogravimétrico y se construyó un modelo de combustión de la partícula.
- Estudiar el comportamiento de los combustibles en un lecho fluido burbujeante bajo condiciones de oxidación. Se lleva a cabo un gran conjunto de experimentos que permite analizar este comportamiento.
- Disponer de un modelo matemático que dé respuesta al comportamiento de los combustibles en un lecho fluido burbujeante, ayude a profundizar en su estudio y sirva como herramienta para predecir su comportamiento. Este objetivo se cumplió integrando la fluidodinámica, con el modelo de combustión y el desarrollo de un modelo global que se validó en el lecho fluido burbujeante.

Parte del trabajo de investigación realizado, tanto de experimentación como de modelado, se ha llevado a cabo dentro del marco de numerosos proyectos de investigación correspondientes al Plan Nacional de I+D+i, así como bajo un proyecto privado firmado con CIUDEN (Ciudad de la Energía):

- Oxidación. Desarrollo de una tecnología eficaz para la reducción de emisiones de CO_2 . Ministerio de Ciencia y Tecnología. Programa Nacional I+D+I (Proyecto N° ENE2005-03286) 31/12/05-30/12/08.
- Caracterización del funcionamiento de un lecho fluido circulante oxyfuel. Ministerio de Ciencia e Innovación. Plan Nacional I+D+I (Proyecto N° ENE2008-00440/CON) 01/01/2009-31/12/2009.
- Oxidación en lecho fluido. Influencia de la utilización de carbones de bajo rango y mezclas de biomásas. Ministerio de ciencia y tecnología. Plan Nacional de I+D+I (Proyecto N° ENE2009-08246) 1/1/2010 -31/12/2012.
- Simulación y Experimentación de la Oxidación en Lecho Fluido Burbujeante. Contrato privado con CIUDEN (Ciudad de la Energía) 01/10/2008-01/10/2011.

1.2.2 Contenido

Tras la introducción y revisión del estado del arte de la oxicomcombustión de este primer capítulo, el trabajo desarrollado se divide en los siguientes capítulos:

Capítulo 2. Fluidodinámica

En este capítulo se presenta una revisión de modelos fluidodinámicos para reactores de lecho fluido y se discute el desarrollo de un modelo matemático unidimensional con el objetivo de analizar las principales diferencias y similitudes al operar con aire o mezclas de O_2/CO_2 . Una vez validado el modelo, la herramienta matemática queda preparada para ser acoplada con los modelos del resto de fenómenos que tienen lugar en el reactor: la combustión y la transferencia de calor (Capítulos 3 y 4).

Capítulo 3. Conversión de la partícula de combustible

En este capítulo se plantea una revisión de modelos de combustión de partícula y de los estudios específicos publicados hasta el momento para oxicomcombustión. Tras estos antecedentes, se exponen el modelo desarrollado en esta tesis, un conjunto de experimentos llevados a cabo en un horno termogravimétrico para el ajuste de parámetros cinéticos y su validación para un amplio conjunto de carbones y atmósferas de O_2/CO_2 , en el rango de temperaturas y de tamaño de partícula habitual en lechos fluidos. Finalmente, este modelo de la conversión de la partícula en ambientes de oxicomcombustión se incorpora al modelo global del lecho que se expone en el Capítulo 4.

Capítulo 4. Validación del modelo y simulación

En este capítulo se integran los modelos de la fluidodinámica y de la conversión de la partícula con el propósito de simular el comportamiento global de la planta de estudio bajo condiciones de aire y de oxicomcombustión. De este modo, se predicen las especies formadas, la distribución de la temperatura y la eficiencia global de combustión en el lecho fluido. El modelo global se valida con medidas experimentales. Además, se realiza un estudio de sensibilidad del modelo y simulaciones con el objeto de profundizar en el conocimiento de los fenómenos que tienen lugar en el interior del reactor.

Capítulo 5. Síntesis, aportaciones y perspectivas

1.2.3 Contribuciones

El potencial de reducción de emisiones de CO₂ a través de la tecnología de oxidación en lecho fluido es indudable. Esta tecnología ya ha sido testada a la escala de planta piloto, sin embargo, para su correcta implementación se requieren asentar las bases con mayores concentraciones de O₂ a la entrada y diversos combustibles. Hoy en día, no se encuentran en la literatura modelos completos y versátiles de lechos fluidos bajo condiciones de oxidación. En esta tesis se ha desarrollado y validado un modelo semiempírico y flexible para diferentes carbones y atmósferas. El modelo comprende la fluidodinámica acoplada a la combustión de sólidos en atmósferas de oxidación que, junto a los balances globales, permite analizar de manera rápida y fiable las respuestas de los combustibles a los cambios de concentración de O₂ y CO₂ en los gases de fluidización. Paralelamente, se ha diseñado, puesto en marcha y operado una planta piloto de lecho fluido para caracterizar el proceso de oxidación y validar la herramienta matemática de simulación en condiciones no antes documentadas.

1.3 PUBLICACIONES CIENTÍFICAS ORIGINALES

Fruto del trabajo de investigación realizado durante estos años, se ha desarrollado una intensa labor de divulgación a la comunidad científica que se ha concretado a través de numerosas publicaciones a revistas internacionales indexadas, contribuciones en congresos y otro tipo de publicaciones en libros de carácter científico.

Publicaciones en revistas internacionales:

- I. Romeo, L.M., Díez, L. I, **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., González, A., Pallarés J., Teruel, E., *Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor*, Experimental Thermal and Fluid Science, 35(2011), pp: 477-484.
- II. **Guedea, I.**, Díez, L. I., Pallarés, J., Romeo, L. M., *Influence of O₂/CO₂ mixtures on the fluid-dynamics of an oxy-fired fluidized bed reactor*, Chemical Engineering Journal, 178 (2011), pp: 129-137.
- III. Font, O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L. M., Bolea, I., **Guedea, I.**, Moreno, N., Querol, X., Fernandez, C., Díez, L. I., *Fate and abatement of mercury and other trace elements in a coal fluidised bed oxy combustion pilot plant*, Fuel, 95 (2012), pp: 272-281.
- IV. Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Bolea, I., Díez, L.I., Romeo, L.M., *The Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion*, Fuel Processing Technology, 106 (2013), pp: 587-597.

- V. **Guedea, I.**, Pallarès, D., Díez, L.I., Johnsson, F., *Conversion of large coal particles under O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmospheres-Experiments and modeling*, Fuel Processing Technology, 112 (2013), pp: 118-128.
- VI. **Guedea, I.**, Díez, L. I., Pallarés, J., Romeo, L. M., *On the modeling of oxy-coal combustion in a fluidized bed*. Chemical Engineering Journal 228 (2013), pp:179-191.

Capítulos en libros internacionales:

1. Oxygen-Enhanced Combustion, Chapter 28: Oxy-fuel fluidized bed combustion, Jia, L., Romeo, L.M., Díez, L.I., **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., Ed. Charles E. Baukal Jr., Second Edition, CRC Press, 2013.

Contribuciones en congresos:

- A. Lupiáñez, C. **Guedea, I.**, Bolea, I., González, A., Romeo, L.M., Pallarés, J., Teruel, E. Díez, L.I., “Oxycombustion Facility”. Poster. International Symposium about capture and storage of CO_2 , Sevilla (España), 2008.
- B. Bolea, I., **Guedea, I.**, Lupiáñez, C., González, A., Pallarés, J., “CIRCE oxy-fuel co-combustion pilot plant”. Presentación Oral 2nd Young Researchers Forum Oxy-fuel combustion, Goteborg (Suecia), 2008.
- C. Romeo, L.M., **Guedea, I.**, Bolea, I. González, A., Lupiáñez, C., Pallarés, J. Teruel, E. Díez, L.I., “First results of an Oxyfuel Combustion Fluidized Bed”. Presentación Oral. 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus (Alemania), 2009.
- D. Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Bolea, I., Romeo, L.M., Díez, L.I., Pallarés, J., Teruel, E., “Oxy-firing in 90kWt fluidized bed: testing for a variety of fuels”. Presentación Oral. 3rd Young Researchers Forum on Oxy-fuel. Stuttgart (Alemania), 2010.
- E. **Guedea, I.**, Bolea I., Lupiáñez, C., Cortés, N., Teruel, E., Pallarés, J., Díez, L.I., Romeo, L.M., *Control system for an oxy-fuel combustion fluidized bed with flue gas recirculation*, Energy Procedia, 4 (2011), pp: 972-979.
- F. Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Bolea, I., Pallarés, J., Díez, L.I., Romeo, L.M., “Oxy-firing of high sulphur coal in CIRCE fluidized bed pilot plant”. Presentación Oral. Fifth International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza (España), 2011.
- G. Romeo, L.M., Díez, L.I., **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., Lisbona, P., Lara, Y., Martínez, A., “Oxyfuel combustion in BFB. Experiences and simulations”. Presentación Oral. 63rd IEA-FBC Meeting, Ponferrada (España), 2011.
- H. Font, O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L., Bolea I., **Guedea, I.**, Moreno, N., Querol, X., Fernández, C., “Fate of Mercury and other trace elements in oxy coal combustion pilot plant”. Presentación Oral. World of Coal Ash Conference. Denver, CO (USA), 2011.

- I. Font O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L.M., Bolea, I., **Guedea I.**, Moreno, N., Querol, X., Fernandez-Pereira, C., Díez L.I., “Speciation and fate of mercury in oxy coal combustion”. Presentación Oral. International Conference on Coal Science and Technology, Oviedo (España), 2011.
- J. **Guedea, I.**, Bolea, I., Lupiáñez, C., Lara, Y., Lisbona, P., Martínez, A. Díez, L.I., Romeo, L.M. “Fluidized bed oxyfuel combustion activities in CIRCE”. Presentación Oral, 2nd International Workshop on Oxyfuel FBC Technology, Stuttgart (Alemania), 2012.
- K. Bolea, I., Lupiáñez, C., **Guedea, I.**, Romeo, L.M., Díez, L. I., “Direct Sulfation in Oxy-fuel fluidized bed boilers”. Presentación Oral, 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion. Nápoles (Italia), 2012.

Otras publicaciones:

- a. Captura y almacenamiento de CO₂, Romeo, L.M., Díez, L. I., Lisbona, P., Gonzalez, A., **Guedea, I.**, Lupiáñez, C., Martínez, A., Lara, Y., Bolea, I., Prensas Universitarias, 2010.
- b. **Guedea, I.**, Lupiáñez, C., Romeo, L.M., Exergetic comparison of different oxyfuel technologies, International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2 (2011), N3, pp. 35-47.
- c. Romeo, L.M., Lisbona, P., Lupiáñez, C., Gil, M., Gonzalez, A., **Guedea, I.**, Rezeau, A., Bolea, I., Bartolomé, C., Meza, J., Mazuque, G., Ramírez, J.A. Análisis de ciclos de cero emisiones. Energía. Revista de Ingeniería Energética y Medioambiental, n° 200 (2007), julio-agosto, pp. 66-75.

Capítulo 2

Fluidodinámica

En este capítulo se presenta una revisión de modelos fluidodinámicos para reactores de lecho fluido y se desarrolla un modelo matemático unidimensional con el objetivo de analizar las principales diferencias y similitudes al operar con aire o mezclas de O_2/CO_2 . Una vez validado el modelo, la herramienta matemática queda preparada para ser acoplada con los modelos del resto de fenómenos que tienen lugar en el reactor: la combustión y la transferencia de calor (Capítulos 3 y 4).

CAPÍTULO 2 FLUIDODINÁMICA	25
2.1 REVISIÓN DE MODELOS FLUIDODINÁMICOS	29
2.1.1 El fenómeno de la fluidización.....	29
2.1.2 Modelos.....	31
2.1.3 Parámetros fluidodinámicos característicos de las partículas	38
2.1.4 Parámetros fluidodinámicos característicos de las burbujas.....	43
2.1.5 Movimiento de los sólidos y los gases en el lecho	49
2.1.6 La zona “splash” y el “freeboard”	51
2.2 MODELO DE LA FLUIDODINÁMICA EN LA PLANTA DE ESTUDIO	54
2.3 EXPERIMENTACIÓN Y VALIDACIÓN.....	62
2.3.1 Pruebas en frío	63
2.3.2 Pruebas con combustión.....	70
2.3.3 Conclusiones	76

2.1 REVISIÓN DE MODELOS FLUIDODINÁMICOS

2.1.1 El fenómeno de la fluidización

La fluidización es el fenómeno por el cual un lecho de partículas sólidas queda suspendido en el seno de un gas o un líquido, adquiriendo un comportamiento semejante al de un fluido.

Un lecho fluido típico consiste en un conjunto de partículas contenidas en un depósito, generalmente con base circular o rectangular, que son mantenidas en movimiento por un fluido que asciende y confiere a la mezcla sólido/fluido las propiedades típicas de un fluido. El diseño de un reactor de lecho fluidizado y, el de cualquier sistema en el que intervenga más de una fase, se basa principalmente en el conocimiento del tipo y la calidad del contacto entre el sólido que lo forma y el agente fluidizante.

Las características del flujo que pasa a través de las partículas sólidas del lecho son determinantes para controlar el comportamiento del mismo y distinguir diferentes regímenes de funcionamiento (Figura 2.1). Los sistemas fluidizados por gas, en los que inicialmente el gas fluye entre las partículas sin alterar su posición, se conocen como lecho fijo. En el momento en el que la velocidad del agente fluidizante es suficientemente alta como para igualar el peso de las partículas, se dice que el lecho se encuentra en sus condiciones de mínima fluidización. Para velocidades superiores a la del estado de mínima fluidización se produce la coalescencia de burbujas de gas y el crecimiento de éstas a medida que ascienden por el lecho, consiguiendo, de esta manera, un lecho fluido burbujeante. Puede suceder que las burbujas lleguen a ser suficientemente grandes como para extenderse a lo ancho del depósito, generalmente en lechos de pequeño diámetro y elevada longitud. Se produce, entonces, lo que se conoce como fenómeno de “*slugging*”, caracterizado por la existencia de burbujas de diámetro próximo al del reactor, denominadas “*slugs*”, ver Figura 2.1. En la fluidización de partículas pequeñas si la velocidad del gas es suficientemente alta, se supera el límite de velocidad para el cual el peso junto con la fuerza de rozamiento de la partícula se igualan a la fuerza de arrastre del propio cuerpo, esta velocidad se denomina velocidad terminal de los sólidos. En este instante, el arrastre de partículas es apreciable, con lo que desaparece la superficie superior del lecho y, en lugar de burbujas, se observa un movimiento turbulento de grupos de sólidos y espacios de varios tamaños y formas. Este estado se denomina lecho fluidizado turbulento. Con un aumento en la velocidad del gas aún mayor, las partículas abandonan el lecho con el gas; en este caso se tiene un lecho fluidizado de fase dispersa con transporte neumático de partículas. En los lechos en los que se utilizan estos últimos regímenes,

donde las partículas son arrastradas, se emplean sistemas que devuelven dichas partículas al interior.

La Figura 2.1 muestra también la evolución de la pérdida de carga conforme va aumentando la cantidad de gas circulante por el reactor. Cuando el fluido atraviesa el lecho a baja velocidad, se tiene un lecho fijo, período en el que se observa una fuerte pendiente en la pérdida de carga conforme aumenta la velocidad. Cuando la fuerza de arrastre se iguala al peso de las partículas, comienza la fluidización y a partir de este momento la pérdida de carga se mantiene constante hasta que se inicia la elutriación.

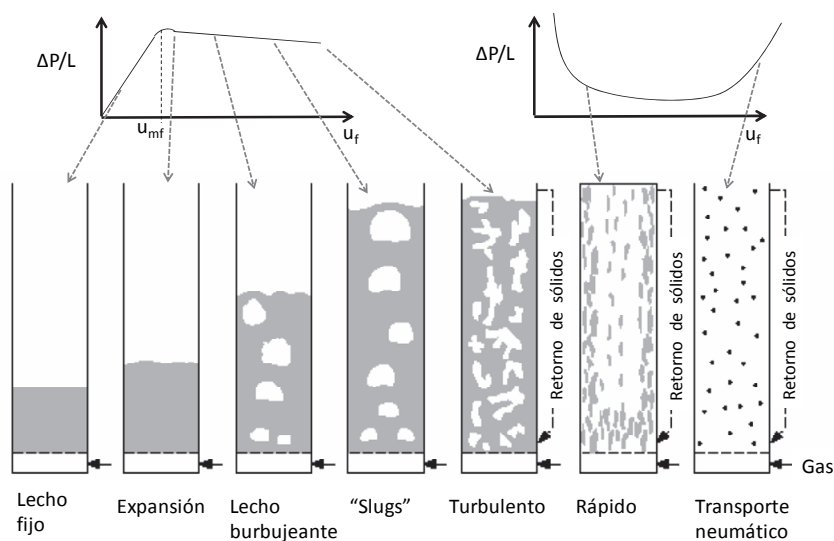


Figura 2. 1. Regímenes de fluidización, adaptada de [56].

Por encima de cierta cantidad de caudal de gas con la que ya se ha alcanzado el estado de mínima fluidización, empieza el burbujeo y dicho gas se divide en dos partes: una que atraviesa el lecho en forma de burbujas, y otra que lo hace a través de las partículas, expandiendo el lecho, y esta mezcla se conoce como la emulsión gas-sólido. La presencia de burbujas mejora la mezcla de los sólidos, por ello se promueve su existencia trabajando a velocidades por encima de la de mínima fluidización. Cuanto mayor sea la cantidad de gas superior a la necesaria para fluidizar, mayor número y tamaño alcanzan las burbujas. Este burbujeo facilita un buen mezclado y la consecución de valores de temperatura uniformes en todo el lecho, lo que confiere un gran control de la operación. De manera general se puede decir que, mientras el gas sube, los sólidos ascienden gracias a una zona de depresión de las burbujas que dejan conforme fluyen por el lecho, y descienden cuando se encuentran en la emulsión.

Experimentalmente se ha observado que junto a las burbujas existe una región alrededor con características fluidodinámicas diferentes al resto de la emulsión; esta región se denomina nube y asciende solidaria a la burbuja. La nube establece el límite

físico entre el gas que está circulando por el interior de la burbuja y el que circula por la propia nube, donde se crea una recirculación interna. Por último, se encuentra la estela, que forma parte de la nube, asciende solidaria a la burbuja y es el lugar por donde penetra el gas a la burbuja, ver Figura 2. 2. Por lo tanto, la burbuja está compuesta por la propia burbuja, la nube y la estela, y cada región se caracteriza por su propia fluidodinámica y experimenta intercambios de masa y calor a lo largo de todo el lecho.

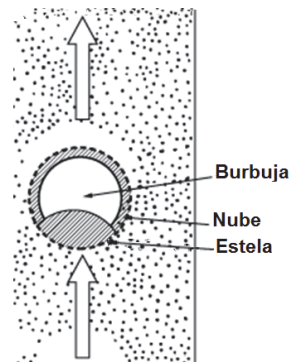


Figura 2. 2. Esquema de las distintas fases de una burbuja: burbuja, nube y estela, adaptada de [56].

2.1.2 Modelos

Un modelo matemático es imprescindible para poder explicar y generalizar los resultados, planificar nuevas pruebas, diseñar equipos y controlar los procesos. En el caso de los lechos fluidos, un modelo fluidodinámico apropiado debería incluir la descripción del origen, del crecimiento y de la ascensión de las burbujas, del movimiento de los sólidos y su mezclado, de la cantidad de gas que circula por las burbujas en la fase densa, del intercambio de masa entre las burbujas y la emulsión, de la explosión de las burbujas en la superficie del lecho, de la turbulencia en esa zona, etc. Modelar todos estos fenómenos tiene una elevada complejidad, por lo tanto, los modelos se construyen con una serie de suposiciones que simplifiquen el problema.

Son varios los modelos que se han desarrollado para explicar el movimiento del gas y los sólidos asociados al ascenso de burbujas en los lechos fluidizados. Una vez fluidizado, el sistema gas-sólido se caracteriza por diferentes regímenes de flujo que pueden depender del tamaño de partícula, de la densidad, de la velocidad de fluidización, del diámetro del lecho y del tipo de distribuidor. Aunque el proceso de fluidización actualmente es ampliamente utilizado en diversos procesos industriales y funciona de manera exitosa en la industria química, farmacéutica, energética y petroquímica, la comprensión teórica de los fenómenos internos aún sigue en desarrollo.

En un primer momento el modelado de lechos fluidos se basó en correlaciones totalmente empíricas sin tener en cuenta las dimensiones del sistema. Este tipo de correlaciones intentan explicar de manera sencilla un aspecto concreto de la fluidodinámica y su aplicación está limitada a unas condiciones específicas. Posteriormente, el modelo matemático incluyó correlaciones semiempíricas con un grado bajo de complejidad, que consideran las dimensiones, pero cuya aplicación está de nuevo restringida a unos parámetros de operación.

Conforme los medios computacionales lo han permitido el interés por la fluidización y su modelado ha ido creciendo, surgiendo de esta manera la aplicación de una potente herramienta para modelar los lechos fluidos, CFD (*Computational Fluid Dynamics*), que es una técnica derivada de la mecánica de fluidos que se basa en métodos numéricos y algoritmos para resolver y analizar problemas de fluidos. Resuelve ecuaciones diferenciales no lineales (Navier-Stokes) para geometrías predefinidas y unas condiciones de contorno determinadas. Ya están disponibles diferentes revisiones de estos modelos de lechos fluidos con CFD [57-58]. La gran ventaja de estos modelos es que permiten una descripción del campo de fluido y de las interacciones entre las fases muy detalladas y cercanas a la realidad. Sin embargo, las cinéticas de reacciones son muy simples en flujos reactivos y el modelado de la frontera entre la fase densa y la dispersa del lecho no está resuelta.

La siguiente Tabla 2.1 muestra la evolución de complejidad en el modelado de la fluidodinámica de los lechos fluidos.

Tabla 2. 1. Tipos de modelos de lechos fluidos según su complejidad.

Tipo de modelo	Complejidad
Correlaciones empíricas	Sencillo, sin tener en cuenta las dimensiones del sistema.
Correlaciones empíricas con dimensionalización	Sencillo, pero ya proporciona datos más reales del sistema, basado generalmente en hacer regresiones de datos obtenidos en una planta en concreto.
Estudio mecánico sencillo apoyado con correlaciones empíricas	Complejidad baja. Comprende un conjunto de ecuaciones más numerosas que el caso anterior.
Aproximación semiempírica donde se combinan las leyes de la mecánica con correlaciones empíricas	Complejidad moderada. Simula los principales aspectos, pero no intenta abarcar toda la realidad. Se aplican balances de fuerzas, masa y energía. Sirve para estudiar conversiones químicas en los reactores y poder simular en diferentes regímenes fluidodinámicos.
Modelo completo basado en las leyes de la física y balances locales	Elevada complejidad, se necesitan métodos numéricos, resolver sistemas usando elementos finitos o técnicas similares.

Otra clasificación que se establece en los modelos de lechos fluidos es el número de dimensiones a lo largo de las cuales las propiedades de la emulsión y las burbujas van ir cambiando: 1, 2 o 3 dimensiones. Cuando se desea obtener un modelado muy detallado, se recomienda usar modelos 3D, aunque el gasto computacional es elevado. Si se opta por un modelo 1D, los cálculos se simplifican, pero no así las aproximaciones que hay que suponer para establecer las condiciones de contorno y obtener resultados fiables considerando tan solo una dimensión. En diversas ocasiones los investigadores han optado primero por el desarrollo de un modelo 1D y posteriormente lo han mejorado incrementando el número de dimensiones. La Tabla 2. 2 presenta las elecciones de algunos autores.

Tabla 2. 2. Número de dimensiones consideradas por otros investigadores en el modelado de lecho fluidos.

Autor	Referencia	Reactor	Dimensiones	Fases
Wen et al., 1980	[59]	LFB	1D	2 fases
Adánez et al., 1995	[60]	LFC	1D	2 fases
Srinivasan et al., 1997	[61]	LFB	1D	3 fases
Marmo et al., 1999	[62]	LFB	1D	2 fases
Chang et al., 2005	[63]	LFB	1D	2 fases
Pallarès et al., 2006, 2011	[64] [53]	LFC	1,5D 3D	2 fases
Constantineau et al., 2007	[65]	LFB	1D	2 fases
Fabrizio et al., 2007	[66]	LFB		2 fases
Yang et al., 2008	[67]	LFB	1D	2 fases
Gungor et al., 2008, 2009	[68] [69]	LFC	1D 2D	2 fases
Wischniewski et al., 2010	[70]	LFC	3D	2 fases
Gómez-Barea et al., 2010	[71]	LFB	1D 2D	2 fases

El primer modelo fiable, de gran utilidad y reconocida potencia para el análisis del movimiento de las burbujas en su ascenso por el lecho y de los perfiles de presión a su alrededor, es el modelo empírico de Davidson [72]. A pesar de su sencillez y de su fácil aplicación, se han sucedido diferentes análisis y correlaciones del mismo y permite un conocimiento avanzado del funcionamiento de los lechos fluidos burbujeantes. El modelo de Davidson se apoya en los siguientes postulados:

- Una burbuja de gas no contiene sólidos y posee forma esférica en tres dimensiones y cilíndrica en dos. Por lo tanto, la totalidad de los sólidos del lecho se encuentran en la fase de emulsión y el gas que pasa por ella, lo hace a la velocidad de mínima fluidización.

- Cuando la burbuja asciende, las partículas se desplazan hacia los lados como un fluido incompresible, no viscoso y de densidad igual a la densidad del sólido por la fracción restante a la porosidad de mínima fluidización.
- La velocidad relativa entre el gas y el sólido debe satisfacer la ley de Darcy, es decir, el gas circula por la emulsión como un fluido incompresible viscoso.

Además, establece las siguientes condiciones de contorno:

- La presión en el interior de la burbuja es constante.
- Lejos de la burbuja el gradiente de presión está determinado por la concentración de sólidos presente en la zona analizada.

Los postulados enunciados y las condiciones de contorno impuestas son suficientes para describir el flujo de sólidos y gas en el interior del lecho. El modelo también realiza una distinción entre burbujas lentas y rápidas dependiendo de la relación que se establezca entre la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) y la velocidad de ascenso de la burbuja (u_b). Cuando esta relación es mayor que uno, las burbujas son lentas. Si son muy lentas ($u_{mf}/u_b > 1,6$) las burbujas actúan como un camino preferencial por donde circula el gas desde el distribuidor hasta la zona libre de partículas.

En contraste, si el ratio u_{mf}/u_b es menor que 0,6, estas burbujas se caracterizan por presentar esa nube alrededor de las burbujas que no llega a penetrar en la corriente principal de gas que lleva la burbuja. Estas burbujas son rápidas y tienen lugar cuando los sólidos son pequeños o las burbujas muy grandes. En la mayoría de las aplicaciones se opera con burbujas rápidas, ver Figura 2.3.

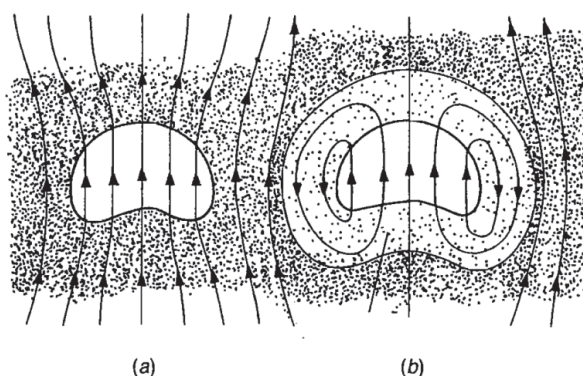


Figura 2. 3. Burbuja lenta (a); burbuja rápida (b) [73].

Más tarde, fueron Toomey y Jonstone [74], los que propusieron el lecho como un elemento global con la teoría de las dos fases y establecieron que todo el gas por

encima del estado de mínima fluidización circulaba en forma de burbujas, claramente, sobrestimando el tamaño de las burbujas. Es ésta una decisión crucial al considerar qué cantidad de gas fluye por la emulsión y la burbuja. La velocidad del gas en cada fase determina cómo van a tener lugar las reacciones químicas en el interior del reactor y fija dónde se encuentran las especies gaseosas disponibles para las mismas. Algunos autores consideran que la emulsión se encuentra en estado de mínima fluidización [75], otros afirman que la velocidad del gas de la emulsión es cero, considerándola despreciable frente a la cantidad de gas que fluye en las burbujas [76]. Sin embargo, los estudios más recientes han demostrado que la cantidad de gas que circula por la emulsión es mayor de la que se considera en el estado de mínima fluidización [77]. En el siguiente apartado titulado *2.1.4 Parámetros fluidodinámicos de la burbuja* se presentan las diferentes opciones de cómo modelar esta suposición, y que necesariamente establece el gas circulante por cada fase.

Tras la presentación del modelo de Davidson, conocido también como el modelo de dos fases (burbuja-emulsión), diferentes autores se han centrado en analizar la presión alrededor de la burbuja para poder modelar correctamente su velocidad, su geometría y su coalescencia [78]. Croxford et al. [79] comprobaron que, en un lecho fluido, la presión podía considerarse como la suma hidrostática de la contribución de cada una de las burbujas, confirmando que el modelo de Davidson, en ese caso, podía aplicarse para reproducir un sistema de burbujas múltiple. No obstante, el modelo de Davidson no considera la coalescencia de las burbujas, ni su formación ni la estela tras ellas, cuya depresión facilita la entrada de los gases en burbuja. A pesar de las mejoras que se plantearon, detallando más las distintas zonas de presión que se diferenciaban en la burbuja [56], un estudio comparativo de los diversos modelos que incorporaban mejoras al modelo de dos fases, concluyó que el modelo de Davidson predecía correctamente la distribución de presiones en el interior del lecho y, por tanto, la presencia de las burbujas, aunque su aplicación estaba limitada a lechos de diámetro pequeño (inferior a 0,3 m).

A partir de este momento todos los modelos se desarrollaron basándose en burbujas circulares (o esféricas) según el modelo de Davidson aunque, experimentalmente, las observaciones vislumbraban que la estela modificaba la geometría de estas burbujas [80]. Fueron Grace y Harrison [81] los que demostraron que, dependiendo de la cantidad de gas que fluidiza el lecho, la forma de esa estela cambiaba. Desde una burbuja más elíptica, cuando el exceso del gas que fluía por ellas era el doble que el gas de mínima fluidización, hasta una circular cuando ese exceso de gas era cuatro veces el requerido para la mínima fluidización. El mismo resultado fue obtenido posteriormente por Davidson y Harrison [72] considerando la presencia de burbujas elípticas en el modelo original de Davidson. Rowe y Partridge [82], gracias a la

observación exhaustiva con rayos X, determinaron que esta estela se correspondía con una fracción del volumen de la burbuja de entre 20 % y 60 %. Su valor más bajo se apreciaba con lechos de partículas irregulares y de gran tamaño.

Aunque la mayoría de los modelos y estudios planteados giran en torno a estas dos fases de Davidson, emulsión y burbujas, está aceptado que hay dos zonas, una que rodea a la burbuja, la nube, y otra, la estela, que pueden modelarse de manera independiente o como parte de la emulsión. Entre los modelos de tres fases, destaca la detallada descripción propuesta por Kunii y Levenspiel [56], en el que se establece una nube que asciende solidaria a las burbujas, cuya concentración de sólidos es menor a la de la emulsión. Por lo tanto, los sólidos se localizan en la emulsión, en la estela y en la nube. Los patrones que plantean son que si la emulsión asciende más velozmente que las burbujas, el gas penetra en las burbujas por su parte inferior y la abandona por su puerta superior, este movimiento del gas generaba un anillo en el interior de la burbuja por donde circulan los gases (ver Figura 2.3). Por el contrario, si las burbujas se mueven más deprisa que la emulsión, el gas que sale por la parte superior de las burbujas se recircula por el exterior y vuelve a entrar por la parte inferior, en este momento aparece la nube alrededor de las burbujas. Por primera vez, se muestra que los sólidos son arrastrados detrás de la burbuja y descienden por la emulsión.

De forma general, los modelos de dos fases consideran que la nube se integra en la emulsión y los de tres fases consideran burbuja, nube y emulsión como entidades independientes, que intercambian calor y masa entre sí por medio de las interfases que las separan. Ha habido controversias en la literatura debido a la inclusión de esta tercera fase. Generalmente, se asume como una buena aproximación el modelo de dos fases (ver Tabla 2. 2), debido a que, añadir la tercera fase, complica los cálculos considerablemente sin apenas aportar mejores resultados en la exactitud del modelo fluidodinámico, pero algunos autores afirman que sin la inclusión de esta tercera fase no se pueden obtener resultados fiables de los procesos químicos que están teniendo lugar [61], ya que aunque en esta nube se tienen solo un 0,1 % o menos de los sólidos del lecho, puede afectar considerablemente cuando las cinéticas son rápidas y adaptarse mejor cuando tienen lugar las reacciones heterogéneas entre sólidos y gases del lecho.

Todos estos estudios expuestos han sentado las bases para el desarrollo de modelos empíricos o semiempíricos. Muchos grupos de investigación [60, 64, 70, 83] han optado por este tipo de modelos para la fluidodinámica debido a la complejidad que tiene la integración con la combustión en modelos más avanzados, ya que a pesar de que los modelos CFD sean muy detallados, no han conseguido resolver

adecuadamente la interacción de la combustión de los volátiles y el “*char*” con la fluidodinámica y la transferencia de calor.

No obstante, la fluidodinámica computacional es una poderosa herramienta para investigar la compleja fluidodinámica de los lechos. Existen ya códigos comerciales para simular los lechos, lo más conocidos son Fluent, CFX, PGC-3, MFX [84]. Dentro de los modelos de CFD para simular el comportamiento de los reactores de lecho fluidos se han establecido varias aproximaciones -flujo homogéneo, Lagrangiana, Euleriana- o combinaciones de ellas.

La primera, de flujos homogéneos, es la más sencilla. Supone una única velocidad para ambas fases y, establece las ecuaciones mixtas de momento y continuidad. Describe adecuadamente los efectos de turbulencia y el mezclado en gases con bajas concentraciones de sólidos. Por el contrario, en la aproximación Lagrangiana, se estudia el movimiento de cada partícula de manera individual en base a la ecuación de Newton. Es satisfactorio para sistemas dispersos y densos, solo si se consideran las colisiones y la energía intercambiada por las partículas. En los años recientes, uno de los modelos de trayectoria ha ido tomando fuerza, se conoce como Modelado de Elementos Discretos (DEM) [85]. Es un modelo que puede calcular la velocidad de la partícula y la correspondiente trayectoria de la misma para examinar las interacciones, tales como las colisiones entre ellas. El inconveniente es que el número de partículas está limitado debido a que el incremento del coste computacional y los tiempos de simulación dejan de ser razonables.

El modelo Euleriano-Euleriano, con las fases sólidas y fluidas tratadas como fases continuas e interpenetrantes, es el método más utilizado para estos reactores. En las ecuaciones de movimiento se considera el volumen modelado mayor que el diámetro de las partículas que forman el lecho, se resuelven las interacciones de continuidad, momento y energía de forma acoplada. Es la más adecuada para suspensiones densas, aunque su coste computacional es elevado y la suposición de que las partículas de combustibles son un fluido no permite modelarlas adecuadamente.

Se están desarrollando también modelos mixtos, simulando el inerte como una fase Euleriana, y el combustible con la aproximación Lagrangiana, permitiendo modelar sus peculiaridades durante su combustión. Se puede concluir que los diferentes estudios de la fluidodinámica en sistemas multifase han abierto nuevas puertas para continuar las investigaciones en este campo de gran actividad intelectual a nivel mundial. Lógicamente, siempre conviene un modelo preciso para la descripción de la realidad, pero es necesario un compromiso entre la precisión de la descripción y el esfuerzo requerido en el planteamiento y análisis. No obstante, los modelos CFD

pueden esclarecer aspectos para las suposiciones que tienen que asumir los modelos semiempíricos, especialmente respecto a las condiciones de contorno o dónde tienen lugar las reacciones químicas. En la actualidad, existen diversos grupos de investigación trabajando en simulaciones de lechos fluidos con CFD, ver Tabla 2. 3.

Tabla 2. 3. Grupos de investigación que simulan lechos fluidos en CFD.

Autor	Referencia	Reactor	Modelo
Huilin et al., 2003	[86]	LFB	1D
Zhou et al., 2003	[87]	LFB	2D
Grace et al., 2004	[88]	LFB	2D
Chiesa et al., 2005	[89]	LFB	1D
Hua et al., 2005	[90]	LFC	3D
Myöhänen et al., 2006	[91]	LFC	1D y 3D
Werther et al., 2009	[92]	LFC	3D
Zhang et al., 2010	[93]	LFC	3D
Wang et al., 2010	[93]	LFC	3D
Gidaspow et al., 2011	[94]	LFB	2D y 3D

2.1.3 Parámetros fluidodinámicos característicos de las partículas

Independientemente del modelo que se seleccione se precisa definir una serie de parámetros fluidodinámicos característicos del lecho, que vienen determinados por las partículas que lo forman y las condiciones de operación. Por tanto, es necesario el conocimiento del tamaño, la forma y la densidad de las partículas que forman el lecho y su velocidad de mínima fluidización.

En primer lugar, la velocidad de mínima fluidización, u_{mf} , determina la cantidad de gas que pasa a formar parte de las burbujas y el paso del estado de lecho fijo a lecho fluidizado. Experimentalmente, se ha comprobado que esta velocidad es dependiente del tamaño y densidad de las partículas del lecho, de las propiedades del gas fluidizante y de las condiciones de presión y temperatura en las que se lleva a cabo el proceso.

En el momento de la fluidización, cuando la pérdida de presión se hace independiente de la velocidad de paso, transición entre lecho fijo y lecho fluido (ver Figura 2.1), se compensa el empuje y la fuerza gravitatoria. En ese punto, se puede obtener una expresión para el cálculo de la velocidad de mínima fluidización, igualando la expresión de pérdida de carga en el lecho fijo, particularizada para las condiciones de mínima fluidización, con la expresión de pérdida de carga en el lecho fluidizado. Así, se obtiene una conocida ecuación para el cálculo de la velocidad de mínima fluidización, la ecuación empírica de Ergun [95], Ec. 2.1, basada en las propiedades de las partículas (diámetro, densidad) y el gas que fluidiza (viscosidad, densidad):

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}\Phi} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi^2} \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} = \frac{d_p \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad 2.1$$

A pesar de ser una ecuación que se obtuvo en los años 50 sigue siendo muy usada, especialmente para lechos a presión atmosférica [67, 86], su error oscila entre un 10 % y un 15 % si la porosidad de mínima fluidización está bien calculada. Posteriormente, se han desarrollado otras ecuaciones que sirven para lechos tanto atmosféricos como presurizados, como la de Wen y Yu [96], Ec. 2.2, cuyo uso está muy extendido, especialmente cuando se desconoce la esfericidad de las partículas que se van a fluidizar o la porosidad del lecho de mínima fluidización [64, 97]. Wen y Yu detectaron que los valores de C_1 y C_2 (Ecs. 2.3 y 2.4) cambiaban muy poco conforme el número Reynolds (Ec. 2.6) variaba entre 0,001 y 4000, consiguiendo resultados de las predicciones de la velocidad de mínima fluidización con una desviación estándar del 34 % otorgando unos valores constantes a estas variables, ver Tabla 2.4.

$$\text{Re}_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 Ar} - C_1 \quad 2.2$$

$$C_1 = 1,75 / (\varepsilon_{mf}^3 \Phi) \quad 2.3$$

$$C_2 = 150(1 - \varepsilon_{mf}) / (\varepsilon_{mf}^3 \Phi^2) \quad 2.4$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) \rho_g}{\mu_g^2} \quad 2.5$$

$$\text{Re}_{mf} = \frac{\rho_g u_{mf} d_p}{\mu_g} \quad 2.6$$

Otros autores han aplicado la misma estrategia que Wen y Yu y se basan en aproximaciones experimentales para determinar estos factores. En la siguiente Tabla 2.4 se muestran los valores más extendidos de estos parámetros.

Tabla 2. 4. Constantes empíricas para el cálculo de la velocidad de mínima fluidización, adaptada de [98].

Autores	Año	Datos	C ₁	C ₂
Wen y Yu	1966	284 datos de bibliografía	33,7	0,0408
Richardson	1971	-	25,7	0,0365
Saxena y Voge	1977	Datos experimentales a alta presión y temperatura	25,3	0,0571
Babu et al.	1978	Datos experimentales	25,3	0,0651
Grace	1982	-	27,2	0,0408
Chitester	1984	Datos experimentales a alta presión hasta 64 bar	28,7	0,0494

Algunos autores como Huilín et al. [86] usan ambas ecuaciones, la de Ergun [95] para fracciones de peso con un diámetro superior a 0,2 mm y la de Wen y Yu para tamaños inferiores. Leboreiro et al. [99] establece el límite entre el uso de ambas ecuaciones en 0,3 mm.

La caracterización de las partículas que van a formar parte del lecho es, como se ha expuesto, fundamental. Para llevar a cabo esta caracterización hay que definir algunos términos como la densidad de partícula, ρ_p , que es la relación entre la masa de una partícula, m_p , y su volumen hidrodinámico, V_h , ver Ec. 2.7. El volumen hidrodinámico es el volumen visto por el fluido en su interacción con la partícula e incluye el volumen de todos los poros que ésta pueda tener.

$$\rho_p = m_p / V_h \quad 2.7$$

Por otro lado, cuando se habla de lechos fluidos hay otra densidad que permite caracterizar el lecho fluido de partículas. Ésta es la densidad aparente del propio lecho, ρ_b , que se define como el cociente entre la masa de todas las partículas que forman el lecho, m_b , y el volumen que ocupan incluyendo los espacios vacíos entre ellas, denominado volumen total, V_t .

$$\rho_b = m_b / V_t \quad 2.8$$

A partir de la diferencia entre ambas densidades, la de partícula y la del lecho, se puede conseguir la fracción de vacío del lecho, ε , que representa la relación entre el volumen de espacios que separa las partículas del lecho y el volumen total, Ec. 2.9, pudiendo establecer la dependencia entre las densidades del lecho y la partícula, Ec. 2.10.

$$\varepsilon = 1 - \sum V_h / V_t \quad 2.9$$

$$\rho_b = (1 - \varepsilon) \rho_p \quad 2.10$$

En el caso particular de que la velocidad de los gases circulantes coincida con la velocidad de mínima fluidización, la porosidad se denomina porosidad de mínima fluidización, ε_{mf} y es la que Davidson considera que tiene la emulsión en los lechos fluidos.

La fracción de vacío del lecho sin fluidizar, y por tanto el posterior comportamiento del lecho, viene fijada por la esfericidad de sus partículas y su diámetro. Partículas más esféricas y pequeñas permiten un empaquetamiento inicial mayor. El término empleado generalmente para definir el tamaño de las partículas es el diámetro de partícula, d_p . En caso de no considerarlas como esferas perfectas, se incluye el término de esfericidad. La esfericidad, ϕ , representa la relación de la superficie de una esfera entre la superficie de una partícula no esférica, ambas con el mismo volumen. Su valor toma valores entre 0 y 1. Si la partícula es esférica se emplea su diámetro. Para partículas no esféricas, el tamaño viene expresado por la Ec. 2.11.

$$d_p = \phi \cdot d_{esf} \quad 2.11$$

Las partículas más esféricas y de menor tamaño presentan una fracción de huecos menor en los lechos, es decir, su porosidad inicial es menor y esta aumenta conforme la esfericidad se aleja del valor de 1. Por tanto, las propiedades físicas del material que forma el lecho son determinantes para saber el tipo de fluidización que se va a tener. Geldart [100] clasifica las partículas en cuatro grupos distintos, atendiendo a sus propiedades de fluidización en condiciones ambiente. La clasificación de Geldart es la referencia que, actualmente, más se utiliza en todos los campos de la tecnología de partículas. En su clasificación, se necesita conocer el diámetro de la partícula y su densidad, ver Figura 2. 4.

Las partículas que al ser fluidizadas por aire en condiciones ambiente muestran un estado de fluidización no burbujeante a la velocidad de mínima fluidización, seguido de un estado burbujeante a medida que la velocidad de fluidización aumenta, se clasifican dentro del Grupo A. Las partículas que bajo estas mismas condiciones muestran únicamente fluidización burbujeante forman el Grupo B. El Grupo C lo constituyen partículas muy finas y cohesivas, que son incapaces de fluidizar en sentido estricto. Finalmente, en el Grupo D se incluyen aquellas partículas de gran tamaño que se caracterizan por formar lechos donde no hay una fluidización uniforme.

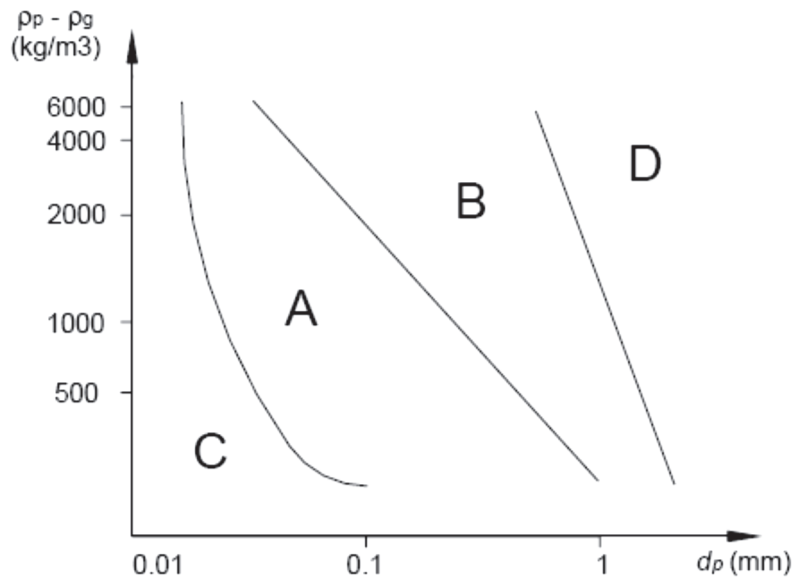


Figura 2. 4. Clasificación de las partículas por peso y tamaño según Geldart [56].

En la siguiente Tabla 2. 5 se resume la clasificación de Geldart, de acuerdo con diversas características de las partículas y otros aspectos relativos a su fluidización.

Tabla 2. 5. Características de la fluidización según Geldart.

	Grupo A	Grupo B	Grupo C	Grupo D
Características principales de las partículas	Ideales para fluidización Muestran un rango de no burbujeo	Comienza su burbujeo cuando se alcanza la velocidad de mínima fluidización	Cohesivas, dificultad para fluidizar	Tamaño elevado
Expansión del lecho	Alta	Moderada	Baja por aparición de canales	Baja
Propiedades de burbujas	Formación y coalescencia de burbujas hasta tamaño máximo	Crecimiento de burbujas sin tamaño límite	No hay burbujas, sólo pequeños canales	Crecimiento de burbujas sin tamaño límite
Mezcla de partículas	Alta	Moderada	Muy baja	Baja
Mezcla de gas	Alta	Moderada	Muy baja	Baja
Aparición de canales preferenciales	No	Sólo en lechos poco profundos	No	Sí

Esta clasificación de Geldart fue obtenida en condiciones ambiente y para velocidades de fluidización inferiores a diez veces la velocidad de mínima fluidización. Grace [101] fue quien extendió este esquema a un rango de temperaturas y presiones más amplio

(Figura 2.5) incorporando el régimen de fluidización y cómo evoluciona el lecho cuando la velocidad es alta.

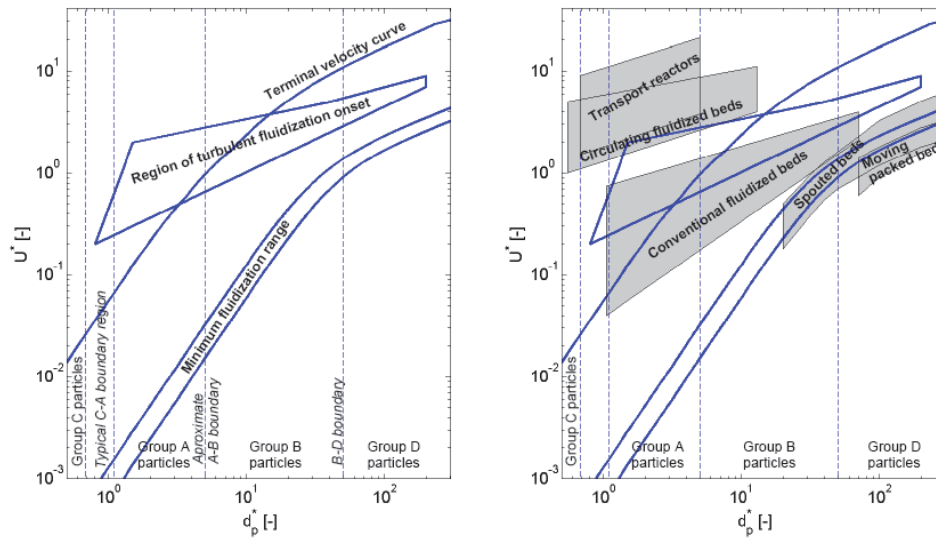


Figura 2. 5. Clasificación de los regímenes de fluidización presentada por Grace [101].

Este diagrama de la Figura 2.5 que presenta los regímenes de funcionamiento, se representa frente a variables adimensionales, el diámetro (Ec.2.12) y la velocidad (Ec.2.13):

$$d_p^* = Ar^{1/3} = d_p \left(\frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right)^{1/3} \quad 2.12$$

$$u^* = u \left(\frac{\rho_g^2}{\mu_g g (\rho_p - \rho_g)} \right)^{1/3} \quad 2.13$$

De acuerdo con la clasificación expuesta, y el material del lecho seleccionado en esta tesis, (arena o caliza, ver Anexo 2.2), el régimen de fluidización es burbujeante con partículas de tipo B. Por ello, se hace a continuación especial hincapié en la fluidización de los lechos fluidos burbujeantes y, más concretamente, en los parámetros necesarios para definir las burbujas y su influencia en el interior del lecho.

2.1.4 Parámetros fluidodinámicos característicos de las burbujas

En los lechos burbujeantes con partículas de tipo B, en el momento que se alcanza la velocidad de mínima fluidización comienzan a aparecer burbujas. La transferencia de masa en el interior del reactor y, por tanto, la conversión y la evolución de las

reacciones químicas que tienen lugar en su interior, vienen determinadas por la presencia de burbujas en el lecho. Las burbujas se caracterizan por su velocidad de ascenso, su tamaño y su cantidad, es decir, la fracción del lecho que es ocupada por burbujas.

Todos los modelos de lechos fluidos se encuentran con que la dimensión de la burbuja es un valor decisivo. Por ello, de la misma manera que se han definido una serie de parámetros para las partículas de los lechos fluidos, resulta clave cuantificar determinadas propiedades de las burbujas circulantes. Al igual que en un líquido, la velocidad de ascenso de una burbuja grande y esférica en un lecho se puede describir mediante la expresión de Davis y Taylor [102]:

$$u_{br} = 2/3(g \cdot r_b)^{0,5} \quad 2.14$$

Donde r_b es el radio de curvatura de la burbuja. Concretar el radio de curvatura no siempre es sencillo, debido a que no es constante en la burbuja. Davidson midió experimentalmente esta velocidad obteniendo muchos valores de esa curvatura, pero fueron por Clift y Grace [103] los que usaron dichos valores para ofrecer la siguiente expresión Ec. 2.15:

$$u_{br} = 0,711(g \cdot d_b)^{0,5} \quad 2.15$$

Donde d_b es el diámetro de una burbuja esférica que tiene el mismo volumen que la burbuja estudiada. En esta ecuación no se tienen en cuenta los efectos de la pared, y la simplificación supone un solo diámetro para todas las burbujas del interior del lecho. Aunque el modelo de Davidson ajusta correctamente las caídas de presión en un lecho y esta aproximación de un tamaño de burbuja constante se realiza en muchos modelos, los esfuerzos posteriores para explicar el crecimiento de estas burbujas, tanto haciendo referencia a su geometría como en la velocidad de ascenso de las burbujas, mejoran notablemente este cálculo inicial de la velocidad de las burbujas.

La correlación más usada en la literatura [67, 104-105], basada en el modelo de Davidson y desarrollada por Kunii y Levenspiel [76], respecto a la velocidad de ascenso de las burbujas en su conjunto, y no de una burbuja aislada como en la ecuación anterior, es:

$$u_{br} = u - u_{mf} + 0,711(g \cdot d_b)^{0,5} \quad 2.16$$

Donde u_b es la velocidad de la burbuja; u la velocidad del gas y u_{mf} la velocidad de mínima fluidización. La diferencia entre ambas velocidades indica que el medio se asume continuo.

Sin embargo, en la práctica el diámetro de la burbuja está influenciado también por el diámetro del reactor y la ecuación anterior se aleja de la realidad. Posteriores ecuaciones experimentales han contemplado algunas desviaciones que se ajustan en un mayor grado a la velocidad de las burbujas, especialmente en el caso de diámetros de reactor pequeños (inferiores a 1 m), incluyendo factores de corrección a los sumandos de la Ec. 2.16. La siguiente Tabla 2. 6. muestra las correlaciones experimentales adoptadas por diversos autores.

Tabla 2. 6. Correlaciones para el cálculo de la velocidad de la burbuja en reactores con un diámetro inferior a 1 m.

Autores	Referencia	Tipo de partícula	Correlación
Asegehegn et al.	[106]	B y D	$u_b = 0,91(u - u_{mf})^{1,25} + (1 - u_{mf})^2 (gd_b)^{3/4}$
Werther et al.	[105]	B	$u_b = 1,6(u - u_{mf}) + 1,13d_b^{0,5}d_R^{1,35} + u_{br}$
		A	$u_b = 1,55(u - u_{mf}) + 14,1(d_b + 0,005)d_R^{0,32} + u_{br}$
Kunii et al.	[107]	B	$u_b = 0,0032(u - u_{mf}) + 11,3d_b^{0,5}d_R^{,35} + u_{br}$
		A y D	$u_b = 0,34(u - u_{mf}) + 14,1(d_b + 0,5)d_R^{0,33} + u_{br}$

Mientras las burbujas ascienden por el lecho, su tamaño y, por tanto su velocidad, se incrementan. Por ello, no sólo es necesario definir la velocidad, sino también su evolución. Las propiedades de las burbujas dependen directamente de la geometría del reactor, la cantidad del gas circulante y del diseño del distribuidor (número de orificios y grosor del mismo en el caso de platos perforados, o de las dimensiones características de las campanas “*nyeres*”). Como se ha visto, la velocidad de la burbuja está determinada por el tamaño de la misma. Diversas correlaciones han sido desarrolladas y aquí se van a exponer las cinco más destacadas: Geldart [100], Darton et al. [108], Rowe [109], Werther et al. [105] y Mori y Wen [110].

Geldart [100] muestra una relación lineal entre el diámetro y la velocidad y la altura, para partículas B y D, donde el tamaño de burbuja inicial, d_{bo} , se define en función del distribuidor que se dispone.

$$d_b = 2,05(u - u_{mf})^{0,94} z + d_{b0} \quad 2.17$$

Darton et al. [108] basa su estimación en la velocidad del gas, la velocidad de mínima fluidización, la superficie libre del distribuidor y la distancia al mismo. Es obtenida tras varios experimentos con diferentes materiales con una velocidad de fluidización entre 0,05 m/s y 2 m/s.

$$d_b = 0,54(u - u_{mf})^{0,4} (z + 4\sqrt{A_R})^{0,8} g^{-0,2} \quad 2.18$$

Esta ecuación, se aplica tanto para la fase densa de lechos circulantes [64] como para lechos burbujeantes [111].

Otro ejemplo de estas correlaciones es la propuesta por Rowe [109] en la que se incluye la propia velocidad de la burbuja en su definición, la altura a la que se encuentran las burbujas, z , y la altura inicial, es decir, la altura a la que se forma la burbuja por encima del distribuidor, z_0 . Fue obtenida para un amplio rango de densidades de materiales, desde 0,6 g/cm³ hasta 2,5 g/cm³ y velocidades de fluidización superiores a la de mínima fluidización, entre 0,03 m/s y 0,5 m/s.

$$d_b = 0,16(u_b - u_{mf})^{0,55} (z + z_0)^{0,75} \quad 2.19$$

Y Werther et al. [105] plantea de nuevo una ecuación para reactores de diámetro superior a 0,2 m calculada para arena como material, un amplio rango de velocidades y un diámetro de partícula cercano a 350 μ m.

$$d_b = 0,853 \cdot \sqrt[3]{1 + 0,272(u - u_{mf})} \cdot (1 + 0,0684z)^{1,21} \quad 2.20$$

Sin embargo, una de las más extendidas para el diámetro de burbuja es la Ec. 2.21 de Mori y Wen [110], en la que intervienen la velocidad del gas, la velocidad de mínima fluidización y las dimensiones del reactor. Ha sido testada para diferentes materiales tipo B y D según la clasificación de Geldart, diámetros de reactor inferiores a 1,3 m y diferencias de velocidad entre la de fluidización y la de mínima fluidización ($u - u_{mf}$) menores a 0,48 m/s con velocidades máximas de hasta 3 m/s:

$$\frac{d_{bm} - d_b}{d_{bm} - d_{b0}} = e^{(-0,3 \frac{z}{d_R})} \quad 2.21$$

Donde d_{bm} representa el diámetro de burbuja máximo que se puede alcanzar en el interior del lecho; y d_{b0} el diámetro de burbuja inicial tras el distribuidor, definidos por las Ecs. 2.22 y 2.23 respectivamente.

$$d_{b0} = \frac{1,38}{g^{0,2}} (A / N_{or} (u - u_{mf}))^{0,4} \quad 2.22$$

$$d_{bm} = 1,64 (A (u - u_{mf}))^{0,4} \quad 2.23$$

Una vez que las características de las burbujas presentes en lecho están definidas, queda por determinar qué fracción del lecho está ocupada por ellas. Diversos autores [56, 62, 67] coinciden en definir la fracción de burbujas en función de su velocidad de ascenso: lenta, intermedia o rápida, clasificación hecha por Davidson y ampliada y extendida por Kunii y Levenspiel (modelo de tres fases) [56], en la que se asume que la emulsión se encuentra en estado de mínima fluidización.

- Burbujas lentas:

$$f_b = \frac{u - u_{mf}}{u_b + 2u_{mf}} \quad 2.24$$

- Burbujas intermedias:

$$f_b = \frac{u - u_{mf}}{u_b + u_{mf}} \quad \text{ó} \quad f_b = \frac{u - u_{mf}}{u_b} \quad 2.25$$

- Burbujas rápidas:

$$f_b = \frac{u - u_{mf}}{u_b - u_{mf}} \quad 2.26$$

Sin embargo, el gas ascendente por encima de la velocidad de mínima fluidización representa un flujo de burbujas aparente que, según diversas investigaciones [112-114], está sobrestimado en los modelos que lo consideran, como en el caso del modelo de dos fases (emulsión-burbuja), siendo necesaria una corrección de ese gas, Y en la Ec 2.27, que pasa por las burbujas:

$$\dot{V}_b / A_R = Y(u - u_{mf}) \quad 2.27$$

Una extensa colección de fórmulas se puede encontrar en la bibliografía para definir el factor Y : $Y=0,6-0,8$ para partículas del tipo B [112]; $Y=0,3$ [80]; $Y = 1 - 0,7 \times \exp(-0,3z)$, donde z es la altura a la que se encuentra el gas de la burbuja respecto al distribuidor [114]. Johnsson et al. [115] desarrollaron una correlación empírica para la fracción de burbujas para partículas de los grupos B y D, apoyada en el modelo de dos fases, en base una gran cantidad de experimentos para diversos tamaños, a distintas temperaturas y con arena como material inerte:

$$f_b = \frac{1}{1 + 1,3/f_2(u - u_{mf})^{-0,8}} \quad 2.28$$

$$f_2 = (0,26 + 0,7e^{-3,3d_p})(0,15 + (u - u_{mf}))^{-0,33} \quad 2.29$$

Una vez estudiada la fracción de burbujas, la porosidad en el lecho para un modelo de dos fases se puede definir como:

$$\varepsilon = f_b + (1 - f_b)\varepsilon_{mf} \quad 2.30$$

Definición que, si se tiene en cuenta el crecimiento de la burbuja en el interior del lecho, va cambiando con la altura y , por tanto, hace cambiar la caída de presión del lecho con ella.

Por último, la forma de la burbuja viene influenciada por la presencia de la estela, f_w . La burbuja en su ascenso genera una zona de depresión tras de sí que es invadida por los sólidos, esta región se denomina estela. La estela es la causa de que la burbuja pierda su esfericidad, cuanto mayor es, menos esférica es la burbuja. Rowe et al. [82] estudiaron que su valor, dependía del tamaño y la esfericidad de las partículas que componen el lecho y que estaba comprendido entre un 20 % y un 60 % del tamaño de la burbuja. Algunos autores transforman este porcentaje en un ángulo, θ_w , el cual representa la región de la esfera ocupada por la estela en la burbuja. Una ecuación muy extendida de este último caso es la Clift et al. [116], Ec 2.31.

$$\theta_w = 50 + 190\exp(-0,62\text{Re}_b^{0,4}) \quad 2.31$$

$$\text{Re}_b = \left(\frac{4}{2 - 3\cos\theta_w + \cos^3\theta_w} \right)^{2/3} \quad (5 < \text{Re}_b < 100) \quad 2.32$$

2.1.5 Movimiento de los sólidos y los gases en el lecho

El fenómeno del mezclado de partículas provocado por las burbujas da lugar a un lecho homogéneo con altos coeficientes de transferencia de calor y combustión uniforme, lo que se traduce en una distribución homogénea de temperaturas tanto axial como radial que minimiza los inquemados. Un elemento clave en este mezclado es el distribuidor, ya que la circulación de sólidos y gases va a estar condicionada por su funcionamiento. La función más importante de éste es la de promover una fluidización estable y uniforme, por medio de una caída de presión adecuada. La única variable mensurable que va a dar una estimación del funcionamiento del distribuidor es su caída de presión. Existen varias referencias de la caída de presión que se debe producir en un distribuidor para promover una fluidización estable. Según Kunii [56] la pérdida de carga debe estar comprendida entre un 20 % y un 40 % de la pérdida total del lecho, mientras que Clift et al. [103] recomiendan un 21 % con un valor mínimo de 5 kPa.

La relación entre la pérdida de carga en el distribuidor y la pérdida de carga en el lecho caracteriza el régimen de burbujeo que se va a producir en su interior [117]. Las burbujas pequeñas y múltiples se presentan con velocidades moderadas y altas caídas de presión en el distribuidor cercanas a los valores de la caída del lecho. Si, por el contrario, la caída de presión el distribuidor está muy por debajo de la caída en el lecho, se tiene un régimen de burbujas grandes, donde el mezclado del gas con los sólidos se ve perjudicado.

Respecto al mezclado, está comprobado que en dirección axial es mucho mayor que en dirección radial, al menos en un orden de magnitud [112]. De hecho, en muchas ocasiones se asume un mezclado perfecto en dirección axial.

En los modelos matemáticos el mezclado queda definido generalmente por un coeficiente de difusión para cada eje, a través del cual se puede hallar la distancia media que recorren las partículas y concluir cómo es el mezclado de forma cualitativa. Alternativamente se pueden incluir la combustión y transferencia de calor para establecer los perfiles de temperatura tanto radiales como axiales.

Kunii y Levenspiel [56] proponen que el movimiento axial de las partículas sea modelado teniendo en cuenta el modelo de burbuja de Davidson con la estela y desarrolla en base a ello un coeficiente de intercambio de sólidos entre la estela y la emulsión, Ec. 2.33.

$$K_s = \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) u_{mf}}{(1 - f_b) \varepsilon_{mf} d_b} \quad 2.33$$

Este coeficiente, K_s , representa el volumen de sólidos transferidos desde la emulsión hasta la estela por volumen de burbuja y tiempo.

Con este parámetro se calcula el coeficiente de dispersión axial tras una deducción matemática, Ec. 2.34:

$$D_{sv} = \frac{f_w^2 \varepsilon_{mf} f_b d_b u_b^2}{3 \cdot u_{mf}} \quad 2.34$$

Los valores de este coeficiente de dispersión varían entre 0,05 m²/s y 1 m²/s, dependiendo de la velocidad y del material. En la literatura se pueden encontrar correlaciones cuyas expresiones son muy semejantes y los valores resultantes también. La dispersión axial se ve favorecida cuando las burbujas son grandes y también cuando la elutriación aumenta.

Por el contrario, la dispersión radial alcanza valores menores, 6-25 cm²/s. Kunii y Levenspiel [56] desarrollan una expresión análoga para este coeficiente, Ec. 2.35:

$$D_{sr} = \frac{u_{mf} f_b d_b \alpha}{16 \cdot (1 - f_b)} \quad 2.35$$

Donde α es un coeficiente experimental que adquiere valores cercanos a 1.

También existe una transferencia de masa gaseosa a través de las fronteras de las fases presentes en el lecho. En la situación de modelar tres fases, la transferencia tiene lugar entre la nube, la burbuja y la emulsión, y en el caso de dos, entre la emulsión y la burbuja.

Si, por ejemplo, se considera una especie reactiva de la burbuja, A , la ecuación que gobierna su transferencia de una fase a otra es la expresada en la Ec. 2.36.

$$-\frac{dC_{Ab}}{dt} = K_{be}(C_{Ab} - C_{Ae}) = K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) = K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad 2.36$$

Donde los coeficientes, K_{ij} , tienen unidades de s^{-1} y representan los intercambios entre cada una de las fases. Su valor está dentro del rango de 10-15 s^{-1} para el intercambio entre la burbuja y emulsión [76]. Davidson et al. [72] deducen una ecuación para el cálculo de dichos coeficientes de intercambio que resultan en las Ecs. 2.37 y 2.38.

$$K_{bc} = 4,5 \frac{u_{mf}}{d_b} + 5,85 \frac{D_{ij}^{0,5} g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \quad 2.37$$

$$K_{ce} = 6,77 \left(\frac{D_{ij} \varepsilon_{mf} u_{br}}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad 2.38$$

En el caso de tratarse de un modelo de dos fases se tiene la expresión de la Ec. 2.39.

$$K_{be} = 2 \frac{u_{mf}}{d_b} + \frac{12}{d_b^{3/2}} \left(\frac{D_{ij} \varepsilon_{mf} u_b}{\pi} \right)^{0,5} \quad 2.39$$

2.1.6 La zona “*splash*” y el “*freeboard*”

Hasta ahora, los parámetros definidos describen la fase densa tanto de los lechos fluidos burbujeantes como de los circulantes, y van a determinar el contacto entre los sólidos y los gases y, así, la eficiencia del proceso que tenga lugar en su interior. No obstante, los lechos fluidos burbujeantes se caracterizan por tener una fase densa y otra libre de partículas conocida como “*freeboard*”. La estimación de esta zona libre de partículas es importante ya que sobredimensionarla supone mayores costes de material y necesidades de equipos de impulsión, mientras que un dimensionado inferior puede provocar una gran cantidad de arrastrados disminuyendo la eficiencia del proceso.

Para determinar esta altura hay que modelar una zona particularmente difícil: la superficie libre del lecho o zona “*splash*” donde, debido al mayor tamaño de las burbujas y su explosión, hay muchas oscilaciones. En la zona “*splash*” el movimiento de partículas ascendente y descendente es muy intenso, irregular e inestable. Las burbujas que explotan en esta zona con gran turbulencia, además de favorecer un contacto muy bueno entre las partículas y los gases, también facilitan el arrastre de las mismas. Las partículas que llegan a la zona “*splash*” son aquellas que son transportadas en la estela de burbuja, y son expulsadas hacia el “*freeboard*” con una velocidad determinada, algunas vuelven al lecho y otras no. El flujo neto de partículas en un

lecho fluido burbujeante es igual a cero, por lo que se hace necesario conocer las partículas que van a ser arrastradas por la corriente de gases.

Como se ha explicado, el proceso de arrastre o elutriación en los lechos fluidos lo caracterizan las partículas que lo forman, así como lo que está ocurriendo en la superficie del lecho antes de que las partículas entren a esa zona libre. Sin embargo, no se trata de partículas aisladas arrastradas, si no de grupos de ellas moviéndose de manera ascendente y descendente en el “*freeboard*”. Conforme la distancia sobre la superficie del lecho es mayor, estas agrupaciones son menores, es decir, la concentración de sólidos en el lecho disminuye con la altura. Cerca de las paredes donde la velocidad es algo menor es donde se suelen localizar principalmente el conjunto de partículas que descienden.

Para determinar la altura libre apropiada por encima del lecho, se calcula la TDH (*Transport Disengagement Height*), es decir, la altura a partir de la cual los sólidos elutriados no regresan al lecho. La altura del “*freeboard*” se diseña siempre superior a los valores de TDH. De este modo, en la superficie del lecho se pueden distinguir dos tipos de partículas:

- Las partículas que son expulsadas del lecho por medio de las burbujas, cuya velocidad terminal es mayor que la velocidad del gas y volverán tarde o temprano al lecho, alcanzando una altura máxima que será la TDH.
- Y las partículas que serán arrastradas fuera del sistema, que tienen una velocidad terminal inferior a la velocidad de los gases. Este fenómeno se denomina elutriación. La elutriación está limitada por la capacidad máxima de transporte de la corriente gaseosa. Para cada condición de operación es necesario el cálculo TDH, y si la TDH es mayor que la altura del “*freeboard*” algunas partículas con velocidad terminal superior a la del gas serán elutriadas.

Existen diversas correlaciones para el cálculo de esta altura. Los resultados que se obtienen generalmente son muy dispares, debido a que se trata de correlaciones empíricas con una alta dependencia de la planta en la que se calculan. A continuación en la Tabla 2.7 se muestran algunas correlaciones para lechos burbujeantes.

Todavía existe una carencia en la literatura de un modelo ampliamente aceptado que considere todos los factores que tienen lugar en la superficie del lecho, aunque existen aproximaciones validadas que se acercan a la realidad, que obtienen resultados muy buenos. En todos ellos se toma como punto de partida la distribución de tamaños existente en el lecho. Grace y George [81] establecen que el caudal para partículas de tipo B es un porcentaje, aproximadamente el 10 % de la fracción de burbujas presente

en el lecho. Chen y Saxena [123] fijan la misma condición que los anteriores pero añaden el factor de la curvatura de la burbuja, que no es siempre fácilmente determinable.

Tabla 2. 7. Correlaciones para el cálculo de la velocidad de la burbuja en reactores con un diámetro inferior a 1 m.

Autores	Referencia	Correlación
Soroko et al., 1969	[118]	$TDH = 1200HRe^{1,55}Ar^{-1,1}$
George y Grace, 1976	[119]	$TDH = 15,2d_b$
Horio y Wen, 1978	[120]	$TDH = 4,47d_b^{0,5}$
Wen y Chen, 1982	[121]	$TDH = 0,25 \ln((F_0 - F_z) / 0,01k_z)$
Smolders y Baeyens, 1997	[122]	$TDH = 6((u - u_{mf})d_b)^{0,6}$

Una vez se establece la concentración de sólidos inicial en la zona libre del lecho, los resultados apuntan hacia que la concentración de las partículas que ascienden describe una caída exponencial hasta que se alcanza una altura igual a la TDH. A partir de este momento, la concentración se mantiene. Existen diversas correlaciones en las que el diámetro de la burbuja, la velocidad del gas y el diámetro de las partículas (el diámetro de la partícula fija la velocidad terminal de las partículas) son claves para el cálculo de este perfil [59-60, 76].

Una expresión ampliamente utilizada es la de Kunii y Levenspiel [56], donde se establece el flujo de sólidos en función de la altura; del flujo en el infinito (F_∞), que representa a los sólidos arrastrados por encima de la altura TDH, donde la concentración de sólidos se mantiene constante; del conjunto de partículas inicialmente elutriadas (F_0); y de una constante exponencial, k_{elutr} , ver Ec. 2.40. Esta expresión es asumida por varios autores [59-60].

$$F = F_\infty + (F_0 - F_\infty)e^{-k_{elutr} z} \tag{2.40}$$

La constante empírica k_{elutr} se obtiene de curvas experimentales como la de la Figura 2. 6.

De esta manera, se cierra la descripción de los procesos fluidodinámicos que tienen lugar a lo largo del lecho, desde el distribuidor hasta el final del reactor donde las partículas elutriadas lo abandonan.

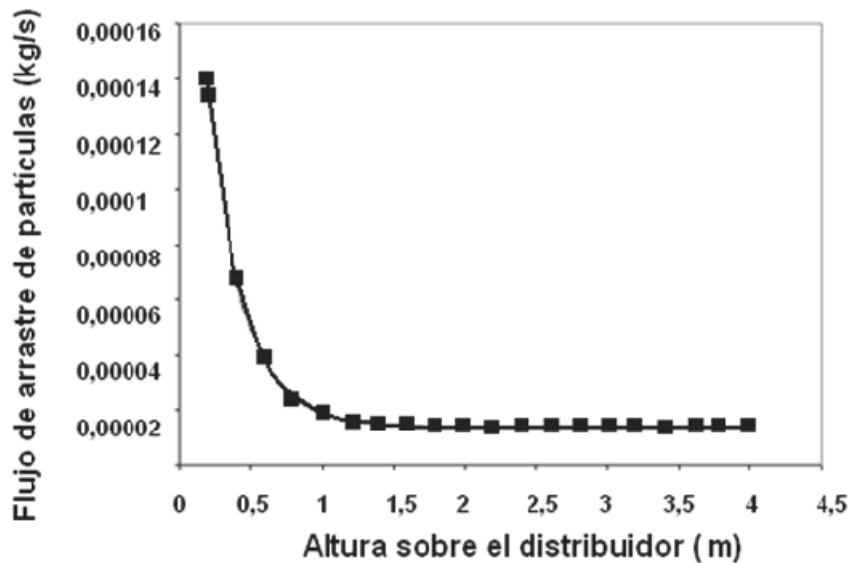


Figura 2. 6. Caída exponencial de la cantidad de sólidos arrastrados hasta alcanzar un valor constante.

2.2 MODELO DE LA FLUIDODINÁMICA EN LA PLANTA DE ESTUDIO

Una vez concluida la revisión de modelos, se presenta el desarrollado para la planta piloto de estudio. Consiste en un modelo macroscópico, estacionario y unidimensional basado en correlaciones semiempíricas para predecir la fluidodinámica del lecho burbujeante para distintos gases de fluidización, desde aire hasta diferentes mezclas de O_2/CO_2 .

A la hora de decidir el nivel de detalle del modelo, el hecho de tener una planta piloto de diámetro pequeño, hace que un modelo unidimensional sea apropiado para predecir el comportamiento del mismo de una manera sencilla. El ajuste del modelo se realiza con correlaciones semiempíricas, que resulta una buena primera aproximación para obtener resultados fiables y permite analizar la influencia de las nuevas atmósferas con las que se va a trabajar.

Antes de su exposición es necesario plantear algunas suposiciones escogidas para su desarrollo: el modelo está basado en la teoría de las dos fases de Davidson [72], que es aplicable a reactores con diámetro inferior a 0,3 m [56], como es el caso de la instalación aquí estudiada, que tiene un diámetro de 0,2 m. Aún así, se corrige el exceso de gases que considera este modelo que circulan por las burbujas y, por tanto, la velocidad de la emulsión calculada está por encima de la de mínima fluidización. El gas de las burbujas libre de partículas se supone que asciende como flujo pistón al igual que la fase de emulsión formada por partículas y gases, [80] y no como mezcla

perfecta [76], aunque sí que se asume una porosidad de la emulsión constante a lo largo del lecho [80]. La atrición del material inerte se desprecia, ya que, en los primeros experimentos, resultó en todos los casos prácticamente inexistente.

El modelo fluidodinámico divide el reactor en tres zonas: la fase densa, la zona “*splash*” y el “*freeboard*”. Cada una de ellas se modela con las suposiciones y correlaciones correspondientes, pero todas ellas se discretizan en celdas más pequeñas de un 1 cm de altura. Este tamaño de celda da una aproximación buena habiéndose comprobado que el resultado es independiente para tamaños de celda inferiores.

Los puntos de partida del modelo son la densidad y el diámetro medio del material inerte en el interior del reactor junto con las propiedades de los gases que fluidizan el lecho. Las propiedades de los gases son entradas del modelo y se miden experimentalmente: el caudal de gases que se introduce para fluidizar, su composición, su temperatura y el inventario de sólidos. El modelo matemático considera que la distribución de tamaño de partícula a la entrada del reactor es una distribución Rosin-Rammler.

Con las premisas expuestas y las entradas, el modelo computa los principales parámetros fluidodinámicos para cada altura en la que el lecho es dividido. Las salidas que se obtienen son: la concentración de sólidos, el flujo de sólidos ascendente y descendente en el lecho, el diámetro de la burbuja con la altura, la porosidad y la caída de presión. Resultados que, como se verá más adelante, permitirán validar el modelo.

La Figura 2. 7 aclara el método de cálculo y las variables fluidodinámicas que se obtienen del modelo y que se pueden comparar con las medidas experimentales disponibles en la planta piloto. En primer lugar, se calculan los parámetros para el estado de mínima fluidización. La porosidad de mínima fluidización se obtiene experimentalmente de la intersección que resulta de representar la porosidad del lecho, obtenida de la caída de presión medida, frente a la diferencia entre la velocidad y la velocidad de mínima fluidización ($u-u_{mf}$), ver Figura 2. 8.

La velocidad de mínima fluidización se considera en este estudio un parámetro fundamental a conocer, ya que la atmósfera convencional de aire es sustituida por una mezcla de O₂/CO₂ con propiedades distintas, por ello se decide obtenerla paralelamente con dos correlaciones presentadas en el apartado anterior, Ergun [95] (Ec. 2.1) y Wen y Yu [96] (Ec. 2.2). Solo para la primera se requiere la porosidad en el estado de mínima fluidización. El resto de ecuaciones expuestas en la sección anterior son muy similares a la de Wen y Yu, excepto la de Chitester [124] (Tabla 2.4) que es para lechos fluidos a alta presión.

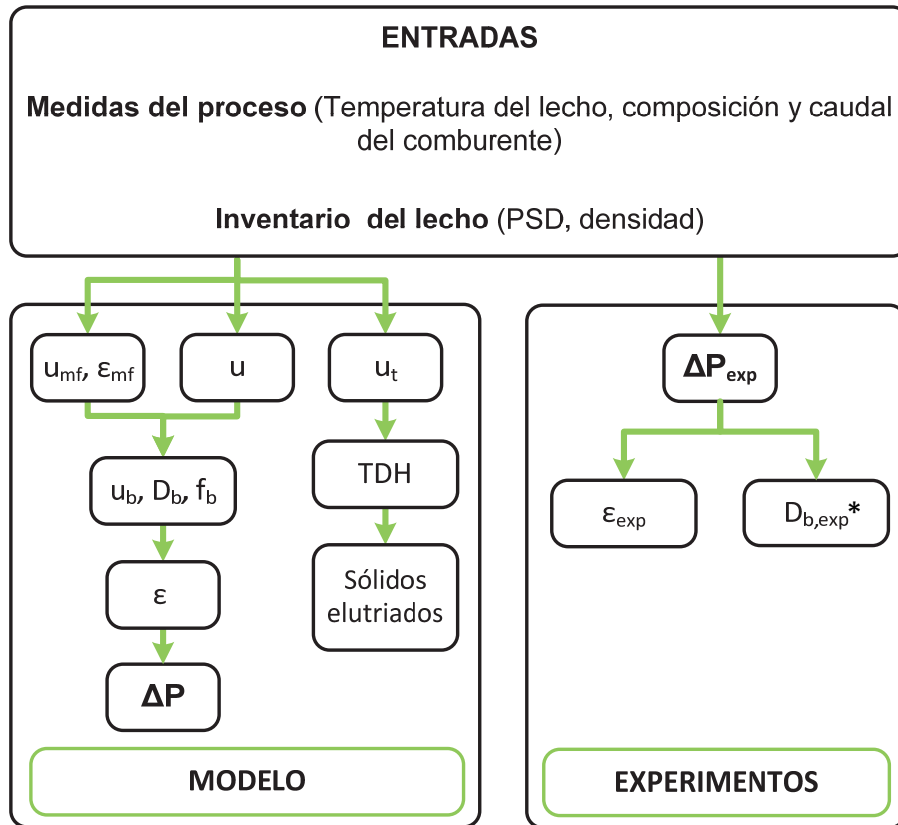


Figura 2. 7. Cuadro del proceso de cálculo y comparativo de las salidas del modelo y las medidas experimentales en la planta. * : Cualitativamente.

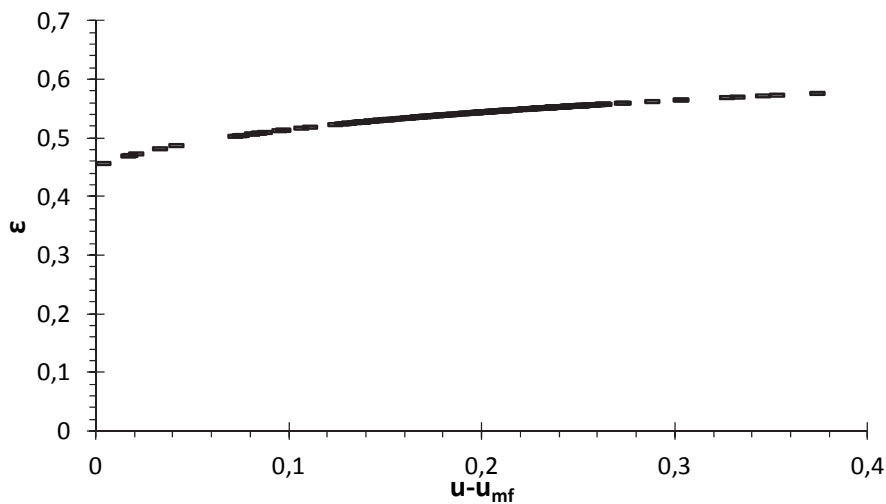


Figura 2. 8. Cálculo de la porosidad de mínima fluidización.

En el caso de la ecuación de Ergun donde la esfericidad se desconoce, se ha tomado de la bibliografía [125] el valor de 0,8 para la caliza y 0,9 para la arena. Ambos materiales forman el inerte de la planta piloto de lecho fluido donde se trabaja y sus características aparecen en el Anexo 2.2.

Junto a los parámetros de mínima fluidización y la velocidad de operación se estiman los parámetros de las burbujas. La fracción de burbujas del lecho está dada por la correlación de Jonhsson et al. [115] y las propiedades de las mismas por la ecuación de diámetro de la burbuja desarrollada por Mori y Wen [110] (Ecs. 2.21, 2.22, 2.23), donde se tienen en cuenta el tipo de distribuidor y el número de agujeros del mismo, en este caso un plato perforado con 210 orificios. La velocidad de la burbuja se establece con la ecuación de Werther et al. [105] (Tabla 2.6) la cual es adecuada para el pequeño tamaño del reactor.

Tras estos primeros cálculos en la fase densa, que se realizan para cada celda en la que se divide el reactor y suponiendo propiedades uniformes en cada una de ellas, se puede establecer la porosidad de nuevo para cada una de las diferentes alturas que ocupan las celdas, z :

$$\varepsilon_z = f_{b,z} + (1 - f_{b,z})\varepsilon_{mf} \quad 2.41$$

Y, por lo tanto, la caída de presión a una altura determinada viene definida por:

$$\Delta P_z = (1 - \varepsilon_z)(\rho_p - \rho_g)g\Delta z \quad 2.42$$

Una vez que la emulsión y las burbujas están caracterizadas, los balances de masa en la fase densa del reactor cierran el sistema para determinar el resto de variables requeridas. Los gases circulan de manera ascendente tanto en la emulsión, como en la estela y la burbuja. Los sólidos que ascienden con las burbujas en la estela se consideran un tercio del volumen de la burbuja [82], un valor que se asume generalmente para partículas por encima de 500 μm con una esfericidad similar elevada.

$$f_{w,z} = \frac{V_{w,z}}{V_{b,z}} \quad 2.43$$

La velocidad del flujo de estos sólidos arrastrados por la burbuja coincide con la velocidad de la burbuja.

Y, finalmente, la velocidad de los sólidos que descienden por el interior del lecho y la velocidad de la emulsión, se obtienen del balance de masa. La siguiente Tabla 2. 8 resume los flujos comentados.

Tabla 2. 8. Caudales de sólidos y gases en el interior del lecho.

Caudal (m ³ /s)	Burbujas	Estela	Emulsión
Gases	$A_R f_{b,z} u_{b,z} \uparrow$	$A_R \varepsilon_{mf} f_{b,z} f_{w,z} u_{b,z} \uparrow$	$A_R \varepsilon_{mf} (1 - f_{b,z} - f_{b,z} f_{w,z}) u_{e,z} \uparrow$
Sólidos	-	$A_R (1 - \varepsilon_{mf}) f_{b,z} f_{w,z} u_{s,up,z} \uparrow$	$A_R (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - f_{b,z} - f_{b,z} f_{w,z}) u_{s,down,z} \downarrow$

De esta forma, el flujo másico de sólidos descendente se calcula como el producto de su velocidad por el área de la celda, la densidad de las partículas y la fracción de sólidos que puede descender. Esta fracción es la que queda tras restar el volumen ocupado por burbujas, f_b , y la fracción de sólidos que asciende con ellas, f_w .

$$\dot{m}_{s;in;z} = A_R \rho_p (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - f_{b,z} - f_{w,z} f_{b,z}) u_{s,down,z} \quad 2.44$$

Por su parte, el flujo de sólidos ascendente (kg/s) se expresa de manera análoga, con la diferencia de que, en este caso, interviene la fracción de estela por la fracción de burbujas de cada altura:

$$\dot{m}_{s;out;z} = A_R \rho_p (1 - \varepsilon_{mf}) f_{w,z} f_{b,z} u_{b,z} \quad 2.45$$

Además, de este movimiento ascendente y descendente, en el balance de sólidos global se consideran la alimentación de los materiales, la extracción de cenizas y las partículas elutriadas.

Como se ve en la Tabla 2. 8, junto al balance de masa de los sólidos se requiere el balance de gases. Los gases que entran por la parte inferior se reparten entre la burbuja, la emulsión y la estela (Ecs. 2.47, 2.48 y 2.49). También hay que tener en cuenta que se consumen o se generan nuevos gases en cada rodaja, debido a los volátiles procedentes del combustible, a su combustión y a los gases resultantes de la oxidación del residuo carbonoso. Así, los gases que entran en una celda del lecho, sumados a los formados en la misma, serán los que se introduzcan en la siguiente celda (Ec. 2.46). Para determinar correctamente estas reacciones es necesario fijar el modelo de combustión (Capítulo 3).

$$\dot{m}_{g,in,z} + \dot{m}_{g,gen,z} = \dot{m}_{g,in,z+1} \quad 2.46$$

$$\dot{m}_{g,b,z} = A_R \rho_g f_{b,z} u_{b,z} \quad 2.47$$

$$\dot{m}_{g,w,z} = A_R \rho_g \varepsilon_{mf} f_{b,z} f_{w,z} u_{b,z} \quad 2.48$$

$$\dot{m}_{g,e,z} = A_R \rho_g \varepsilon_{mf} (1 - f_{b,z} - f_{b,z} f_{w,z}) u_{e,z} \quad 2.49$$

El balance de gases en cada celda también involucra términos de transferencia de masa a través de la interfase burbuja-emulsión del modelo de dos fases. Es necesario establecer un balance para cada una de las especies gaseosas presentes en el interior del reactor, que se especifican en el Capítulo 4. No obstante, aquí se detalla con la Figura 2. 9 un ejemplo general para el caso del gas reactivo (que se consume en las reacciones).

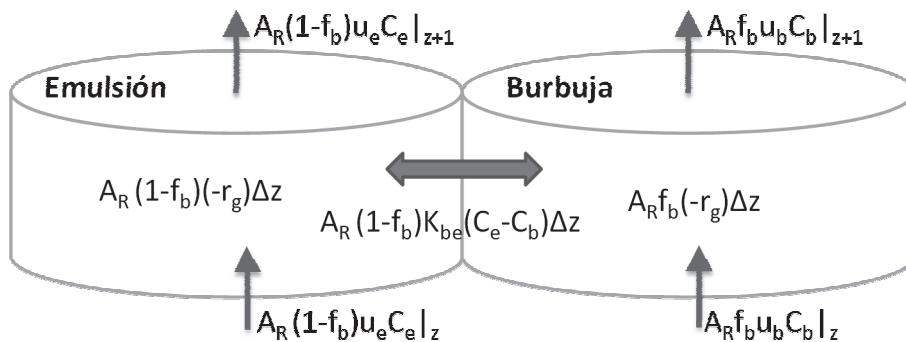


Figura 2. 9. Flujos de gases que entran y salen en cada celda de cada fase.

Para los productos gaseosos considerados en la reacción (CO_2 , H_2O , CH_4 ,...) se realizan los balances equivalentes, con la diferencia de que, en estos casos, la velocidad de reacción, r_g , es positiva, ya que estos compuestos se generan. En el Capítulo 3 se define la cinética de las reacciones que intervienen. El coeficiente de transferencia de masa, entre la burbuja y la emulsión, que aparece en la Figura 2. 9 se calcula en el modelo en función de la Ec. 2.39 [56].

Tras el modelado de la fase densa, se presenta el de la zona “*splash*” y el “*freeboard*”, donde la decisión crítica es fijar la velocidad con que las partículas son expulsadas fuera del lecho. Esta velocidad tiene un máximo que es la de la propia burbuja [126], y es esta velocidad, la que se considera a la hora de determinar el porcentaje de partículas que son arrastradas, es decir, aquellas cuya velocidad terminal es menor que la velocidad de la burbuja. Tras el cálculo de este caudal inicial se establece una caída exponencial de la concentración de sólidos a lo largo del “*freeboard*”. En la planta piloto de estudio, el “*freeboard*” está fijado en 1,8 m y el valor de la altura TDH resultante depende de las condiciones de operación en cada caso, aunque su valor suele ser inferior a la altura del “*freeboard*”.

Wen y Hanshinger [127] introducen una constante para reproducir la variación de la concentración de sólidos en el “freeboard” como una caída exponencial. El ascenso de las partículas que no vuelven al lecho se modela como flujo pistón.

$$\frac{k_{elur}}{\rho_g(u-u_t)} = 1,52 \times 10^{-5} \left(\frac{(u-u_t)^2}{gd_p} \right)^{0,5} \left(\frac{d_p \rho_g u_t}{\mu_g} \right)^{0,725} \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_p} \right)^{1,15} \quad 2.50$$

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta t} = -k_{elur} \frac{A_R}{W} C_s \quad 2.51$$

Para resolver esta ecuación se requieren diversas propiedades del gas y de las partículas conocidas todas, excepto la velocidad terminal. La velocidad terminal de las partículas que se introducen en el lecho se calcula por medio de las ecuaciones de Kunii y Levenspiel (Ec. 2.52) [56]. La distribución de las partículas del interior del lecho se divide en cinco fracciones. Para cada fracción se define un diámetro medio de Sauter y se calcula en cada caso su velocidad terminal bajo unas determinadas condiciones de operación. El diámetro medio para una mezcla de partículas se calcula con la relación del volumen medio y la superficie media y se utiliza para predecir el comportamiento fluidodinámico a partir de las fracciones gravimétricas de las mezclas de partículas. En este caso, se han calculado cinco diámetros, para las cinco fracciones en las que se divide la distribución granulométrica tanto del inerte como del combustible que se alimenta.

$$u_t = \left(\frac{4d_s(\rho_p - \rho_g)g}{3\rho_g C_d} \right)^{0,5} \quad 2.52$$

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 8,1716 e^{-4,0655\phi} Re^{0,0964+0,5565\phi}) + (73,69 e^{-5,0748\phi} Re) / (Re + 5,378 e^{6,2122\phi}) \quad 2.53$$

Estas ecuaciones, 2.52 y 2.53, se aplican tanto para el material inerte como para el combustible que se está quemando en el interior del reactor, que llega a la superficie del lecho solidariamente a la burbuja que asciende.

En la siguiente Figura 2. 10 se muestra una visión global del funcionamiento del modelo fluidodinámico, sus entradas, el proceso de cálculo y las salidas.

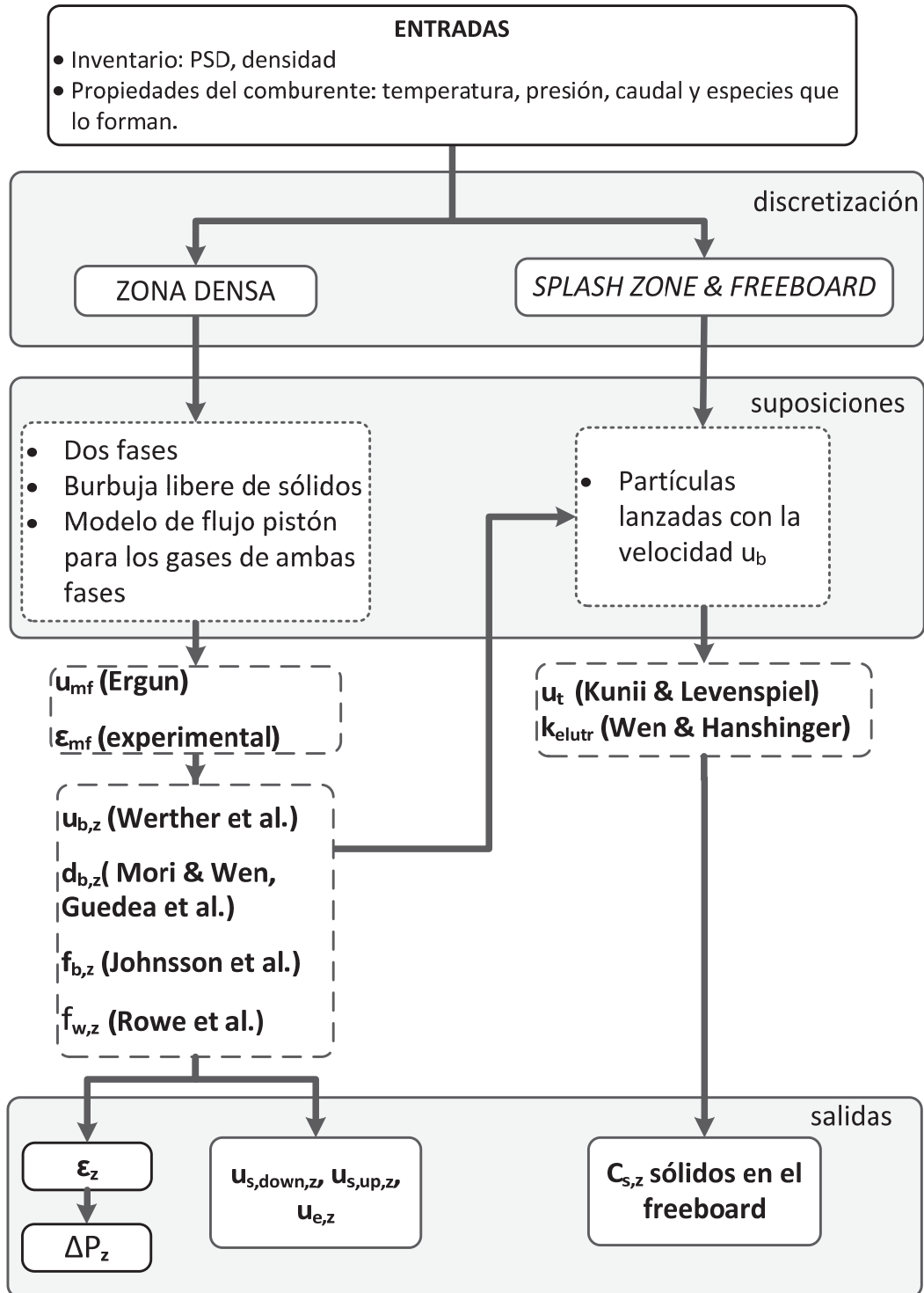


Figura 2. 10. Esquema del funcionamiento del modelo.

2.3 EXPERIMENTACIÓN Y VALIDACIÓN

Debido a la importancia que tiene la fluidodinámica en un reactor de lecho fluido sobre el proceso químico que está ocurriendo en su interior, una vez planteado el modelo, se realiza una validación exclusiva de esta parte antes de ser acoplada con la combustión y la transferencia de calor. Además, se comprueban qué correlaciones y suposiciones tradicionalmente usadas para lechos fluidos con aire pueden ser aplicadas bajo condiciones de oxidación y, de este modo, se extraen las conclusiones pertinentes para mezclas de O_2/CO_2 .

En esta validación, se plantean dos tipos de experimentos: en frío y con combustión. El objetivo de las pruebas de fluidización en frío es doble: primero comparar empíricamente la velocidad de fluidización con los datos teóricos obtenidos de las correlaciones mencionadas de Ergun, Ec. 2.1, y Wen y Yu, Ec. 2.2, y segundo caracterizar la caída de presión con la velocidad, es decir, el régimen de fluidización para diferentes mezclas de gases. Posteriormente, se valida el modelo tanto en frío como en combustión con las medidas de presión. Además se incluye un análisis del tamaño de las burbujas aumentando la frecuencia de registro de la señal de los sensores de presión del lecho. Una vez finalizada esta etapa, el modelo queda preparado para su posterior acople con el modelo de combustión.

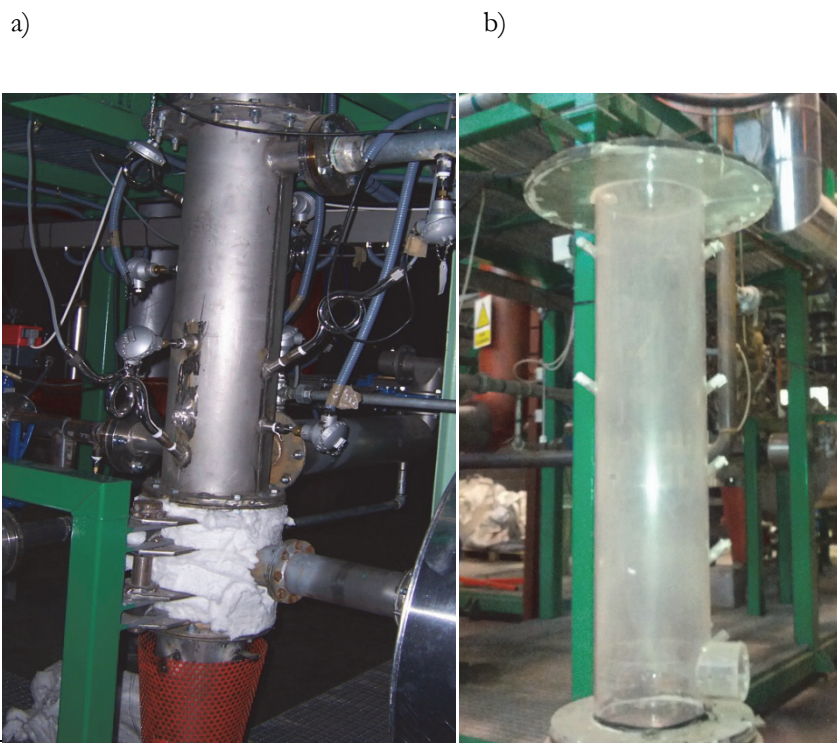


Figura 2. 11. Lecho de metal a) y de metacrilato b).

En la Figura 2. 11 se ven los reactores empleados en las pruebas de combustión, a), y en las pruebas en frío, b). Las medidas que se usan para caracterizar la fluidodinámica en el reactor de oxidación, son medidas de presión no intrusivas. Las medidas de presión en ambos lechos son siete: cinco en la fase densa, que distan entre ellas 0,15 m, una antes del distribuidor y otra a la salida del reactor (más detalles de la planta y la instrumentación en el Anexo 1.1). Mediante las medidas experimentales y su sucesivo tratamiento se analizan diferentes parámetros fluidodinámicos como la velocidad de mínima fluidización, la porosidad del lecho y el diámetro de las burbujas que ascienden a través de él, ver Figura 2. 7.

2.3.1 Pruebas en frío

La primera fase de la caracterización de la fluidodinámica en un lecho burbujeante de oxidación está formada por un conjunto de experimentos realizados a temperatura ambiente con aire y con mezclas de O_2/CO_2 , que coinciden con las mezclas que se van a usar en condiciones de oxidación, y para dos alturas de lecho distintas. Dependiendo del combustible que se utiliza, el sistema de dosificación es capaz de alimentar una potencia determinada, que a su vez condiciona la altura del lecho, por ello se escogen dos alturas típicas de la operación con combustión.

Se utilizan dos reactores, uno de metacrilato y otro, el original, de acero AISI 310 que posteriormente es el que se emplea en las pruebas de combustión. Ambos reactores tienen las mismas dimensiones y puntos de medida, lo que facilita la comparación de los resultados entre ellos además de poder realizar un estudio visual del comportamiento de la fluidización en el caso del reactor de metacrilato.

Este conjunto de pruebas permite analizar:

- La velocidad de mínima fluidización, ya que en condiciones frías se puede realizar una variación controlada de la velocidad.
- Las caídas de presión y realizar su validación.
- La porosidad del lecho que se obtiene a través de las medidas de presión.

2.3.1.1 Velocidad de mínima fluidización

La velocidad de mínima fluidización experimental se determina por medio de las medidas de presión. Modificando la velocidad de fluidización a una temperatura fija y calculando la caída de presión se obtienen curvas similares a las que aparecen en la Figura 2. 12. El valor final resulta de la intersección entre la línea de la caída de presión de lecho fijo, pendiente ascendente, y la máxima caída de presión, cuando la

caída se mantiene ya constante por mucho que aumente la velocidad. Como ejemplo, se muestra la Figura 2. 12, donde aparecen dos casos para la misma temperatura, 7,5 °C y con caliza de Belchite como material del lecho. Se observa como la velocidad de mínima fluidización se alcanza antes con la mezcla de O₂/CO₂ (40/60) que con aire, debido al cambio en las propiedades de los gases: densidad y viscosidad.

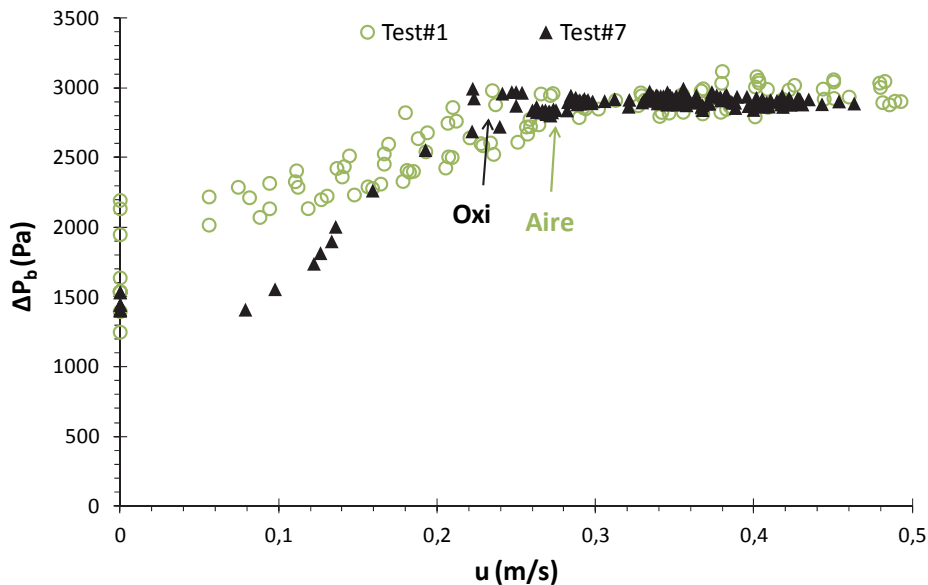


Figura 2. 12. Caída de presión frente a la velocidad del gas que fluidiza el lecho para distintas atmósferas (P1 y P7 de la Tabla A2.3).

Comparando los resultados calculados a través de las correlaciones y los experimentales para los casos de la Tabla A2.3 (ver Anexo 2), donde se tienen condiciones de aire y mezclas desde el 41 % hasta el 3 % de O₂ diluido con CO₂, se observa en la Figura 2. 13 como los valores de mínima fluidización medidos son en su mayoría superiores a los teóricos, alrededor de un 15-25 %, con una atenuación de la diferencia cuando la densidad es mayor.

De los dos modelos contemplados para la determinación de esta velocidad de mínima fluidización, los resultados experimentales muestran como la correlación de Ergun tiene un mejor ajuste. Hay que tener en cuenta que en ella se introduce la porosidad de mínima fluidización, calculada experimentalmente para ambos tipos de material que pueden formar el lecho. Los valores que se obtuvieron y que se utilizaron a lo largo del trabajo presentado son 0,475 y 0,463 para la caliza y la arena respectivamente.

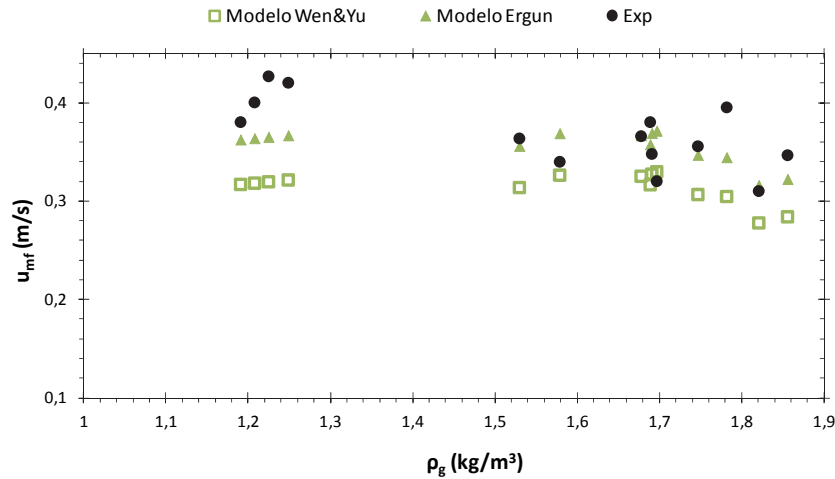


Figura 2. 13. Velocidad de mínima fluidización frente a gases con distinta densidad (pruebas de la Tabla A2.3).

Las pruebas de combustión tienen lugar a temperaturas entre 800 °C y 900 °C, pero no es posible obtener los datos necesarios para calcular la velocidad de mínima fluidización durante la operación, por lo que se plantea un estudio teórico de la influencia del cambio de la viscosidad y densidad de los gases convencionales, es decir, el aire, y los gases de oxidación, para ver la repercusión que pueden tener las temperaturas de combustión típicas de lechos fluidos en un parámetro fundamental como la velocidad de fluidización mínima.

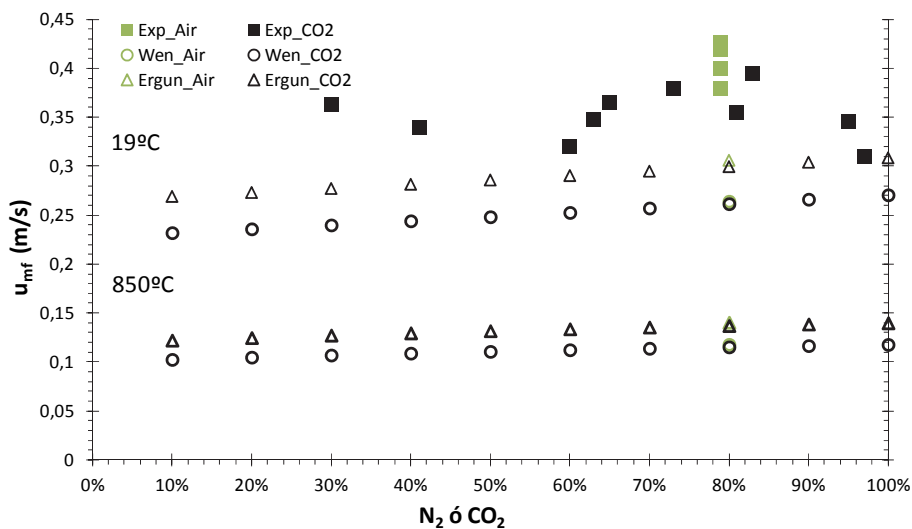


Figura 2. 14. Velocidad de mínima fluidización a temperatura ambiente y temperatura elevada calculadas con las correlaciones de Ergun y Wen y Yu para distintos porcentajes de N_2 o CO_2 diluidos con O_2 (pruebas de la Tabla A2.3).

La Figura 2. 14 muestra que con mayores temperaturas la diferencia entre las mezclas de aire y O_2/CO_2 son insignificantes y la diferencia entre ambas correlaciones

disminuye respecto a los casos de temperatura ambiente. Este fenómeno se debe a cómo evolucionan la densidad y la viscosidad del CO₂ y N₂ con la temperatura, ya que, aunque la diferencia de densidad relativa entre aire y una mezcla determinada de O₂/CO₂ se mantiene constante cuando aumenta la temperatura –ejemplo en la Figura 2. 15, con una densidad un 40 % mayor en el caso de la atmósfera formada por O₂/CO₂– la relación de la viscosidad varía en función de la temperatura. A temperatura ambiente, la mezcla de O₂/CO₂ con iguales proporciones que el aire tiene una viscosidad un 12 % menor, mientras que conforme aumenta la temperatura hasta 900 °C, acaba siendo un 7 % mayor, ver Figura 2. 15.

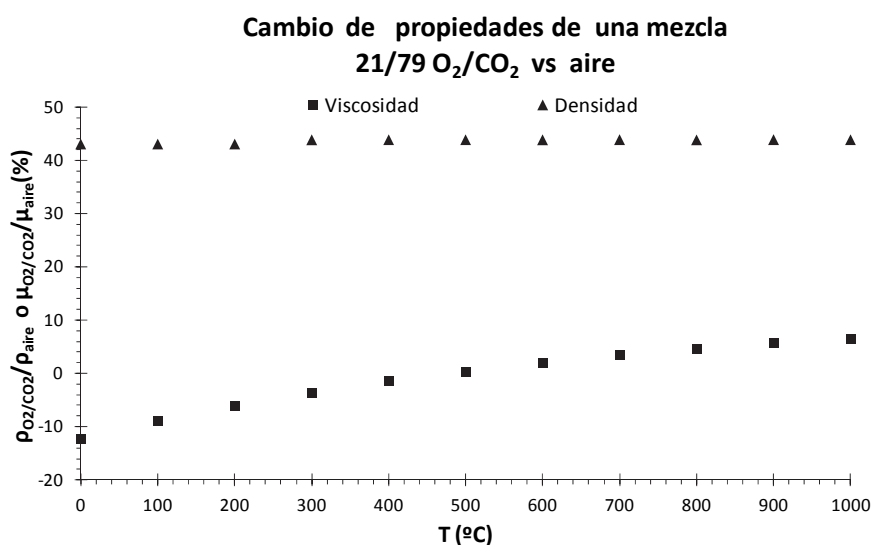


Figura 2. 15. Evolución de la diferencia entre aire y una mezcla de 21/79 O₂/CO₂ para la densidad y la viscosidad a distintas temperaturas.

Se concluye que hay pequeñas desviaciones en los valores obtenidos de la velocidad de fluidización con distintas mezclas, pero tienden a atenuarse para los rangos de temperatura habituales en reactores de combustión de lecho fluido. A temperatura ambiente, la mayor densidad de las mezclas de O₂/CO₂ resulta en menores valores de velocidad de mínima fluidización, esa diferencia prácticamente desaparece a mayores temperaturas por el cambio en la viscosidad. No obstante, la correlación de Ergun se adapta a las necesidades de la planta piloto y se toma como referencia para el cálculo del resto de los parámetros fluidodinámicos en condiciones de oxidación.

2.3.1.2 Validación de la caída de presión

El modelo predice adecuadamente la caída de presión para distintas mezclas de gases a temperatura ambiente. Las Figura 2. 16 y Figura 2. 17 así lo corroboran. En la primera, las medidas experimentales obtenidas a temperatura ambiente para corrientes de CO₂ puras o para mezclas, adquieren valores muy similares a las predichas por el

modelo. En la segunda se puede ver la concordancia del modelo con las medidas experimentales y también como un mayor porcentaje de CO₂ implica una menor caída de presión y, por lo tanto, una mayor porosidad.

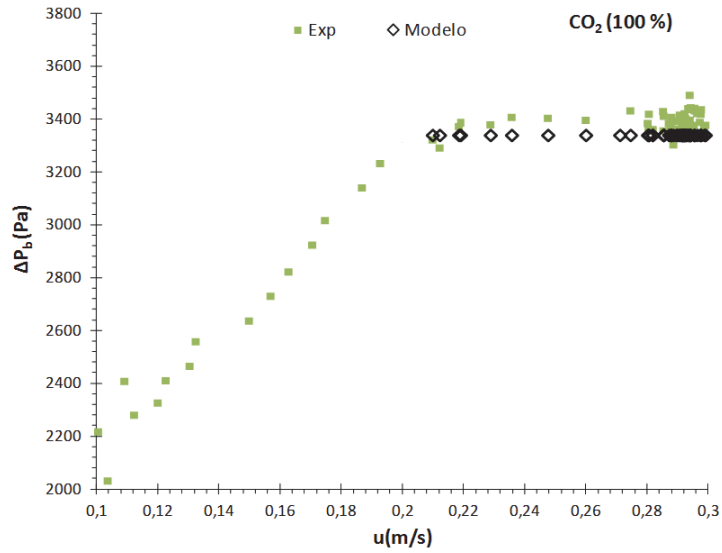


Figura 2. 16. Caída de presión del lecho experimental y predicha para una corriente pura de CO₂.

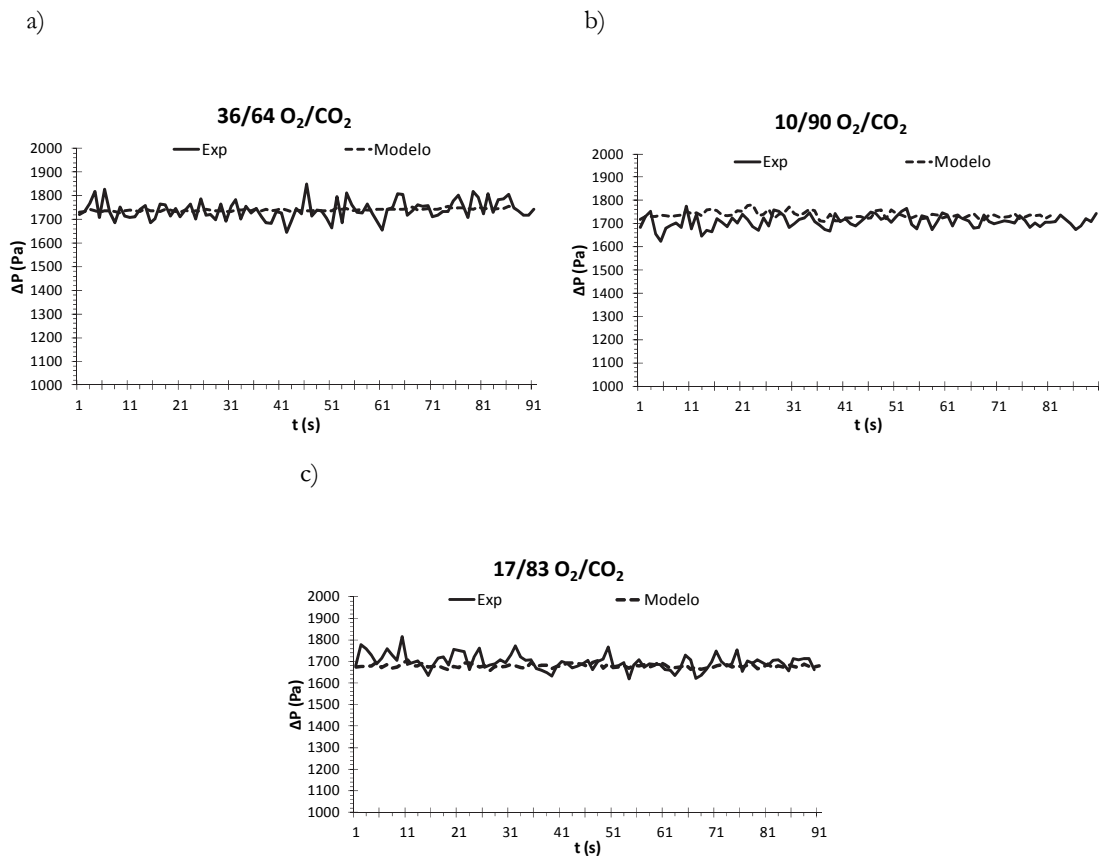


Figura 2. 17. Caída de presión para tres mezclas de gases (P9, P13, P14 de la Tabla A2.3): se representa los resultados del modelo y las medidas experimentales.

2.3.1.3 Porosidad

Una vez estudiada la velocidad de mínima fluidización y la correcta predicción de la caída de presión, se analiza la porosidad a través de las medidas proporcionadas por los sensores de presión.

Para examinar este fenómeno, en primer lugar se decide representar la diferencia de caída de presión entre los dos primeros sensores del lecho en condiciones de fluidización, las cuales distan entre sí 15 cm (Anexo 1.3 Instrumentación y control), ver Figura 2. 18:

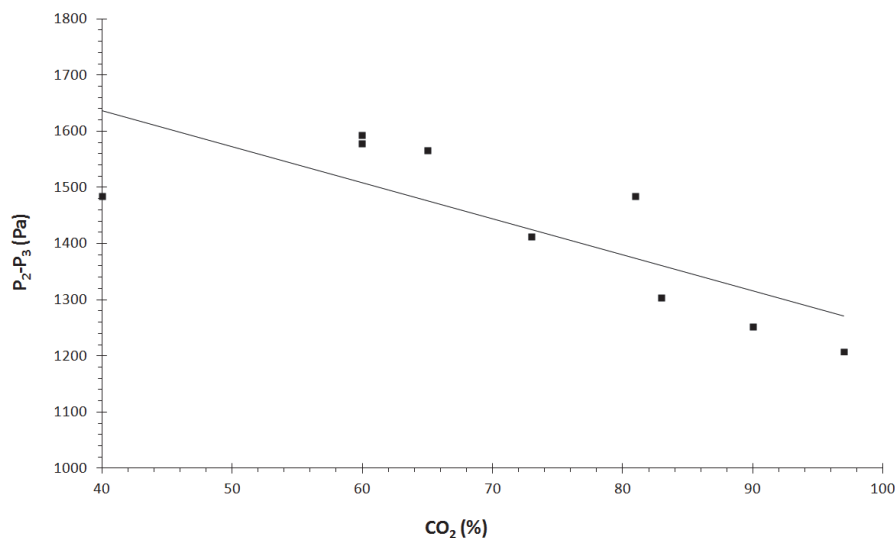


Figura 2. 18. Caída de presión entre dos sensores fijos ($P_2 - P_3$) que distan 15 cm y distintos porcentajes de CO_2 . (P6-P15 de la Tabla A2.3).

A pesar de la dispersión de los puntos, la tendencia es clara, con una mayor cantidad de CO_2 aumenta la porosidad en el interior y disminuye la caída de presión. Los resultados teóricos de la simulación del modelo, Figura 2.19, confirman la tendencia. La mayor cantidad de dióxido de carbono presente en la mezcla de gases que fluidiza provoca un aumento de la porosidad del lecho. La tendencia teórica es más suave que la experimental porque no considera en la formación de las burbujas la diferencia de caída de presión que se produce en el distribuidor por el cambio de densidad de los gases, cuestión que se aborda a continuación, y en los casos simulados la velocidad de fluidización es idéntica, mientras que en los experimentos es aproximada. La Figura 2. 19 muestra como el punto coincidente con el aire está cercano a una mezcla de 35/65 O_2/CO_2 .

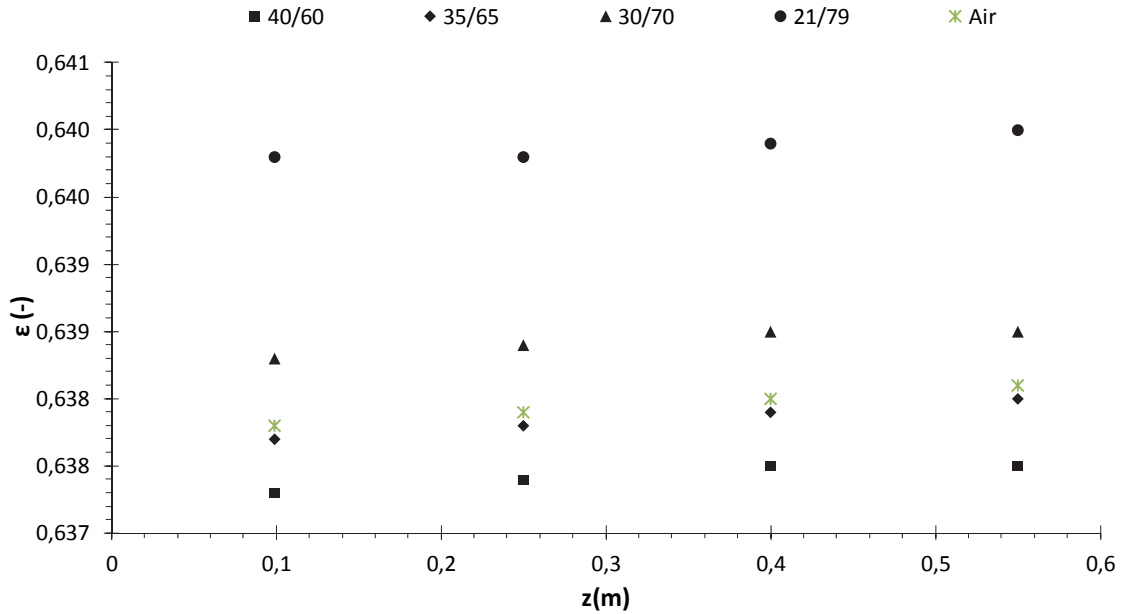


Figura 2. 19. Resultado de la porosidad del lecho para distintas mezclas de gases.

Aunque la diferencia entre las porosidades medidas y predichas por el modelo es pequeña, gracias al lecho de metacrilato se puede observar de manera aproximada la expansión del lecho. Resultó ser de un 34 % para los casos de aire y sólo de un 30 % para las mezclas de O₂/CO₂, definiendo la expansión como en la Ec. 2.54:

$$E(\%) = \frac{H - H_0}{H_0} 100 \tag{2.54}$$

Donde H es la altura final en la que se tiene en cuenta la fase densa y la “*splash zone*”.

Por ello, una vez más, se recurre al modelo, para poder esclarecer los resultados empíricos. Se plantean cinco simulaciones con distintas atmósferas. En la Tabla 2. 9 se muestran los parámetros fluidodinámicos más relevantes de estas simulaciones.

Tabla 2. 9. Resultados de la simulación para diversos parámetros fluidodinámicos y distintas mezclas de gases a temperatura ambiente y con una velocidad de fluidización de 1 m/s.

O ₂ /CO ₂ (% v.)	TDH (cm)	ΔP _{distribuidor} (Pa)	ΔP(Pa) z=0,1m	ΔP (Pa) z=0,25 m	ΔP (Pa) z=0,4 m	ΔP (Pa) z=0,55m	WenyYu, u _{mf} (cm/s)	Ergun, u _{mf} (cm/s)
Aire	102	2426	785	1983	3173	4362	0,118	0,14
21/79	102,4	3182	782	1975	3160	4344	0,112	0,133
30/70	102,1	3118	784	1980	3168	4356	0,110	0,131
35/65	102	2982	785	1983	3173	4362	0,109	0,130
40/60	101,9	2946	786	1985	3176	4367	0,108	0,128

El cambio que se produce en la caída de presión en el distribuidor es destacable y conduce a que las burbujas que se forman sean más pequeñas y más abundantes. La relación entre la caída de presión del lecho y el distribuidor va a ser decisiva para determinar qué régimen gobierna la fluidodinámica del lecho. Como ya se ha mencionado, según el estudio de Johnsson et al. [117] esa relación va a marcar el comportamiento de un lecho con burbujas múltiples, burbuja singular, de explosión o de transporte. En el caso de la experimentación llevada a cabo en la planta piloto, al tener un distribuidor de diseño fijo, esa relación de caída de presión va cambiando y, en consecuencia, también lo hará el régimen de fluidización y el contacto entre los sólidos y el gas presentes en el reactor. En oxidación, la relación entre la caída de presión del lecho y del distribuidor fueron cercanas a 1, acercándonos a los regímenes de burbujas múltiples. En el caso del aire, sin embargo, la formación de una burbuja principal resultaba más probable, y por tanto su mayor expansión, si se tiene en cuenta la “*splash zone*”, que resulta mayor y más irregular.

2.3.2 Pruebas con combustión

Una vez analizados los parámetros fluidodinámicos más significativos en frío, entre ellos la velocidad de mínima fluidización y la porosidad con diferentes mezclas de gases de fluidización, el interés se centra en la predicción a altas temperaturas de la caída de presión en el lecho, la porosidad del lecho y la evolución de las burbujas en diferentes condiciones, para el posterior estudio y modelado de la combustión. Estas pruebas se realizan variando los siguientes parámetros: los gases de la atmósfera (O_2/CO_2), temperatura del lecho, la carga de sólidos en el reactor (expresada por la altura del lecho) y la velocidad de fluidización. El combustible es en todas las pruebas de esta sección antracita y el inerte caliza, con una distribución de tamaños (ver Anexo 2.2) semejante a la utilizada en los experimentos en frío.

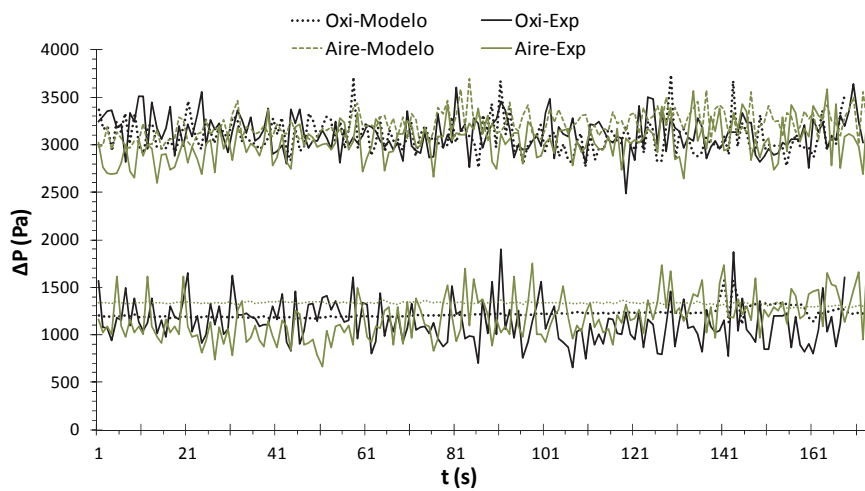
En el Anexo 2, la Tabla A2.4 resume las condiciones de operación durante las primeras pruebas de combustión realizadas en la planta. Abarcan un amplio rango de condiciones respecto a las mezclas de gases de fluidización: aire y mezclas de O_2/CO_2 de 45/55, 40/60, 35/65, 30/70 con temperaturas entre 800 °C y 900 °C. Con este conjunto de prueba, en esta sección se realiza:

- La validación de las caídas de presión.
- La comparación de las porosidades del lecho bajo diferentes condiciones de combustión.
- Y finalmente, se profundiza sobre las burbujas presentes con diferentes atmósferas.

2.3.2.1 Validación

La Figura 2. 20 muestra la comparación entre las caídas de presión medidas y las estimadas para atmósferas de aire y oxicomcombustión. En la Figura 2.20a los resultados de la caída de presión global obtenidos están razonablemente de acuerdo con la predicción del modelo. Se obtienen resultados similares para el resto de las pruebas propuestas en la Tabla A2.4, como se ve en la Figura 20b. En cuanto a la caída de presión local, $P_2 - P_3$, el modelo tiende a predecir una evolución bastante más suave que la medida por los sensores de presión, debido a que, en el cálculo de las caídas de presión locales del modelo, no se tienen en cuenta las fluctuaciones del caudalímetro a la entrada.

a)



b)

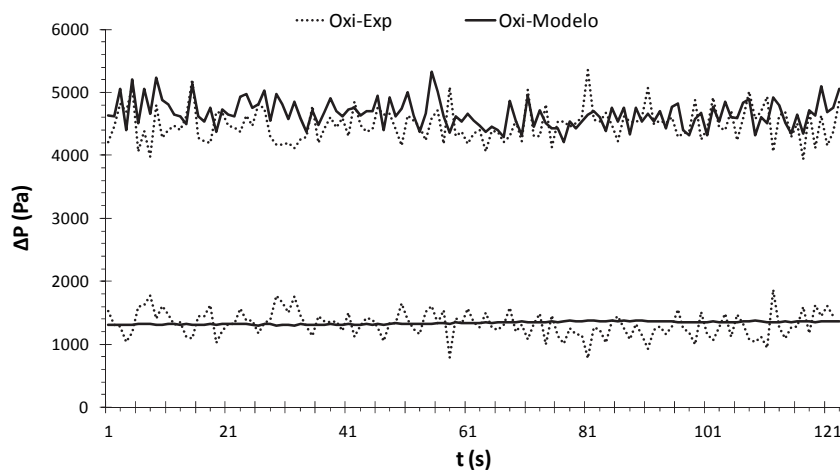


Figura 2. 20. Caída de presión global y local en el lecho: a) aire y 43/57 O_2/CO_2 ; b) 32/68 O_2/CO_2 (P16-P18 de la Tabla A2.4).

Con el objetivo de estimar el error total entre los valores predichos por el modelo y los medidos o calculados en base a la experimentación, la Figura 2. 21 muestra la comparación de los valores previstos y experimentales de la caída de presión en el interior del lecho. Se detecta una ligera desviación en la operación con aire convencional, el modelo subestima la caída de presión en un 14 %. Las desviaciones máximas se reducen para las pruebas de combustión con mezclas O_2/CO_2 , las cuales alcanzan valores alrededor del 12 %, en este caso se sobrestiman ligeramente las caídas de presión, aunque en general, el modelo planteado en el apartado anterior parece comportarse de manera coherente, sin la producción de números alternativos o tendencias sistemáticas lo que permite una caracterización del proceso.

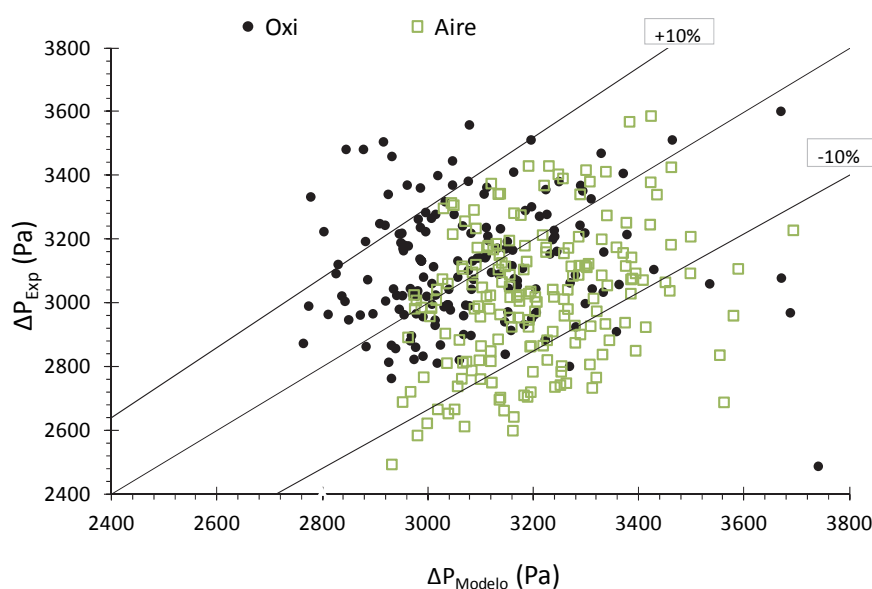


Figura 2. 21. Medidas experimentales y predichas por el modelo de la caída de presión del lecho para dos atmósferas diferentes (Aire y 40/60 O_2/CO_2 , P19 y P20 de la Tabla A2.4).

2.3.2.2 Porosidad

Una vez validado el modelo en condiciones de combustión en el apartado anterior, es posible estimar la porosidad en las diferentes zonas del lecho con las caídas de presión medias proporcionadas por los sensores. Estas porosidades se comparan con las obtenidas por el modelo, ver de la Figura 2. 22.

En operación, con condiciones de oxicomcombustión, aparecen valores de porosidad en el lecho inferiores para altas concentraciones de O_2 , aunque, por lo general, las velocidades de fluidización utilizadas también son menores si se compara con la fluidización con aire, como consecuencia de que la concentración de O_2 a la entrada sea mayor.

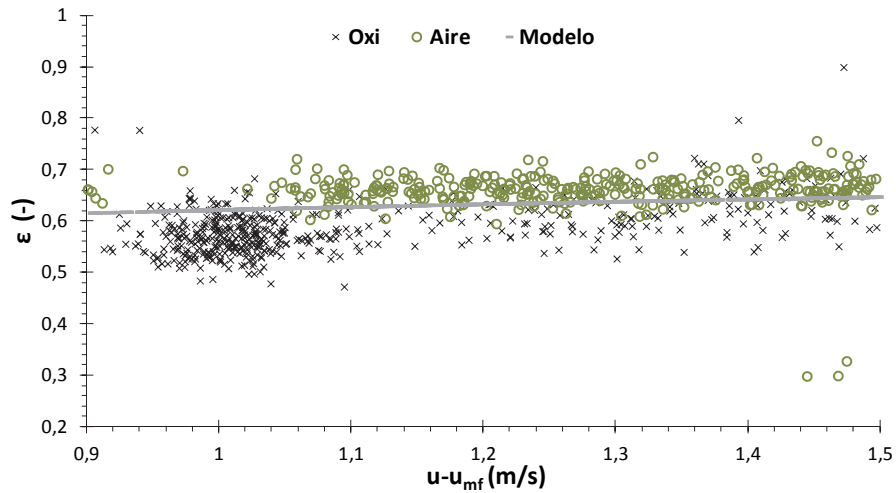
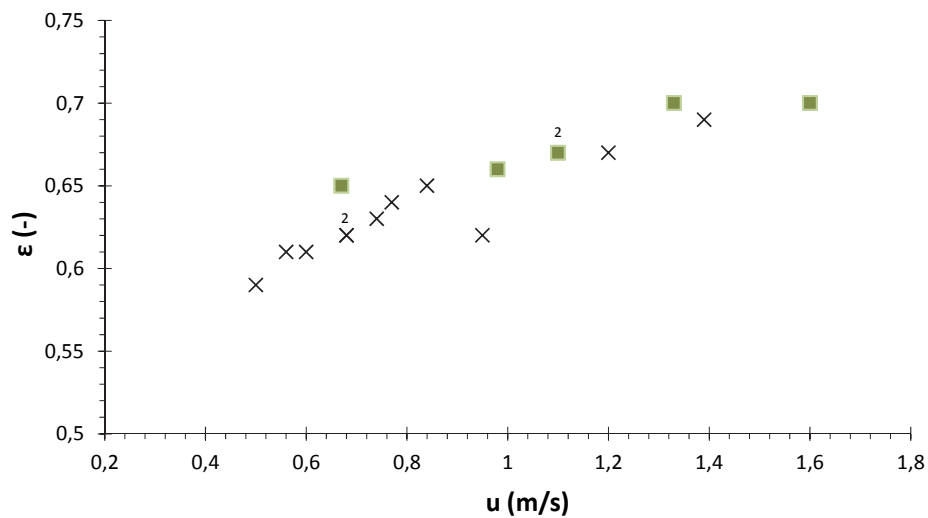


Figura 2. 22. Porosidad del lecho para aire y una mezcla de 45/55 O₂/CO₂ (P21 y P22 de la Tabla A2.4).

Seleccionando períodos de funcionamiento en estado estacionario de las pruebas del Anexo 2.4, se puede comparar un promedio de los valores de porosidades del lecho para diferentes valores de velocidad de fluidización. El efecto se muestra claramente en la Figura 2. 23a: a mayor velocidad del gas, mayor es la porosidad, independientemente de la atmósfera de fluidización. Sin embargo, si el porcentaje de CO₂ se toma como referencia, ver Figura 2. 23b, el efecto de la atmósfera sí que se observa: el aumento de la CO₂ de carbono en la mezcla trae consigo la confirmación de un aumento de la porosidad del lecho, es decir, un aumento de la fracción de burbujas.

a)



b)

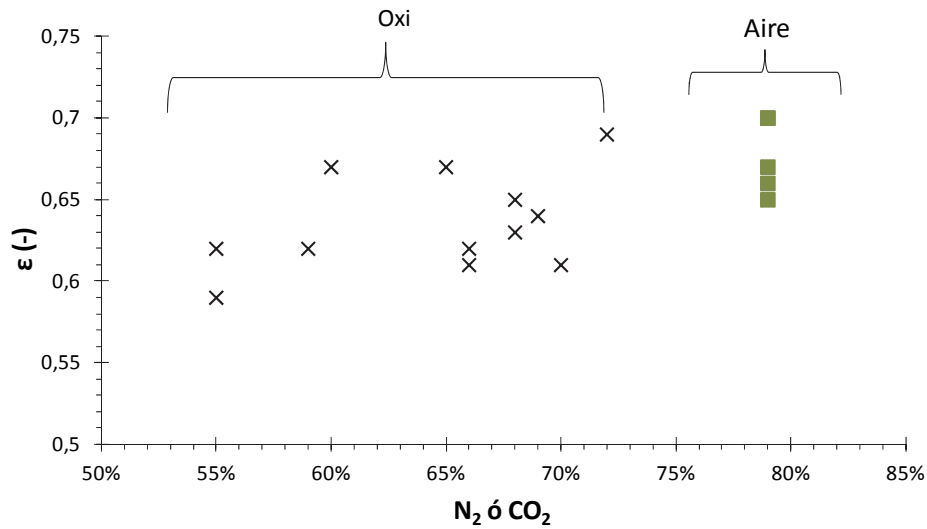


Figura 2. 23. Porosidad del lecho frente a la velocidad de fluidización a) o el porcentaje de CO₂ o N₂ presente diluido con O₂ b). (Pruebas aire: P21, P23-P26; Pruebas de oxidación: P17, P18, P20, P22, P27-P34, Tabla A2.4). Nota: En la figura a) Hay dos parejas de valores superpuestas.

2.3.2.3 Diámetro de la burbuja

Finalmente, se realiza un análisis adicional para comparar el crecimiento de las burbujas en atmósferas de aire y de oxidación. El análisis se basa en el tratamiento matemático de las mediciones de presión disponibles. La visualización del régimen de fluidización se puede observar durante la pruebas en frío gracias a la transparencia del metacrilato. A pesar de tratarse de una observación directa, se deduce que, en la mayoría de los casos, con mezclas de O₂/CO₂ se obtiene una expansión menor del lecho, en comparación con el aire, además de la formación de burbujas más pequeñas y distribuidas. Sin embargo, estas conclusiones son de naturaleza subjetiva. Por esta razón, se realiza un análisis detallado de la frecuencia de las fluctuaciones de la presión. Aunque hay modernas técnicas ópticas y sensores capacitivos dedicados a permitir este tipo de estudios, el análisis matemático de las fluctuaciones de la presión es muy simple, barato, no invasivo y ha sido ampliamente usado anteriormente [117, 128-129].

Las fluctuaciones de presión causadas por el paso de las burbujas en el interior del lecho como medida indirecta pueden proporcionar su tamaño y su velocidad. La frecuencia característica disminuye a medida que aumenta el caudal; puesto que las burbujas más grandes y menos numerosas hacen que el tiempo característico de las mismas sea mayor y, por lo tanto, la frecuencia menor.

Las series temporales de presión son una superposición de fluctuaciones locales causadas por el movimiento de las burbujas a lo largo de lecho y, por tanto, por la turbulencia del gas. Las ondas de presión viajan a lo largo del lecho en ambas direcciones desde su punto de origen. Su amplitud decae linealmente con la distancia desde su origen a la superficie del lecho pero no en sentido contrario. De esta forma, estas variaciones de presión pueden ser medidas en el plenum del lecho. Al contrario que estas fluctuaciones, las burbujas generan sólo perturbaciones locales de presión que no pueden ser detectadas en el plenum.

Las frecuencias principales presentes en lechos fluidizados son del orden de 1-5 Hz [117]. En el caso de un lecho fluidizado burbujeante, los rangos son aún más estrechos: en torno a 0,7 y 2,5 Hz. El ruido está siempre presente en las señales, por ello se exige una duración de grabación larga. Se ha establecido una duración de 30 minutos, ya que las fluctuaciones de presión no se pueden registrar con frecuencias mayores a 5 Hz.

El análisis que aquí se aplica fue desarrollado por van der Schaaf et al. [130]. En dicho estudio la coherencia entre las dos series de las fluctuaciones de presión se utilizó para obtener la parte de la señal incoherente inducida por la presencia de burbujas. En un lecho fluidizado burbujeante, una onda global producida por las fluctuaciones de los sólidos y el gas se propaga hacia arriba y hacia abajo a lo largo del lecho y es detectada por los sensores de presión. La amplitud de las fluctuaciones de presión provocadas por las burbujas es proporcional al diámetro de la burbuja, pero esa señal tiene que ser filtrada para no tener en cuenta la onda global del lecho. De la serie de datos obtenida para un tiempo determinado en dos puntos, la salida coherente, que es producida exclusivamente por la onda del lecho y no la de las burbujas, se puede calcular [130]. La integración de la parte incoherente es proporcional al cuadrado del diámetro de la burbuja. Van der Schaaf et al. [131] plantean que el lugar óptimo para estimar la coherencia de las señales es la caja de viento, sin embargo, en este caso se tienen que tomar las medidas a 10 cm por encima de la altura del lecho, por lo que los resultados pueden tener algunas desviaciones. Los sensores están colocados en la pared, pero las fluctuaciones por la evolución de las burbujas se propagan a lo largo de toda la superficie, con lo cual se detecta su presencia [129].

Se observa una disminución de la desviación estándar incoherente para las condiciones de oxidación, es decir, del tamaño de las burbujas, teniendo en cuenta la transformación de las señales medidas en los mismos puntos para todas las pruebas y diferentes condiciones. Los resultados experimentales se comparan cualitativamente, estableciendo un caso de referencia: el promedio de tres casos convencionales de aire. Se obtienen reducciones de entre un 20 % y un 40 % con

respecto a éste para los casos de oxidación. Los resultados teóricos y empíricos están representados en la Figura 2. 24. La tendencia de los casos teóricos y experimentales coincide, sin embargo, los valores teóricos están siempre más cerca del caso de referencia. Esta desviación puede ser atribuida a la incertidumbre de los sensores y a la baja frecuencia de la adquisición de datos, sin embargo, cuando el factor de la correlación de burbujas máximo en la Ec.2.23 se cambia desde 1,64 hasta 1,45, la desviación estándar teórica para los casos de oxidación se convierte en cero. Este cambio se representa en la parte inferior derecha de la Figura 2.24. De esta manera, los resultados observados visualmente y el cambio de porosidad detectado en la Figura 2.23 quedan explicados, los resultados de oxidación predichos por el modelo se acercan a los experimentales de la planta y el modelo queda preparado para ser acoplado con la combustión.

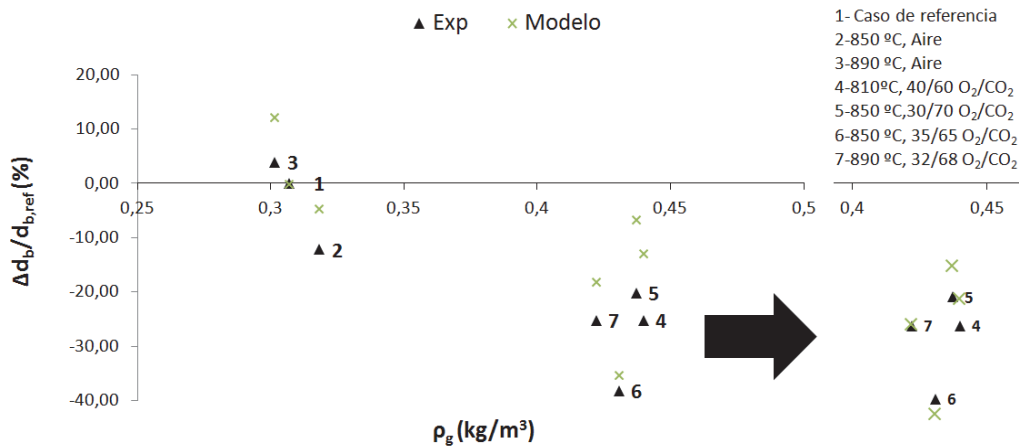


Figura 2. 24. Relación de los diámetros de burbuja bajo condiciones de aire y mezclas de O₂/CO₂ (1-P16, P19, P21; 2-P26; 3-P24; 4-P20; 5-P28; 6-P33; 7-P30 de la Tabla A2.4).

2.3.3 Conclusiones

En este capítulo se expone un modelo basado en correlaciones semiempíricas obtenidas con aire. El modelo matemático es unidimensional y considera dos fases, siendo adecuado dado el tamaño de la planta piloto en la que se valida. La validación se lleva a cabo en condiciones ambiente y con combustión y está basada en las medidas experimentales de presión ubicadas a lo largo del lecho. Las medidas facilitan el cálculo de otros parámetros fluidodinámicos como la velocidad de mínima fluidización o la porosidad del lecho.

La validación es buena en ambos tipos de atmósferas, se tiene un error aceptable, y proporciona suficiente detalle como para acoplar el proceso de combustión y simular el comportamiento global del lecho, además de ser capaz de identificar algunas diferencias en función de la atmósfera presente. Las principales diferencias son

pequeñas y son originadas por el cambio en las propiedades físicas de los gases que circulan. Con las mezclas de O_2/CO_2 en la corriente de fluidización disminuye el valor de la velocidad de mínima fluidización en comparación con aire y aumenta la porosidad del lecho. Tan solo se ha establecido una distinción a la hora de modelar el tamaño de las burbujas que se forman en el interior del reactor, por ser detectadas de menor tamaño tanto visualmente como a través de los sensores de presión. Esta disminución es consecuencia de nuevo de las propiedades intrínsecas en los gases, que afectan en la fluidización y en la caída de presión en el distribuidor y, finalmente, al tamaño máximo que alcanza la burbuja en el reactor.

Capítulo 3

Conversión de la partícula de combustible

En este capítulo se plantea una revisión de modelos de combustión de partícula y de los estudios específicos publicados hasta el momento para oxicombustión. Tras estos antecedentes, se exponen el modelo desarrollado en esta tesis, un conjunto de experimentos llevados a cabo en un horno termogravimétrico para el ajuste de parámetros cinéticos y su validación. Finalmente, este modelo de la conversión de la partícula en ambientes de oxicombustión se incorpora al modelo global del lecho en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 3	CONVERSIÓN DE LA PARTÍCULA DE COMBUSTIBLE.....	79
3.1	REVISIÓN DE MODELOS DE CONVERSIÓN DE PARTÍCULAS DE COMBUSTIBLE.....	83
3.1.1	Secado y devolatilización.....	84
3.1.2	Fragmentación primaria.....	92
3.1.3	Composición y combustión homogénea de los volátiles.....	95
3.1.4	Conversión del “char”.....	98
3.1.5	Fragmentación secundaria.....	105
3.2	ESTUDIOS ESPECÍFICOS EN OXICOMBUSTIÓN.....	107
3.3	MODELO DE LA CONVERSIÓN DE LA PARTÍCULA EN CONDICIONES DE OXICOMBUSTIÓN.....	110
3.3.1	Secado y devolatilización.....	110
3.3.2	Fragmentación primaria.....	115
3.3.3	Formación de volátiles.....	118
3.3.4	Conversión del “char”.....	118
3.3.5	Fragmentación secundaria.....	125
3.4	EXPERIMENTACIÓN Y CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	127
3.4.1	Devolatilización.....	128
3.4.2	Conversión del “char”.....	134
3.4.3	Conclusiones.....	142

3.1 REVISIÓN DE MODELOS DE CONVERSIÓN DE PARTÍCULAS DE COMBUSTIBLE

La combustión de las partículas en el interior de los reactores de lecho fluido tiene lugar a una temperatura de entre 800 °C y 900 °C, muy por debajo de los reactores convencionales de combustible pulverizado, donde se alcanzan temperaturas de 1400-1800 °C. La principal implicación que tiene operar a esta menor temperatura y a un tamaño de partícula mayor es que el control del proceso de conversión difiere respecto del combustible pulverizado: la difusión por el tamaño de partícula y la reacción por la temperatura que alcanza. La temperatura, además de ser inferior, es muy uniforme gracias a la gran cantidad de sólido inerte que circula por su interior, lo que favorece una transferencia de calor adecuada tanto entre las partículas como con el gas.

Cuando el combustible se introduce en el lecho, comienza su combustión: una serie de reacciones químicas en una atmósfera oxidante en las que se libera calor. Estas reacciones, dependen de dicha transferencia de calor y de las propiedades del propio combustible. La concentración de residuo carbonoso en el lecho no es superior al 5 % [132] y es suficientemente baja para suponer que las partículas que se queman no interfieren unas con otras. Por ello, la mayoría de los modelos de conversión asumen que las partículas se encuentran rodeadas de material inerte y la influencia de otras partículas combustibles se refleja en las concentraciones de CO, CO₂ y O₂ de la atmósfera del entorno [132].

Para diseñar o modelar un reactor, es necesario caracterizar previamente el combustible, es decir, determinar su composición y sus propiedades. Un combustible sólido se compone de humedad, materia volátil y un residuo formado por carbono y cenizas, conocido con el término inglés "*char*". Estos parámetros vienen siempre dados por el análisis inmediato aunque, generalmente, cuando se quiere conocer la naturaleza de un combustible se aporta adicionalmente el análisis elemental. Los diferentes tipos de carbón se pueden clasificar según su contenido de carbono fijo. La turba, la primera etapa en la formación del carbón tiene bajo contenido en carbono fijo y alto índice de humedad. El lignito es el carbón de peor calidad con un bajo contenido en carbono y alta cantidad de volátiles. El siguiente rango es el bituminoso, cuyo mayor contenido en carbón le proporciona un mayor poder calorífico. Y, por último, la antracita es el carbón de mayor contenido en carbono, por tanto mayor poder calorífico, y menos volátiles.

La combustión tiene lugar a través de varios procesos secuenciales, aunque en algunas condiciones se solapan, asociados a cada uno de los elementos del análisis inmediato: el secado de la partícula, la devolatilización y la combustión homogénea de los volátiles y la combustión heterogénea del “*char*”. De esta manera, cuando un combustible es introducido en un ambiente a alta temperatura, en primer lugar se calienta y libera la humedad a la temperatura de evaporación del agua. Después, continúa aumentando la temperatura de la partícula hasta que comienzan a liberarse los volátiles, proceso que se conoce como devolatilización. En él, los volátiles se mezclan con el oxígeno que rodea la partícula y se queman. De esta manera, se genera calor, lo que a su vez hace que la temperatura de la partícula ascienda, acelerando la velocidad de liberación de volátiles. En ocasiones, las tensiones internas promueven la fragmentación primaria, la cual favorece de nuevo un incremento de la tasa de liberación de los volátiles. El resto de la partícula, el “*char*” poroso, reacciona con el oxidante que alcanza la superficie por difusión, siendo éste el proceso más lento de todos. Esta velocidad de combustión del “*char*” depende de la concentración del gas oxidante en el ambiente, de la temperatura y de la propia reactividad del combustible. Durante esta última fase puede ocurrir también la fragmentación secundaria.

Por tanto, la caracterización completa de la combustión en el lecho requiere, por un lado el estudio de la fluidodinámica expuesta en el Capítulo 2, y por otro la combustión, que se presenta a continuación. La configuración completa del modelo acoplando las dos partes se detalla en el siguiente Capítulo 4.

A lo largo de esta sección se van a exponer los aspectos más relevantes acerca de la conversión de la partícula con el fin de aclarar dónde radican las diferencias cuando se opera con atmósferas formadas por O_2/CO_2 . Se realiza una revisión de los modelos más característicos para combustión de partículas con aire y de algunos estudios que ya se encuentran en la literatura sobre la conversión de la partícula en O_2/CO_2 . Posteriormente, en base a la revisión, se plantea un modelo adecuado para la planta piloto experimental que se describe en el Anexo 1. Por último, se adapta el modelo a las condiciones de un horno termogravimétrico, que permite validar su funcionamiento y obtener los parámetros cinéticos de un conjunto de combustibles (Anexo 2.2), parte de los cuales han sido utilizados en la planta objeto de estudio.

3.1.1 Secado y devolatilización

Cuando un combustible sólido se somete a altas temperaturas, en primer lugar se seca y libera volátiles. La pérdida total de peso que se produce en estos procesos es un parámetro importante en la combustión de sólidos, debido a que sucede rápidamente

en comparación con la del residuo sólido que es la fase que controla el agotamiento del material.

Para partículas pequeñas, tras la liberación de la humedad, la temperatura de la partícula se incrementa hasta que llega un momento en que los volátiles empiezan a liberarse y la conversión de “*char*” tiene lugar en una etapa final. En estos casos, el número adimensional Drying, Dr (Ec. 3.1), que relaciona la velocidad cinética del secado con la devolatilización, es bajo, y la devolatilización y el secado ocurren de manera secuencial.

En un lecho fluido, donde las partículas son de un tamaño considerable, el número Dr es mayor que 0,1, de manera que el secado y la devolatilización pueden solaparse parcialmente en el tiempo o, en ocasiones, pueden llegar a comenzar en el mismo momento si el valor de Dr es superior a 100.

$$Dr = r_m / r_{dev} \quad 3.1$$

En el caso del carbón, cuando la humedad (o parte de ella) es liberada, comienza la devolatilización que tiene lugar en varias fases. La primera de ellas se produce entre 150 °C y 200 °C, cuando la partícula se calienta por convección y radiación y la humedad de la partícula termina de liberarse. Entre 200 °C y 400 °C, los enlaces de hidrógeno comienzan a romperse. La siguiente fase se produce entre 300 °C y 400 °C, en la cual tiene lugar la formación de los nuevos enlaces y la recombinación de algunos anillos aromáticos. Después de estas etapas, se inicia la devolatilización primaria, por encima de 600 °C. Durante este proceso, los enlaces covalentes se rompen y se generan las estructuras aisladas llamadas metaplastos. Si la molécula formada es lo suficientemente pequeña como para vaporizar y ser transportada fuera de la partícula, se libera en forma de alquitrán. De lo contrario, se mantiene en el interior de la partícula, recombinándose. También en esta etapa las moléculas de gas se liberan en forma de metano, etano, propano, dióxido de carbono y vapor de agua. Finalmente, comienza la devolatilización secundaria, en la que las sustancias más pesadas, metaplastos, que no han abandonado los poros, se recombinan formando nuevas moléculas con el residuo carbonoso o producen gases más pesados que, al final, son liberados [132].

Por tanto, la devolatilización es un proceso cinético de descomposición térmica en la que los volátiles del combustible sólido son liberados. Los productos que se obtienen de ella y su cantidad están fuertemente influenciados por las condiciones de operación, la temperatura, la velocidad de calentamiento, la presión y la presencia de H_2 [133]. Sus efectos han sido ampliamente estudiados en la literatura [73, 134-138]:

- La temperatura: Cuanto mayor es la temperatura de reacción final, mayor son la velocidad y la cantidad de volátiles liberados hasta alcanzar la pérdida máxima de peso [73, 134]. En la sección de combustión y formación de volátiles se explica esta influencia en detalle.
- La velocidad de calentamiento: Diversos experimentos llevados a cabo entre rampas de 1 hasta 144 K/s [133-134, 138] coinciden con que una mayor velocidad de calentamiento hace que la partícula alcance mayores temperaturas y, por tanto, aumente ligeramente la cantidad de volátiles liberada con variaciones de hasta un 12 %. Por otro lado, una liberación más violenta de los volátiles puede promover la fragmentación de la partícula reduciendo aún más el tiempo de la devolatilización.
- La presión y el tamaño de las partículas tienen poca influencia en la tasa de liberación de volátiles y ninguna en la pérdida de peso final. A mayor presión y diámetro de partícula, disminuye ligeramente la velocidad de liberación de la materia volátil [137-138].
- La presencia de H₂ viene determinada por la temperatura que alcanza la partícula y su formación incrementa la pérdida de peso global en esta etapa [133].

Se concluye que la temperatura es la variable fundamental en este proceso: determina la pérdida de peso y su velocidad. Por lo que para estimar cómo ocurre la liberación de la materia volátil de una partícula de combustible es necesario estudiar la transferencia de calor hacia y en el interior de la partícula.

3.1.1.1 Modelos

Para modelar la devolatilización en el interior de un lecho fluido con una atmósfera oxidante se pueden establecer diferentes hipótesis. Las cinco más comunes que se plantean en la literatura son:

- Los volátiles se liberan uniformemente a lo largo del lecho.
- Una proporción de volátiles es liberada instantáneamente en el punto de alimentación de combustible y otra parte proporcional al coeficiente de mezclado de sólidos se libera uniformemente en el lecho.
- La devolatilización tiene lugar en el mismo momento en que el combustible es introducido en el reactor, y los gases resultantes ascienden por el lecho a la

misma velocidad del gas y se queman en zonas ricas en oxígeno. Es la hipótesis más común en los modelos semiempíricos, ver Tabla 3.1.

- El tiempo de devolatilización es proporcional al diámetro elevado a un exponente, con valores entre 0,83 y 1,81 [125] y el lugar depende del mezclado del lecho.
- Se consideran tanto el movimiento de mezclado de las partículas en el lecho como los tiempos de devolatilización característicos debido al calentamiento de la partícula para encontrar la región en donde se liberan los volátiles.

Tabla 3. 1. Hipótesis de la combustión de volátiles en un lecho fluido.

Autor	Referencia	Tipo de reactor	Hipótesis
Adánez et al., 1995	[60]	LFC	Liberación instantánea de volátiles
Romeo et al., 1998	[139]	LFP	$t_{dev}=5,4d_p$
Basu et al., 1999	[140]	LFC	Liberación instantánea de volátiles
Gayán et al., 2004	[141]	LFC	Liberación instantánea de volátiles
Van den Velden et al., 2007	[142]	LFC	$t_{dev}=12,1*1000d_p^{1,3}$
Bolea et al., 2012	[143]	LFC	Liberación uniforme en la fase densa

La devolatilización implica un gran conjunto de reacciones combinadas entre gases y sólidos donde la transferencia de masa y de calor determinan su evolución, además conlleva un cambio de fase. Por lo tanto, la segunda y tercera hipótesis que hacen referencia a una liberación instantánea se alejan de lo que sucede en la realidad. La primera es adecuada en un caso ideal en el que el combustible alimentado, el mezclado de los sólidos y la fluidización sean muy uniformes. La correlación en función del diámetro de la partícula sí que proporciona resultados más fiables para reactores de lecho fluido, especialmente cuando se hacen experimentos con el combustible correspondiente y se ajustan empíricamente los coeficientes. Como hizo Pillai et al. [144] en un lecho fluido de atmósfera inerte a 900 °C y diversos tamaños de partículas, pero esta hipótesis es sólo válida cuando la transferencia de calor externa domina el proceso, ya que asume que el tiempo depende principalmente del diámetro de la partícula. El último planteamiento en el que se tienen en cuenta la naturaleza del combustible y el combustor, es el más conveniente para conseguir buenos resultados con diferentes condiciones de operación de un reactor. Para este último caso, es necesario modelar la cinética de la devolatilización y la transferencia de calor en la partícula durante el proceso.

La velocidad con la que las fracciones de especies se liberan es lo que se llama la cinética de la devolatilización. Hay diversos modelos que intentan describir esta cinética de devolatilization. Atendiendo al grado de complejidad se pueden clasificar

en tres categorías: los modelos cinéticos sencillos, que consideran entre una y tres energías de activación; los basados en las energías de activación distribuida que consideran diferentes parámetros cinéticos para las distintas reacciones de formación de especies y la competencia entre ellas y, finalmente, los estructurales que no sólo consideran esa liberación escalonada de las sustancias sino también los cambios de estructura que va sufriendo el combustible.

- Cinética sencilla

Los primeros modelos cinéticos son aquellos que tratan de representar el proceso mediante una o varias reacciones de primer orden e independientes entre sí. A su vez, se subdividen en dos posibles categorías de modelos:

- I. Cinética global: El primer modelo de devolatilización que se desarrolló para partículas de carbón asume que la cinética de la reacción controla el proceso y que es de primer orden. Este modelo (SFOR, *Simple First Order Reaction Model*) se basa en que todos los procesos químicos durante la devolatilización se engloban en una sola reacción química, de descomposición de la partícula de combustible en volátiles y “char”, con una energía de activación media [67]:

$$\ln(1 - V/V_f) = -k_{dev} t \quad 3.2$$

Donde V es la cantidad de volátiles liberados durante el tiempo t ; V_f son los volátiles liberados para tiempo infinito a la temperatura de trabajo; t es el tiempo transcurrido; y k_{dev} es el parámetro cinético de reacción, que a su vez se calcula mediante la ecuación de Arrhenius que se indica a continuación:

$$k_{dev} = k_{0,dev} \exp(-E_{dev}/T) \quad 3.3$$

En esta Ec. 3.3, $k_{0,dev}$ y E_{dev} son constantes cinéticas que se determinan experimentalmente.

Diversos autores aplican esta aproximación, calculando los parámetros cinéticos para cada carbón correspondiente [145]. El problema radica en que, según las condiciones en las que tiene lugar la devolatilización, la cantidad de volátiles puede cambiar y este modelo establece una cantidad final fija. Además, no se determinan las especies formadas.

- II. Combinación de reacciones en serie y paralelo: Este modelo incluye reacciones de primer orden que compiten entre sí, cuyas constantes cinéticas se calculan

de nuevo con la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.3). Sin embargo, esta vez se establece una ecuación para cada especie gaseosa, por lo tanto se considera una reacción química para cada una de ellas. Esta aproximación fue desarrollada por Nunn et al. [146] con un conjunto de experimentos con biomasa. A pesar de que el cálculo de las especies obtiene muy buenos resultados, la pérdida de peso total por volátiles sigue teniendo desviaciones superiores al 6 % respecto a la medida del “char” restante [146]. Nunn et al. [147] no consideraba el H₂, y más adelante otros autores lo identificaron como un producto importante.

Otros autores [148] proponen un modelo basado en reacciones de primer orden en paralelo y serie, pero que engloba varios gases en cada una de ellas, haciendo referencia a los dos pasos de la devolatilización. En este caso, se diferencia entre dos niveles de reacción, el primero de los cuales engloba tres reacciones en paralelo (descomposición preliminar del carbón en volátiles ligeros, pesados y “char”), mientras que el segundo contempla la conversión secundaria de los gases pesados a más ligeros o su recombinación con el “char”.

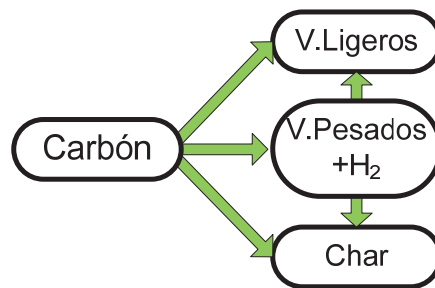


Figura 3. 1. Devolatilización del carbón considerando reacciones en serie y paralelo.

- Energías de activación distribuida

Los modelos de energía de activación distribuida [138, 149] están basados también en reacciones de primer orden, cada una de las cuales corresponde a cada tipo de enlace considerado. La diferencia con los modelos anteriores reside en que la principal hipótesis de este tipo de modelos es la suposición de que las constantes cinéticas de todas las reacciones sólo se diferencian entre sí en la energía de activación y no el factor preexponencial, y el número de reacciones es tan elevado que éstas se pueden describir con una función continua de distribución. Generalmente, se toma una función de distribución gaussiana con una energía de activación media, E_{devTo} y una desviación estándar δ .

$$f(E_{devT}) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_{devT} - E_{devT_0})^2}{2\delta^2}\right) \quad 3.4$$

Esta aproximación ahorra el trabajo experimental necesario para los modelos anteriores y sí que establece una dependencia o competencia entre las reacciones, así como la posibilidad de reacciones secundarias.

- Estructurales

Por último, los avances en técnicas instrumentales, especialmente en balanzas termogravimétricas acopladas a medidas FTIR (*Fourier Transform Infrared Radiation*) en gases, han permitido el desarrollo de modelos más avanzados.

Muchas investigaciones coinciden en que la estructura del carbón es clave para determinar las reacciones que suceden durante la devolatilización. En estos casos se han desarrollado métodos estadísticos que ayudan a realizar las predicciones de los enlaces que se forman o se rompen teniendo en cuenta la transferencia de masa y la temperatura de la partícula. Fue Solomon [150] el que desarrolló los modelos estructurales y, en ellos se estudian la formación de los volátiles y alquitranses y del “*char*” con mayor precisión para un amplio rango de condiciones. Posteriormente, se han desarrollado diferentes tipos de estos modelos más complejos: aquellos que consideran grupos funcionales (*Functional Group – Depolymerization – Vaporization – Crosslinking*, FG-DVC) con energías de activación encadenadas y en los que detallan la estructura del carbón basada en anillos aromáticos unidos por enlaces con distinta reactividad (y por lo tanto distintas energías de activación) [150]; con distribuciones estadísticas de las velocidades de los enlaces que se forman y se destruyen (FLASHCHAIN) [151-152]; y la aplicación de la teoría de percolación con redes (*Chemical Percolation Devolatilization*, CPD) [153]. Estos modelos han mejorado notablemente la predicción de la devolatilización y se han usado para mejorar los diseños de los combustores.

En los dos primeros tipos de modelos, cinética sencilla y con energías de activación distribuida, se considera una cinética pura, sin incluir la transferencia de masa o calor. Esta aproximación sólo es válida para obtener los parámetros cinéticos o modelar partículas muy pequeñas. En la mayoría de procesos industriales con reactores de lecho fluidos es necesario considerar la transferencia de materia y calor. Por ello, algunos autores como Agarwal [154] y La Nauze [155] afirman que la reacción química no puede ser el único proceso a tener en cuenta en la devolatilización en un lecho fluidizado, debido a que las partículas de combustible son de un tamaño

considerable y, por tanto, el gradiente de temperatura en la partícula no es despreciable. El número adimensional de Biot establece una relación cualitativa entre la convección en las inmediaciones de la partícula y la difusión del calor en su interior, por lo que es proporcional a la relación entre el gradiente de temperatura interno y el gradiente de temperatura externo.

$$Bi_t = hL / \lambda \quad 3.5$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor en la superficie; L es una longitud característica del cuerpo; y λ es la conductividad térmica del material del cuerpo. Cuando Biot adquiere valores pequeños, menores a 0,1, la partícula puede considerarse isoterma.

Para las condiciones típicas de un lecho, el valor de Biot suele estar comprendido entre 1 y 20, es decir, la convección exterior es mayor que la conductividad interna de la partícula y, por tanto, existe un gradiente de temperatura en el interior. Estos autores, Agarwal [154] y La Nauze [155], desarrollan un modelo donde la temperatura depende del tiempo y del lugar del interior de la partícula que se analiza. El resultado es que solo para partículas con un diámetro inferior a 300 μm en los lechos fluidos es la etapa cinética la que controla el proceso.

Continuando este trabajo, Pyle y Zaror [156] establecen una división de cuatro regímenes para el proceso de devolatilización. Esta división depende de los valores de los números adimensionales de Biot y Pyrolysis. El número de Pyrolysis analiza la competencia entre los procesos internos, la cinética y la conducción en el interior de la partícula.

$$Py = \lambda / kc_s \rho L^2 \quad 3.6$$

Con ambos números se relaciona no solo la transferencia de calor interna y externa (Biot); sino cómo tiene lugar en el interior de la partícula (Pyrolysis). Los cuatro regímenes se resumen en:

- $Bi_t < 1$ y $Py > 10$, en este caso la devolatilización está controlada por la cinética, la partícula tiene una temperatura uniforme y no afecta el tamaño de la misma.
- $Bi_t < 1$ y $Py < 10$, controla la transferencia de calor del entorno y por ello el tamaño de la partícula afecta a la velocidad de devolatilización.

- $Bi_t > 50$ y $Py < 0,001$, la cinética y la transferencia de calor del entorno son rápidas y la devolatilización es controlada por la conducción de la partícula.
- En el resto de casos hay que contemplar tanto la cinética como la transferencia calor.

Estos números adimensionales, Biot y Pyrolysis, pueden dar una primera idea de las simplificaciones que son adecuadas adoptar en el modelado. No obstante, las partículas que se introducen en los lechos fluidos de combustión tienen un tamaño mayor que en otro tipo de reactores y la transferencia de calor en los lechos fluidos es muy intensa, por lo que son los procesos internos los que limitan la velocidad de devolatilización. Por ello, los modelos de devolatilization para lechos fluidos más extendidos son los que consideran la transferencia de calor en el interior de la partícula y, solo en algunas ocasiones, incorporan la difusión de los productos en la partícula. Borghi et al. [97] modelan la devolatilization considerando que una vez liberados el 50 % de los volátiles, el modelo isoterma y no isoterma coinciden. En otro modelo más recientemente desarrollado, Ragland et al. [157] asumen que el ratio de devolatilización es igual a la velocidad de propagación de la onda de temperatura en el interior de la partícula. Sasongko y Stubington [158] establecen que el factor más determinante en este tipo de reactores es la transferencia de calor y el segundo la temperatura de operación, por ello modelan la devolatilización estudiando el perfil de temperatura durante todo el proceso. Otros como Saastamoinen [159] estudian la transferencia de calor dentro de la partícula sólo hasta el momento en el que se ha secado, tiempo durante el cual ha podido comenzar la devolatilización, y transcurrido ese periodo, la devolatilización pasa a ser controlada tan solo por la cinética. De uno u otro modo, tratan de tener en cuenta la transferencia de calor en el interior de la partícula para determinar de una manera más exacta dónde y cómo tendrá lugar la devolatilización.

3.1.2 Fragmentación primaria

La fragmentación es un proceso que rompe las partículas de combustible en partículas más pequeñas durante la combustión. Hay diferentes tipos de ruptura de partículas: fragmentación primaria, secundaria, percolación y por atrición, cuando se considera la combustión en lechos fluidizados, que tienen lugar en distintos momentos de la conversión de las partículas. La fragmentación primaria es la que aparece en las primeras etapas, durante el calentamiento de las partículas, el secado y la liberación de volátiles. El origen es un choque térmico, que da lugar a una intensa formación de volátiles cuando la partícula de combustible se introduce en el lecho fluidizado. Durante el secado, comienza la liberación de humedad y de gases volátiles

desde el interior de la partícula, los cuales dan lugar a una sobrepresión interna en el sólido que provoca su rotura y la expansión de las nuevas partículas que se forman (“*swelling*”).

La fragmentación primaria es la principal causa de fragmentación de las partículas de carbón en lecho fluidizado. Cuando tiene lugar, la devolatilización es más rápida, por lo que se genera una mayor cantidad de compuestos volátiles en un área local y con ella un defecto de oxígeno, además de una mayor posibilidad de elutriar partículas, pudiendo resultar en una menor eficiencia de combustión. Una temperatura del lecho mayor da lugar a una mayor velocidad de calentamiento, lo que conduce a una mayor tensión térmica y una mayor presión en el interior de la partícula. Cuanto más grande es el tamaño de partícula, la fragmentación se produce con mayor intensidad, por lo que la probabilidad de fragmentación aumenta.

Por lo tanto, algunos de los factores que pueden influir sobre el proceso de fragmentación primaria son: el gradiente de temperatura, las características físico-químicas, la cantidad de materia volátil, el peso molecular de los hidrocarburos formados durante la devolatilización, el diámetro de la partícula y la porosidad del carbón.

El comportamiento del fenómeno de fragmentación durante la devolatilización puede caracterizarse teniendo en cuenta tres posibles situaciones [140]. En primer lugar, puede ser que no cambien el número ni tamaño de las partículas, es decir, que sea inexistente. En segundo, es posible que las partículas se fragmenten, pero el volumen total de las partículas permanezca constante. La última posibilidad es que las partículas nuevas o existentes se expandan tras su fragmentación.

Realizar el modelo tanto del segundo como del tercer caso resulta un cometido complicado. Los esfuerzos para modelar la fragmentación primaria se concentran en analizar una gran cantidad de datos experimentales que permitan vislumbrar algún parámetro influyente en este proceso aleatorio para modelar correctamente la conversión de las partículas en un ambiente oxidante de un reactor de lecho fluido.

A continuación, se exponen los aspectos más relevantes en torno al fenómeno de fragmentación primaria, así como los principales planteamientos propuestos hasta la fecha para su modelado.

Dazic et al. [160] lograron cuantificar la tendencia de la fragmentación de un combustible con un ratio de la cantidad de volátiles y la humedad que contiene en equilibrio con el ambiente, PRN (*Pore Resistance Number*), Ec. 3.7. Si la partícula es muy porosa, la materia volátil puede ser liberada sin resistencia, sin cambiar el tamaño o

forma. Sin embargo, si la difusión de los compuestos volátiles se ve impedida por pequeños poros, en esta ocasión la fragmentación de las partículas tiene lugar.

$$\text{PRN} = V (\%)/W_{\text{eq}} (\%) \quad 3.7$$

Su investigación confirma para seis tipos de carbones que el ratio de fragmentación aumenta con el tamaño de las partículas. Aunque no facilita las probabilidades de fragmentación, el ratio definido anteriormente proporciona una primera estimación de las mismas basándose en el análisis inmediato, cuando alcanza valores superiores a 15, la partícula se fragmenta.

La relación de la fragmentación primaria con la cantidad de volátiles del combustible también es ampliamente analizada por Zhang et al. [161], estableciendo los índices de fragmentación cuantitativa de los diez carbones típicos de China y determinando la influencia con el rango y la dureza del carbón: cuanto mayor son éstas, menor es la probabilidad de fragmentarse. En cada condición experimental, repitieron las mediciones en nueve ocasiones con el fin de tener un conjunto de datos estadísticamente representativos. Al usar un gas de fluidización inerte, N₂, o aire, obtuvo la misma conclusión que Dazic; que la probabilidad de fragmentación es mayor cuando se tienen condiciones oxidantes.

Dacombe et al. [162] analizan la relación entre el contenido en volátiles y la fragmentación primaria de doce antracitas y carbones bituminosos de tamaños entre 1 y 4 mm. Su resultado fue que un mayor contenido de carbono y de cenizas aumenta el número de fragmentos finales cuando tiene lugar la fragmentación primaria, pero que ocurra la fragmentación primaria está directamente relacionado con el tamaño de la partícula estudiada.

Un factor operacional menos analizado es la velocidad de fluidización. Ragland y Pecson [163] presentan los experimentos realizados para carbones con un alto contenido en volátiles (lignito, sub-bituminoso y bituminoso) y elevada fragmentación primaria bajo diferentes velocidades de los gases comprendidas entre 0,8 y 1,8 m/s. Las conclusiones que obtiene son que el proceso de fragmentación depende en gran medida del tipo de carbón, un mayor contenido en volátiles favorece la fragmentación, y no presenta dependencia con la velocidad de fluidización.

Del conjunto de análisis de los estudios expuestos, es posible inferir que el modelado de la fragmentación primaria resulta todavía difícil. En términos generales, parece existir consenso en que la velocidad de fluidización no es determinante, mientras que el tamaño de la partícula y la cantidad de volátiles o el rango del combustible sí lo son.

No obstante, no se encuentra literatura en la que se establezca de manera sencilla un modelado de este proceso sin incluir una gran cantidad de experimentos para ello.

3.1.3 Composición y combustión homogénea de los volátiles

Además de conocer la velocidad con que los volátiles son liberados, expuesta en el apartado 3.1.1, y que se ve influenciada por la fragmentación primaria, es necesario determinar la composición de estos gases liberados y la cantidad de residuo sólido carbonoso restante. Las reacciones de formación de los volátiles son endotérmicas pero, una vez liberados, su combustión en las inmediaciones de la superficie de las partículas da lugar a un aumento de temperatura. Generalmente, los volátiles están formados por monóxido de carbono, hidrógeno, metano, etano y otros compuestos alifáticos. El proceso de devolatilización tiene lugar mediante etapas secuenciales, de modo que los gases formados y liberados van cambiando (aunque dichas etapas pueden evolucionar a distinto ritmo a lo largo de la partícula y, por tanto, aparecer especies liberadas simultáneamente). Así, el agua y los óxidos de carbono son liberados al comienzo, mientras que los hidrocarburos y el hidrógeno en la fase final del proceso [160]. Por lo que se puede deducir que si se alcanzan temperaturas más elevadas, los productos como el CH_4 se ven reducidos en favor de la formación de H_2 . En este caso el O_2 , en lugar de formar agua, queda libre para reaccionar con el “*char*” y dar lugar CO o CO_2 , aumentando la cantidad de volátiles que se liberan. Por tanto, el análisis inmediato proporciona una primera orientación de los volátiles de un combustible, pero solo estudiando las condiciones particulares de operación se conocerá su cantidad y las especies definitivas. En muchas ocasiones, además, la combustión comienza antes de finalizar la devolatilización, de manera que se liberan adicionalmente los productos típicos de la oxidación del “*char*” [137]. Este conjunto de procesos puede dar lugar a diferentes reacciones entre los compuestos que se liberan, recombinaciones de los productos y distintas estructuras del “*char*” residual. Determinar la composición y cantidad final es, en consecuencia, una estimación compleja.

3.1.3.1 Modelos

Para poder modelar las especies que se liberan durante la devolatilización es necesario conocer el tamaño de la partícula, la composición química, la temperatura del ambiente, la rampa de calentamiento y la atmósfera. Como se ha visto, los modelos estructurales sí que predicen las especies y su cantidad con mayor realismo, pero si se recurre a modelos más sencillos de la literatura se requieren diferentes aproximaciones.

En la mayoría de los estudios [132] se considera que durante la devolatilización se libera las siguientes especies: CH₄, C₂H₆, CO, CO₂, H₂, H₂O, NH₃ y H₂S, junto a una serie de hidrocarburos más pesados. Uno de los trabajos destacables sobre la cantidad que se forma de cada especie es el de Loison y Chauvin [148]. En él se relaciona a través de coeficientes la cantidad de H₂, H₂O, CO, CH₄ y gases pesados liberados en función de la cantidad de volátiles totales para una biomasa forestal. Fuller [164] aplica el mismo método para lignito incluyendo más detalle en los gases pesados que se forman, y finalmente Suuberg et al. [133] analizan una gran cantidad de carbones. Muchos autores [69, 165-167] que modelan la devolatilización en lecho fluido de combustión utilizan este método sencillo de Suuberg et al. [133] para predecir las especies de los volátiles. Consiste en suponer su liberación en la emulsión de la fase densa de lecho y establecer esta cantidad de formación de volátiles por medio de la temperatura, Ecs. 3.8-3.10, corrigiendo la materia volátil inicial (esta cantidad inicial se toma del análisis inmediato, pero la temperatura en del análisis no suele coincidir con la temperatura del reactor). A su vez, con dicha nueva cantidad determinada, se calculan el resto de especies formadas, Ecs 3.11-3.16.

$$V (\%) = V_0 - A - B \quad 3.8$$

$$A = e^{26,41-3,96 \ln T+1,15V_0} / 100 \quad 3.9$$

$$B = 0,2(V_0 - 0,109) \quad 3.10$$

$$CH_4 (\%) = 0,201 - 0,469 V + 0,241 V^2 \quad 3.11$$

$$H_2 (\%) = 0,157 - 0,868 V + 1,388 V^2 \quad 3.12$$

$$O_2 (\%) = 0,135 - 0,9V + 1,906 V^2 \quad 3.13$$

$$CO (\%) = 0,428 - 2,653 V + 4,845 V^2 \quad 3.14$$

$$H_2O (\%) = 0,409 - 2,389 V + 4,554 V^2 \quad 3.15$$

$$AP (\%) = -0325 + 7,279 V - 12,880 V^2 \quad 3.16$$

Este modelo se completa en muchas publicaciones [69, 165-167] con la aproximación de Fine et al. [168] para las especies de nitrógeno y azufre, Ecs. 3.17 y 3.18:

$$N = 0,0001T - 0,6 \text{ (kg/kg}_{\text{carbón}}) \quad 3.17$$

$$S = 0,0001T - 0,6 \text{ (kg/kg}_{\text{carbón}}) \quad 3.18$$

La aplicación de esta aproximación es directa y, por ello, aparece frecuentemente en modelos semiempíricos con cierto grado de detalle. Sin embargo, no respeta el balance másico de cada elemento del combustible y no tiene en cuenta la relación del poder calorífico de los volátiles con el carbono residual de la partícula.

Cuando hay una mayor cantidad de volátiles implicados en la transformación termoquímica, como puede ser en la combustión de la biomasa o en procesos de gasificación, se establece una cantidad de volátiles inicial liberada, y en función de la velocidad de la cinética de la formación de los compuestos predefinidos, generalmente CH_4 , C_2H_4 , H_2 , CO_2 , CO , se generan las correspondientes especies [169] o se calcula una tasa de producción proporcional a la velocidad [170]. Sin embargo, con esta simplificación, de nuevo no se cumple el balance másico de los elementos del combustible.

Otro método sencillo es el aplicado por Thunman et al. [171], que consideran que se forman seis especies o grupos principales: CO , CO_2 , H_2O , H_2 e hidrocarburos ligeros y pesados. Los ligeros son principalmente metano y etileno, en proporción aproximada de 1 a 3, lo cual resulta en una molécula equivalente de $\text{C}_{1,15}\text{H}_4$ con un valor calorífico de 49,4 MJ/kg. La fracción pesada de los hidrocarburos se representa comúnmente como $\text{C}_6\text{H}_{6,2}\text{O}_{0,2}$, con un poder calorífico inferior de 37 MJ/kg. Esta fórmula es un promedio de las especies de C_6H_6 y $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ formadas. Bajo estas premisas, se realiza el balance de energía global del combustible (Ec. 3.19) y de las especies (Ec. 3.20), así como los balances de masa correspondientes al C (Ec. 3.21), H_2 (Ec. 3.22) y O_2 (Ec. 3.23):

$$\text{PCI}_{comb} = Y_c H_c + Y_v H_v - H_{dev} \quad 3.19$$

$$Y_{CO} H_{CO} + Y_{CO_2} H_{CO_2} + Y_{H_2O} H_{H_2O} + Y_{H_2} H_{H_2} + Y_{C_i H_j} H_{C_i H_j} + Y_{C_m H_n O_k} H_{C_m H_n O_k} = H_v \quad 3.20$$

$$Y_{CO} \frac{M_C}{M_{CO}} + Y_{CO_2} \frac{M_C}{M_{CO_2}} + Y_{C_i H_j} \frac{M_{C_i}}{M_{C_i H_j}} + Y_{C_m H_n O_k} \frac{M_{C_m}}{M_{C_m H_n O_k}} = \frac{Y_{C,0} - Y_{char}}{1 - Y_{char}} \quad 3.21$$

$$Y_{H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} + Y_{H_2} + Y_{C_i H_j} \frac{M_{H_j}}{M_{C_i H_j}} + Y_{C_m H_n O_k} \frac{M_{H_n}}{M_{C_m H_n O_k}} = \frac{Y_{H_2,0}}{1 - Y_{char}} \quad 3.22$$

$$Y_{CO} \frac{M_O}{M_{CO}} + Y_{CO_2} \frac{M_{O_2}}{M_{CO_2}} + Y_{H_2O} \frac{M_O}{M_{H_2O}} + Y_{C_m H_n O_k} \frac{M_{O_k}}{M_{C_m H_n O_k}} = \frac{Y_{O_2,0}}{1 - Y_{char}} \quad 3.23$$

Para resolver la cantidad que se libera de cada una de las seis especies presentadas son necesarias dos ecuaciones adicionales. De la primera ecuación se obtiene la entalpía de los volátiles. A partir de mediciones de laboratorio en un lecho fluidizado a 850 °C, Thunman encuentra que la relación molecular de CO/CO₂ es de alrededor de 3, mientras que la de C_iH_j/CO₂ se sitúa en torno a 1,5. De esta manera cierra el balance energético y másico de los volátiles liberados. No obstante, no siempre se encuentra una solución coherente, y en ocasiones hay que reducir el número de especies que intervienen para resolver el sistema. Esta aproximación ha sido empleada también con otros ratios por Neves [172], en el ámbito de la gasificación.

A pesar de los esfuerzos realizados durante décadas para modelar la cantidad de volátiles y las especies que libera un combustible bajo unas condiciones, no existe un modelo simple que se aproxime a la realidad.

Una vez determinado el tiempo de devolatilización y las especies liberadas, el modelado de la reacción de los volátiles se puede plantear según dos hipótesis: suponiendo una combustión instantánea, o bien, teniendo en cuenta las velocidades de las reacciones de las especies, que serán más o menos rápidas dependiendo del mezclado en lecho, la temperatura y la concentración de los gases. La Tabla 3. 2 muestra algunas ecuaciones de las velocidades de algunas de las reacciones que experimentan los volátiles.

Tabla 3. 2. Velocidad de reacción de especies gaseosas producidas en la devolatilización de la partícula.

Reacción	Velocidad de reacción (mol/m ³ s)	Constante cinética	Ref.
CO+1/2O ₂ →CO ₂	$R_{CO} = 3,98^{10} e^{\left(\frac{-1,67 \cdot 10^5}{RT}\right)} Y_{CO} Y_{H_2O}^{0,5} Y_{O_2}^{0,25}$		[173]
CH ₄ +3/2O ₂ →CO+2H ₂ O	$R_{CH_4} = k C_{O_2}^{0,8} C_{CH_4}^{0,7}$	$k = 1,585 \cdot 10^{10} e^{(-24157/T)}$	[69]
2H ₂ +O ₂ →2H ₂ O	$R_{H_2} = k C_{O_2} C_{H_2}^{1,5}$	$k = 1,63 \cdot 10^9 T^{1,5} e^{(-3420/T)}$	[69]
C ₆ H _{6,2} O _{0,2} +4,45O ₂ → 6CO+3,1H ₂ O	$R_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} = k C_{O_2} C_{C_6H_{6,2}O_{0,2}}^{0,5}$	$k = 20700 T^{0,3} e^{(-9650/T)}$	[174]

3.1.4 Conversión del “char”

El último paso en el proceso de combustión es la conversión del residuo carbonoso y consiste principalmente en un proceso de oxidación, aunque también pueden presentarse reacciones de gasificación. Cuando se ha completado la devolatilización queda el residuo altamente poroso. A partir de este momento no se liberan más volátiles y, gracias a su carácter poroso, el oxígeno o el gas reactivo se puede difundir a través de la capa límite externa hasta el interior de la partícula. La tasa de conversión

del carbón depende de las reacciones químicas y de la transferencia de masa de los reactivos a través de la capa límite externa y en la región reactiva dentro de la partícula [175]. En un lecho fluido tienen lugar los distintos procesos de difusión del gas reactivo, desde la burbuja a la emulsión, de la emulsión hasta la superficie partícula que se está quemando y, una vez ahí, hasta los poros de la partícula. Tras la reacción se produce la difusión de los productos siguiendo el mismo camino que el reactivo de manera inversa hasta la burbuja o la emulsión.

La velocidad de cada paso determinará la combustión global del combustible. Por medio de los datos experimentales y del desarrollo de modelos se obtienen estas velocidades. Esta conversión aplicada en un reactor ayuda a predecir la eficiencia de combustión.

La expresión matemática de los fenómenos expuestos es:

- Difusión del gas a través de la película gaseosa que rodea la partícula:

$$-\frac{dC_i}{dt} = h_m (C_{i,g} - C_{i,s}) \quad 3.24$$

Donde h_m es el coeficiente de difusión.

- Difusión del gas a través de la partícula:

$$-\frac{dC_i}{dt} = D_{i,eff} \frac{dC_i}{dr} \quad 3.25$$

El coeficiente de difusión efectivo en el interior de la partícula, $D_{i,eff}$, es una combinación de los efectos de difusión molecular, D_i^m , y de las colisiones con las paredes, D_{kn} [176], es decir:

$$D_{i,eff} = 1 / D_i^m + 1 / D_{kn} \quad 3.26$$

Donde la difusión de Knudsen (D_{kn}), que depende de la velocidad molecular y del radio de los poros (r_{pom}), suele adoptar la expresión de la Ec.3.27 [177].

$$D_{kn} = 97r_{poro} \sqrt{T_p / M_i} \quad 3.27$$

- Reacción en el núcleo no reaccionado. Históricamente, los parámetros cinéticos de la conversión del “char” se ha modelado en base a la correlación de Arrhenius con orden n :

$$-\frac{dC_i}{dt} = k_c C_i^n \quad 3.28$$

Donde la k_c suele adoptar la expresión de Arrhenius y es la constante verdadera de la reacción. Cuando esta constante engloba el proceso anterior, la difusión interna través de los poros y hasta los poros, se dice que es la constante aparente.

Cada uno de los fenómenos representa una resistencia para la combustión del sólido ($\Omega_1=1/h_m$, $\Omega_2=1/D_{i,eff}$ y $\Omega_3=1/k_c$) y cada una de ellas adquiere una importancia dependiendo de las condiciones del ambiente y las propiedades del combustible. Existen tres números adimensionales que establecen las relaciones entre estas tres resistencias: Thiele (Ec. 3.29), Sherwood (Ec. 3.30) y Biot (Ec. 3.31):

$$Th = \Omega_2 / \Omega_3 \quad 3.29$$

$$Sh = \Omega_2 / \Omega_1 \quad 3.30$$

$$Bi_m = (\Omega_2 + \Omega_3) / \Omega_1 \quad 3.31$$

Thiele compara la importancia relativa entre los dos procesos internos, la transferencia de masa y la cinética; Sherwood relaciona la difusión interna y externa del gas; y, por último, Biot –máscico– estudia la relevancia relativa de los procesos internos y externos, es decir, la reacción cinética y la difusión interna frente a la difusión del gas reactivo en el exterior. De este modo, se establecen diferentes regímenes de conversión en función del predominio de cada una de ellas que se ilustran en la siguiente Figura 3. 2.

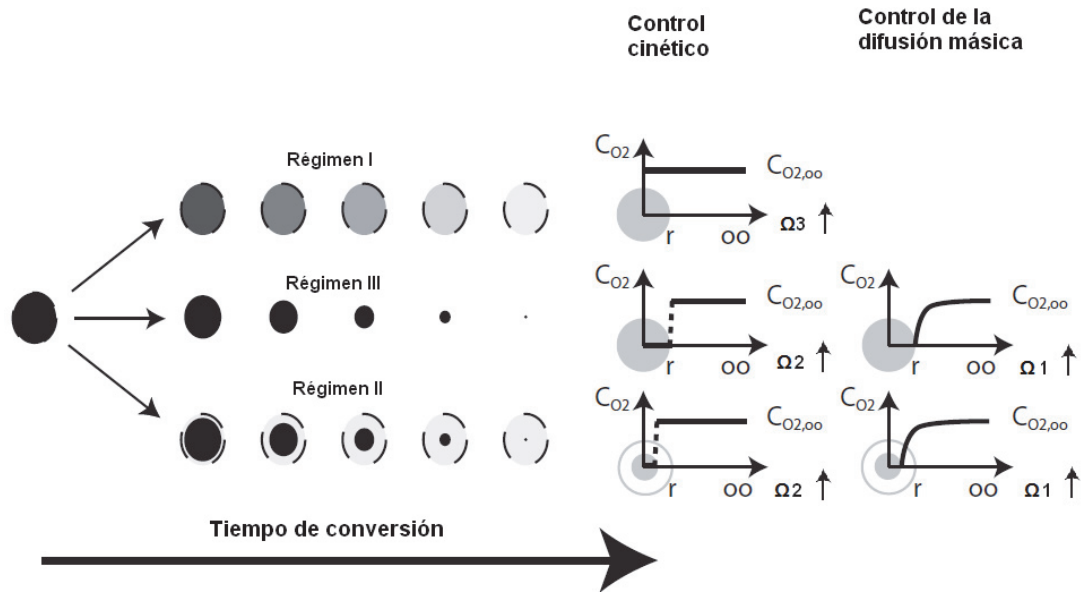


Figura 3. 2. Diferentes regímenes de conversión de la partícula, adaptada de [178].

En función de estas resistencias se suelen definir tres regímenes de conversión. A bajas temperaturas o con sólidos con poca reactividad intrínseca, la velocidad de reacción del sólido es lenta y una molécula gaseosa que se introduce en la partícula puede difundir profundamente en su interior antes de reaccionar con la superficie del sólido. En estas condiciones, la concentración de gas en el sólido es uniforme e igual a la concentración de este en la corriente de gas. La velocidad de reacción está controlada por la reacción química superficial, siendo la energía de activación aparente igual a la verdadera. Bajo estas condiciones la conversión tiene lugar en el régimen I. A mayores temperaturas o con sólidos con mayor reactividad intrínseca, el régimen presente es el II, donde la penetración del gas reaccionante se reduce a una estrecha franja de sólido cercana a la superficie externa. En esta ocasión, la energía de activación observada suele ser la mitad de la energía de activación verdadera. Por último, a temperaturas todavía más elevadas o con sólidos muy reactivos, la velocidad de reacción se hace tan alta que el proceso global es controlado por la difusión del gas reactivo a través de la película gaseosa, por tanto la energía de activación es mucho más baja que la verdadera, régimen III [140]. En los dos últimos casos, se pueden distinguir dos situaciones para cada uno de ellos, cuando la difusión interna puede ser despreciable y cuando adquiere importancia ($\Omega_2 \uparrow$).

En los lechos fluidos circulantes, las partículas suelen quemarse en el régimen I, que también sirve para partículas de pequeño diámetro en calderas convencionales y se corresponden con el dominio de la Ω_3 . Si las velocidades de difusión y de reacción son comparables, hay penetración del oxígeno en la partícula, en cuyo caso el régimen

que tiene lugar es el II con valores de resistencia similares, generalmente con partículas de tamaño medio. Cuando la cinética es más rápida que la difusión exterior, el oxígeno se consume antes de que entre en la partícula, de modo que el modelo aplicable sería el III, lo cual suele suceder para diámetros de partículas grandes donde la Ω_1 es la resistencia dominante.

Los tres regímenes son importantes en un lecho fluido burbujeante, el régimen I probablemente esté presente en las partículas de pequeño tamaño que se arrastran fuera del lecho, el II para las de tamaño medio y el III para las más grandes.

3.1.4.1 Modelos

Una vez las etapas que intervienen en la reacción del residuo carbonoso están definidas, se pueden abordar los modelos que se plantean en la literatura que permiten conocer el tiempo de conversión de la partícula. Los modelos se dividen en globales e intrínsecos. Los primeros consideran que las partículas son impermeables a la difusión de los gases en su estructura porosa. Se basan en calcular la velocidad de reacción con la energía de activación aparente y la concentración de oxidante en la superficie de la partícula. Para ello, se incluyen todos los efectos intrínsecos de la partícula a través de constantes cinéticas empíricas que hay que recalculan para cada carbón y condiciones de operación. En este caso, la velocidad de la reacción de oxidación se puede modelar generalmente de dos maneras [56]:

- *Núcleo decreciente (diámetro de partícula decreciente, densidad constante)*. La reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida. Después, la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y el sólido inerte (cenizas). De este modo, existe un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción (regímenes II y III de la Figura 3. 2). Las etapas son:
 - Difusión del oxidante hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que la rodea.
 - Penetración y difusión del oxidante a través de la capa de ceniza, si la hay, hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
 - Reacción con el sólido en la superficie de reacción.

En condiciones en las que la resistencia de difusión es alta, este modelo es muy adecuado (Ω_1 es la predominante).

- *Conversión progresiva (diámetro de partícula constante, densidad decreciente)*. El gas penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, por tanto el sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, la cual va disminuyendo su densidad hasta su desaparición total. Este modelo se adecúa más cuando la Ω_3 determina el proceso, es decir, la cinética (régimen I).

La siguiente Tabla 3.3 muestra las aproximaciones consideradas en la literatura para lechos fluidos.

Tabla 3. 3. Hipótesis de la conversión del “char” en lecho fluido.

Autor	Referencia	Tipo de reactor	Modelo	Régimen
Fan et al., 1979	[179]	LFB	Conversión progresiva	III
Adánez et al., 1995	[60]	LFC	Núcleo decreciente	II
Basu et al., 1999	[140]	LFC	Núcleo decreciente	II
Gayán et al., 2004	[141]	LFC	Núcleo decreciente	II
Everson et al., 2005	[180]	LFP	Núcleo decreciente	II
Yang et al., 2007	[67]	LFB	Núcleo decreciente	II+capa de cenizas
Van den Velden et al., 2007	[142]	LFC	Conversión progresiva	III
Gungor et al., 2008	[69]	LFC	Núcleo decreciente	II

Los modelos intrínsecos relacionan la velocidad de oxidación del residuo con el área superficial activa, considerando un perfil de concentraciones de oxígeno en el interior de la partícula. En este caso, se obtienen expresiones cinéticas generales que dependen de la estructura del combustible y las condiciones de operación. Su aplicación sigue siendo válida cuando se cambia algún parámetro de operación. Para estos modelos es necesario describir la morfología porosa del residuo y la difusión del oxidante a través de los poros. Entre los factores que habitualmente se utilizan para modelarlo se encuentran, el tamaño de la partícula, la densidad aparente, el área superficial activa del residuo carbonoso, la temperatura de la partícula y la tortuosidad [181]. Para su desarrollo es necesario conocer cómo es la estructura inicial del carbón y su evolución durante su conversión. Dependiendo del tamaño de los poros, la difusión de los gases a través de ellos adquiere mayor o menor importancia. Conforme va transcurriendo la combustión, el tamaño de los poros aumenta pero, por otro lado, se alcanza un límite cuando los poros se hacen tan grandes que sus paredes se colapsan. En este momento, el área superficial comienza a decrecer [182].

Generalmente, en este tipo de modelos, se opta por considerar que el proceso de difusión que tiene lugar en un determinado tamaño de poro y, posteriormente, se extiende el comportamiento individual al resto de la partícula a través de modelos estadísticos que describen la distribución del tamaño de poros en la partícula [175]. De esta manera, no se establece una difusividad isotropa en toda la partícula, sino que

ésta varía con la posición y con el nivel de combustión alcanzado. Algunos modelos incluyen la presencia de poros ciegos, coalescencia de poros, etc.; esto permite un conocimiento más detallado de los procesos, pero incrementa en gran medida la complejidad del cálculo. Describir adecuadamente la morfología porosa del residuo carbonoso y la difusión de los gases es la clave de estos modelos.

3.1.4.2 Productos de la oxidación

En los modelos de oxidación del “char”, la relación de las especies de monóxido y dióxido de carbono que se forman resulta siempre un parámetro de determinación compleja, ya que no se dispone de medios para medir la concentración de estos gases justo en las proximidades de la partícula, sino que se disponen de medidas lejanas a la partícula donde los gases han continuado reaccionando.

El producto principal de la conversión de “char” es CO, parte del cual puede continuar reaccionando para formar CO₂ dentro de la partícula o, en función de la temperatura, en la capa límite externa de la misma. La reacción de combustión y la oxidación del CO dentro de la partícula pueden elevar la temperatura del carbón entre 100 °C y 200 °C por encima de la temperatura de los alrededores.

Algunos autores han establecido relaciones basadas en la temperatura de la partícula, semejantes a la expresión de Arrhenius, algunas de las cuales se indican en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Ratio de conversión de C a CO o CO₂.

Autor	Referencia	Tipo de reactor	Ratio CO/CO ₂
Arthur et al., 1951	[183]	LFC	$\frac{CO}{CO_2} = 2400 \exp\left(\frac{-51830}{RT_p}\right)$
Linjewile et al., 1994	[184]	LFB LFC	$\frac{CO}{CO_2} = \left(\frac{1+2f}{1+f}\right)$ $f = 0,00472 \exp(4539/T_p)$ 970 < T _p < 1220 K
Cui et al., 2001	[185]	LFP	$\frac{CO}{CO_2} = \left(\frac{2+2f}{2+f}\right)$ $f = 4,3 \exp(-3390/T_p)$

En función del régimen en el que está teniendo lugar la conversión se definen tres mecanismos de reacción para los sólidos en los lechos fluidos [84,140], caracterizados en cada caso por el régimen de conversión: la difusión externa del gas hasta la

partícula (régimen III), la reacción en la partícula (régimen I) o ambas por igual (régimen II).

- Mecanismo I: El oxígeno difunde hasta la superficie del carbón y se oxida a CO, que en la fase gaseosa se oxida rápidamente a CO₂. Este proceso tiene lugar a temperaturas entre 900 °C y 1300 °C, con diámetros de partícula superiores a 1 mm y números de Reynolds bajos. La difusión es más rápida que la cinética.
- Mecanismo II: El oxígeno difunde hasta la superficie del carbón y se producen dos especies en la superficie, CO y CO₂. Ambos productos se alejan de la partícula y, ya en fase gas, el CO se puede oxidar a CO₂. Se da en partículas pequeñas y a bajas temperaturas. Las reacciones suceden en la superficie. La cinética y la difusión determinan la velocidad del proceso.
- Mecanismo III: En este caso, el oxígeno no alcanza la partícula, sino que reacciona con el CO que rodea a la partícula. Parte del CO₂ formado vuelve a la partícula y se reduce a CO, aunque se asume que parte del O₂ también alcanza la partícula para formar CO, porque si no el proceso solo de gasificación sería muy lento. La cinética es más rápida que la difusión.

De esta manera quedan definidas tanto la velocidad de cada fase como las especies que se forman en la partícula. Hasta el momento, las reacciones presentadas giran en torno a un gas reactivo, el oxígeno. No obstante, se verá que, tanto el H₂O como el CO₂ pueden llegar a tener relevancia cuando sus concentraciones son altas, como es el caso de la oxicomustión, promoviendo reacciones de gasificación.

3.1.5 Fragmentación secundaria

La fragmentación secundaria tiene lugar durante la conversión del “*char*” (después de la devolatilización), cuando los poros dentro de la partícula empiezan a crecer, lo cual puede debilitar la estructura de la misma. Al aumentar la porosidad del “*char*”, se generan enlaces mecánicamente débiles entre las diferentes partes de la partícula. La partícula se fragmenta cuando estas uniones débiles se rompen [186]. La fragmentación secundaria genera partículas de tamaño relativamente grande en relación a la partícula madre, que suelen permanecer en el lecho durante tiempos de residencia elevados.

La fragmentación puede ser caracterizada en términos de su factor de multiplicación, de la probabilidad de fragmentación de los diferentes combustibles y del tamaño de

las partículas. La relación de la fragmentación de la Ec.3.22, N_m , expresa el número de partículas formadas en la fragmentación:

$$N_m = N_{frag} / N_{in} \quad 3.32$$

N_{frag} es el número total de partículas tras la fragmentación y N_{in} es el número de partículas originales alimentadas al reactor.

Los estudios muestran que la fragmentación secundaria solo se produce a partir del momento en que las partículas han alcanzado conversiones superiores al 20 %. Arena et al. [187] estudiaron la fragmentación secundaria en un LFC con un carbón bituminoso. En partículas más grandes de 4 mm con un bajo grado de conversión, los puentes que conectan los elementos de la partícula quemándose no eran lo suficientemente débiles como para romperse. Por su parte, en las partículas más pequeñas y con un alto grado de conversión, el tamaño es demasiado pequeño como para reaccionar a las colisiones con la fragmentación. La conclusión fue que el grado de conversión de la partícula controla el factor de multiplicación de la fragmentación secundaria, mientras que el tamaño de partícula del inerte o la velocidad de fluidización son factores menos relevantes. De igual forma Chirone et al. [188] estudiaron la fragmentación secundaria en carbones bituminosos en un lecho fluido, pero esta vez cambiando el porcentaje de O_2 a la entrada entre un 4 % y un 21 %. Resultó que la relación más probable que encontró entre el diámetro final e inicial de las partículas era 0,8. El modelo suponía una distribución gaussiana final para la distribución de tamaños de las partículas, considerando no solo la fragmentación secundaria sino también la atrición. Cui et al. [189] realizaron un trabajo basado en cinco carbones donde de nuevo descartaba la influencia de tener distintas concentraciones de O_2 alrededor de la partícula en el ratio N_{frag}/N_{in} , mientras que sí la tenía el máximo índice de reflectancia del carbón, que indica el rango del combustible. Este parámetro determinaba hasta dónde evolucionaba la fragmentación secundaria en el interior del lecho fluido. La fragmentación decrecía cuando el rango del combustible se incrementaba. También se incluían las probabilidades más elevadas sobre el momento en el que tenía lugar la fragmentación respecto a la conversión de la partícula. Y, de nuevo, se recurría a funciones estadísticas para modelar la fragmentación secundaria y determinar la probabilidad para una partícula con un tamaño inicial determinado.

Al igual que ocurre con la fragmentación primaria, se consiguen esclarecer los parámetros más relevantes, pero no se establece una buena y sencilla aproximación para incorporar a los modelos dada la naturaleza aleatoria del fenómeno.

3.2 ESTUDIOS ESPECÍFICOS EN OXICOMBUSTIÓN

Hasta el momento la revisión presentada ha tratado el modelado de las distintas fases que experimentan las partículas sólidas durante su combustión con aire, haciendo especial énfasis en los lechos fluidos. Sin embargo, no se ha hecho distinción entre modelos de partículas en ambiente de aire y modelos en atmósferas formadas por mezclas de O_2/CO_2 . No existen modelos desarrollados específicamente para procesos de oxicomustión, y la bibliografía disponible al respecto no es tan extensa como para la combustión de partículas con aire, si bien existen algunos estudios publicados sobre la conversión de diferentes combustibles en atmósferas características de esta tecnología de oxicomustión. En ellos se puede ver qué influencia tiene sobre el proceso la presencia de O_2/CO_2 y en qué aspectos hay que hacer hincapié a la hora de modelar la conversión de las partículas en ellas.

El primer punto a tener en cuenta en esta nueva atmósfera, es la menor difusividad del O_2 en el CO_2 . Los diagramas clásicos predicen la ocurrencia de los diferentes mecanismos de conversión ya expuestos, en función de la temperatura para un diámetro determinado, sin embargo, bajo condiciones de oxicomustión, la zona donde predomina el régimen III se presenta en un mayor rango de temperaturas que en aire, debido a que la difusión de los reactivos en el gas de CO_2 es más lenta [190]. Pohlman et al. [191] estudian la morfología y la apariencia del residuo carbonoso en atmósferas de O_2/CO_2 y atmósferas convencionales (O_2/N_2) con concentraciones de oxígeno similares. A pesar de ser difícilmente distinguibles a través de un microscopio óptico, descubre cómo para partículas que se queman en presencia de CO_2 , el régimen dominante es la difusión, mientras que con aire, es la cinética.

La mayoría de los estudios publicados hasta ahora están orientados hacia la conversión de los carbones en calderas de pulverizado, en las cuales el diámetro de partícula es pequeño, la temperatura elevada y se alejan de los regímenes de conversión dominantes en el lecho. Sin embargo, estos estudios ayudan a clarificar algunos aspectos de la nueva atmósfera presente.

En relación al proceso de devolatilización, Rathman et al. [192] examinan la reactividad de cuatro carbones pulverizados hallando una mayor cantidad de volátiles en atmósferas de CO_2 , posiblemente debido a la gasificación a altas temperaturas, por encima de 1030 K. Este estudio contradice otras investigaciones como la de Brix et al. [193] que no encuentran diferencias en la devolatilización con N_2 o CO_2 , ni efecto alguno que implique una posible gasificación con CO_2 . Mientras que Molina y Shaddix [194] señalan un breve retardo en su primera investigación, pero un estudio suyo posterior llevado a cabo en atmósferas oxidantes ya no revela ninguna diferencia

en los tiempos de devolatilización [195]. Uno de los pocos trabajos realizados en un lecho fluido, sobre la devolatilización de las partículas y las posibles diferencias en N_2 o CO_2 sí que resalta la influencia de las reacciones de gasificación durante la devolatilización y la mayor liberación de volátiles en condiciones de oxicomcombustión [54].

Para la conversión del “*char*”, Rathman et al. [192] vuelven a destacar la discrepancia encontrada en los tiempos de combustión de distintos carbones y los cambios de temperatura que alcanza la partícula, descubriendo mayores diferencias para los carbones bituminosos que para los lignitos. En este caso, coincide con Brix et al. [193], los tiempos de combustión con idéntica concentración de oxígeno eran entre un 44 % y un 80 % más largos en mezclas de O_2/CO_2 comparadas con O_2/N_2 . Estos resultados se obtienen para concentraciones de oxígeno de entre el 5 % y el 28 % y tiempos de residencia de hasta un segundo.

Molina y Shaddix [194] utilizan en su investigación un carbón pulverizado bituminoso de alta volatilidad en atmósferas de N_2 y CO_2 para dos concentraciones diferentes de oxígeno (21 % y 30 %). De nuevo, sus resultados muestran las diferencias en la temperatura de ignición del carbón y en el tiempo requerido para su combustión. El tiempo de combustión para atmósferas de 21/79 % de O_2/CO_2 es de aproximadamente un 11 % más que en la mezcla de N_2 equivalente a la misma temperatura de gas. No obstante, aumentando la concentración de O_2 hasta el 30 %, la diferencia de los tiempos de conversión se reducen aproximadamente al 8 % y la temperatura de ignición resulta similar a las condiciones con aire. Los autores explican estas observaciones por la mayor capacidad térmica ($\rho_g C_p$) del gas CO_2 y la menor difusividad de los componentes gaseosos de CO_2 en comparación con el N_2 . Estos factores provocan un retraso en el encendido y una velocidad de conversión menor. Qiao et al. [196] apoyan esta teoría pero destaca que la proporción de O_2 en el ambiente de combustión afecta más a la conversión de la partícula que no el tipo de gas que lo diluye. A medida que aumenta la concentración de O_2 , aumenta la velocidad y el tiempo de combustión se acorta. Además, aparecen mayores cantidades de CO debido a la reacción de gasificación entre el carbón y el CO_2 [197].

Bejarano y Levendis [198] llevan a cabo experimentos en atmósferas de O_2/N_2 y O_2/CO_2 con un carbón bituminoso, un lignito y un carbón sintético a elevadas temperaturas. Gracias al uso de un pirómetro de tres colores son capaces de medir la temperatura de la partícula durante su combustión. La fracción molar del O_2 se incrementa desde 0,2 hasta 1 en ambas atmósferas. La temperatura de la partícula varía desde 1850 K hasta 3200 K y los tiempos totales de combustión (considerando tanto la de los volátiles como la del “*char*”) disminuyen desde 125 ms hasta 12 ms,

diferencia superior a la expuesta por Molina y Shaddix [195], pero al operar a mayores temperaturas, un mayor grado de gasificación puede ser la causa de la discrepancia.

Al igual que Rathman et al. [192], Bejarano y Levendis [198] detectan una diferencia en la respuesta según los combustibles utilizados. Cuando los experimentos se realizan con lignito, se observa una menor diferencia de temperatura de las partículas bajo atmósferas de N_2 y CO_2 (100 K) que con la combustión del carbón bituminoso. Se obtienen temperaturas similares para la combustión del lignito con aire cuando se opera con mezclas de CO_2 con un 25 % de O_2 . Por el contrario, para el bituminoso se necesitan concentraciones de O_2 del 30 % para alcanzar la misma temperatura. Además, como en los estudios de Rathnam, los tiempos de conversión del lignito resultan ser inferiores a los de carbón bituminoso, con pequeñas diferencias entre O_2/N_2 y O_2/CO_2 . Bejarano y Levendis atribuyen este comportamiento a la mayor reactividad y el menor contenido de carbono fijo del lignito. Por tanto, es probable que durante la combustión de un carbón de bajo rango se presente un efecto más pronunciado en la conversión de carbón cuando se emplea gas CO_2 .

Estos primeros estudios sobre el comportamiento de diferentes carbones pulverizados en atmósferas de oxidación son una primera referencia para los efectos que se pueden presentar en los lechos fluidos. La investigación de Krzywanski et al. [54] basada en un carbón bituminoso en un lecho fluidizado circulante de 0,1 MW_t entre 1073 K y 1273 K y bajo concentraciones de O_2 entre 21 % y 35 %, además percibe un incremento del área superficial mientras aumenta la concentración de oxígeno. Este efecto es apoyado por Li et al. [199-200] que analizan un carbón de bajo rango, un bituminoso y una antracita y afirma que la mayor diferencia entre el “*char*” formado en una u otra atmósfera reside fundamentalmente en su estructura porosa, siendo en una atmósfera de O_2/CO_2 los poros más gruesos y compactos, lo que contribuye conjuntamente al cambio de área interna y a reducir la fragmentación del mismo.

La revisión expuesta acerca de las investigaciones de oxidación permite obtener importantes conclusiones para caracterizar y modelar la conversión de la partícula en este tipo de atmósferas. Las más relevantes son:

- El régimen de combustión dominante cambia cuando está presente el CO_2 como gas que diluye el O_2 , aumentando la importancia del proceso de la difusión de las especies reactivas frente a los parámetros cinéticos.
- Una mayor temperatura puede favorecer reacciones de gasificación.

- Se requieren mayores concentraciones de oxígeno para compensar su menor difusividad en el CO₂ y la mayor capacidad calorífica del CO₂, y así asemejarse a las condiciones convencionales de atmósferas de aire. Aunque algunos autores concluyen que no es la mayor capacidad calorífica del CO₂ sino el carácter endotérmico de las reacciones de gasificación (entre CO₂ y “*char*”) lo que retrasa la ignición de las partículas.
- La mayoría de los autores están de acuerdo en que los tiempos de devolatilización no se ven prácticamente afectados en ambientes de O₂/CO₂. Por el contrario, sí que se ven modificados los tiempos de oxidación del “*char*”, junto a la distribución de poros y a la disminución de la probabilidad de fragmentación.
- Finalmente, el factor determinante para todos los procesos es la concentración de O₂, frente al cambio del gas o gases que le acompañen.

3.3 MODELO DE LA CONVERSIÓN DE LA PARTÍCULA EN CONDICIONES DE OXICOMBUSTIÓN

Tras la revisión general de los modelos disponibles para aire y las particularidades que aparecen con la oxidación, se selecciona un conjunto de modelos semiempíricos y se implementa un submodelo para cada una de las etapas descritas: secado y devolatilización, fragmentación primaria, formación y combustión de volátiles, conversión del “*char*” y fragmentación secundaria. El criterio seguido en la elección de todos los modelos es aquel que permite definir con suficiente detalle los procesos, con el fin de poder evaluar las diferencias entre las dos atmósferas con las que se va a trabajar, aire y mezclas de O₂ y CO₂.

El modelo final es validado en diferentes atmósferas, se obtienen desviaciones admisibles y, por ello, es acoplado finalmente al modelo global de combustión del lecho. Además, sirve también para obtener los parámetros cinéticos de los combustibles.

3.3.1 Secado y devolatilización

La liberación de la humedad y los volátiles son procesos cinéticos que vienen condicionados por la transferencia de calor, especialmente, cuando se trata de partículas con cierto tamaño (> 350 μm) como las que se introducen en los lechos fluidos, en las que se genera un perfil de temperaturas en su interior. Esto justifica la necesidad de modelar el secado y la devolatilización conjuntamente ya que, en la

mayoría de las ocasiones, el primer proceso va a condicionar la velocidad del segundo. El modelo que se va a exponer para ambos procesos incluye tanto la posibilidad de solapamiento como que tengan lugar secuencialmente.

Como punto de partida, se asume que la temperatura del ambiente es muy superior a la temperatura de evaporación del agua. Dado que la resolución del perfil de temperaturas mientras se libera materia de la partícula no resulta sencilla se ha adoptado una solución analítica desarrollada por Palchonok et al. [201]. En primer lugar, se asume que la temperatura de la partícula alcanza los 100 °C en su superficie en el momento que entra en el reactor y se va calentando mientras el frente de evaporación avanza hacia el interior. El número adimensional que relaciona esa transferencia de calor externa e interna de la partícula es el número de Biot ya presentado en la Ec. 3.5. En este estudio se considera que la conductividad térmica del “*char*” es aproximadamente la misma que la conductividad de la partícula seca, que difiere de la partícula húmeda. Para determinar la velocidad de evaporación, se requiere el gradiente de temperatura entre la superficie y el frente de evaporación, el cual se encuentra a 100 °C. El perfil de temperatura se evalúa entre el frente de evaporación y la superficie de la partícula, suponiendo estados estacionarios para cada pequeño intervalo de tiempo. La ecuación con la que se determina el perfil de temperaturas en el interior de la partícula desde el frente de evaporación hasta la superficie es la Ec.3.33. Con estas suposiciones, se determina la velocidad de evaporación basada en la pérdida de peso y en el tiempo del proceso. Cuando la humedad es inferior al 10 %, el calor necesario para aumentar la temperatura de la partícula deja de ser despreciable frente al calor perdido por la evaporación del agua, por lo que se incluye en el balance la capacidad calorífica de la partícula y su incremento de temperatura. Este caso es el de la mayoría de los carbones, no así de la biomasa:

$$\frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n u_g \rho_g c_{pg} T \right) = 0 \quad 3.33$$

Para resolver la Ec. 3.33 se necesitan dos condiciones de contorno en las que se asume que en la frontera de la partícula el calor que recibe del entorno es igual al calor que se transfiere por conducción en el interior de la misma (Ec. 3.34) y que el frente de evaporación se encuentra a la temperatura de 100 °C (Ec. 3.35). Esta temperatura de evaporación debería ser la de saturación bajo las condiciones de cada reactor, aunque suponiendo 100 °C el error es pequeño.

$$-\lambda_c \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r_0} = h_{eff} (T_{r_0} - T_\infty) \quad 3.34$$

$$T_{r=r_m} = 100 \text{ }^\circ\text{C} \quad 3.35$$

El coeficiente de transferencia efectivo, h_{eff} , se define en base a dos componentes: un coeficiente de convección, y uno aparente de radiación. Para su cálculo, se recurre a correlaciones a un amplio estudio realizado por Palchonok et al. [202] donde analiza exhaustivamente todas las correlaciones hasta el momento desarrolladas para obtener el número de Nusselt más apropiado en el interior de un lecho. Los mejores resultados se consiguen con la expresión que aparece a continuación en la Tabla 3. 5. Para el coeficiente de radiación se aplica la correlación de la Ec. 3.41 de la Tabla 3. 5, ampliamente extendida.

El estudio de la transferencia de calor de cada partícula se evalúa en una dimensión, asumiendo que la geometría de las partículas de combustible se corresponden con esferas, cilindros o planos infinitos [203]. La dimensión principal considerada en cada geometría es el radio en las dos primeras; y el espesor en la última. En el caso de esta tesis se optado por la geometría esférica para el carbón y la cilíndrica para la biomasa forestal (Anexo 2.2 Combustibles).

Tabla 3. 5. Coeficiente de transferencia de calor en el interior del lecho [202].

$h_{conv} = \frac{Nu \lambda_g}{d_p}$	3.36
$Nu = (Nu_i - Nu_\infty) \left(\frac{d_p}{d_i} \right)^{0,33} + Nu_\infty \left(\frac{d_p}{d_i} \right) \phi^P$	3.37
$Nu_i = 6 + 0,117 Ar_i^{0,39} Pr^{0,33}$	3.38
$Nu_\infty = 0,85 Ar_i^{0,19} + 0,006 Ar_i^{0,5} Pr^{0,33}$	3.39
$P = 2/3; d_i \geq 500 \mu m$	3.40a
$P = 0; d_i < 500 \mu m$	3.40b
$h_{rad} = \sigma \frac{1}{1/\varepsilon_p + 1/\varepsilon_i^{0,485} - 1} \frac{(T_p^4 - T_b^4)}{(T_p - T_b)}$	3.41

Junto a las condiciones de contorno, se lleva a cabo la adimensionalización de la Ec. 3.33 [201], cuya solución analítica proporciona el gradiente de temperatura adimensional en el frente de evaporación. La adimensionalización consiste en incluir en la Ec. 3.33 la longitud adimensional $\xi = r/r_0$, la temperatura $\theta = (T - T_\infty)/(T_m - T_\infty)$ y

definir la posición del frente de evaporación como $\xi_m = X_m^{1/(1+n)}$, donde n hace referencia a la geometría de la partícula ($n=0$ - plano; $n=1$ - cilindro; $n=2$ - esfera) y X_m , es la fracción de agua remanente en la partícula. El resultado de la adimensionalización es la Ec. 3.42.

$$\frac{1}{\xi^n} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^n \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + \frac{\xi^n c_{pg} (T_\infty - T_m)}{H_{m,eff}} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_m} - \frac{1}{\xi^n} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad 3.42$$

Para concluir, se introducen dos constantes más que hacen referencia a la entalpía requerida para evaporar el agua, α , y a la temperatura adimensional en el lugar donde está teniendo lugar la evaporación, β . $H_{m,eff}$ es la energía para incrementar la temperatura de la humedad de la partícula hasta la de evaporación junto a la entalpía de evaporación.

$$\alpha = \xi_m^n c_{pg} (T_\infty - T_m) / H_{m,eff} \quad 3.43$$

$$\beta = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi_m} \quad 3.44$$

Finalmente, la ecuación adimensional queda de la siguiente manera, Ec 3.45:

$$\frac{1}{\xi^n} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^n \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + \beta \alpha \frac{1}{\xi^n} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad 3.45$$

Y las dos condiciones de contorno son:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_1 = Bi_t \theta \Big|_1 \quad 3.46$$

$$\theta \Big|_{\xi_m} = 1 \quad 3.47$$

La solución analítica de la temperatura en cada punto de la partícula de combustible, θ , y del gradiente entre la superficie y el frente de evaporación, β , vienen dadas por las Ecs. 3.48 y 3.49 respectivamente.

$$\theta = \frac{\alpha \beta + Bi_t e^{(\alpha \beta \xi^{1-n})}}{\alpha \beta + Bi_t e^{(\alpha \beta [\xi_m]^{1-n})}} \quad 3.48$$

$$\beta = -\frac{\alpha \beta Bi_t e^{(\alpha \beta \Gamma[\xi_e])}}{\xi_m^n \alpha \beta + Bi_t e^{(\alpha \beta \Gamma[\xi_m]-1)}} \quad 3.49$$

Donde $\Gamma[\xi] = 1 - \xi$ para un plano, $\Gamma[\xi] = -\ln(\xi)$ para un cilindro y $\Gamma[\xi] = 1/\xi - 1$ para una esfera. Más detalles de la aplicación de este modelo pueden encontrarse en [171, 201, 203].

De esta manera, ya se puede definir la velocidad de secado adimensional, como se muestra en la Ec. 3.50 y el tiempo característico de secado en la Ec. 3.51:

$$r_m = -\frac{(n+1)(1-Y_m)}{r_o^2} \frac{c_s}{Y_m} \frac{c_p}{c_{pg}} a_p \alpha \beta \quad 3.50$$

$$\tau = \frac{X_m}{1-X_m} r_o^2 \frac{\rho_{s,d}}{\lambda_c} \frac{H_{m,eff}}{(T_\infty - T_m)} \quad 3.51$$

Siendo a_p la difusividad térmica.

De manera similar a la evaporación, la devolatilización se modela como un frente que va avanzando por la partícula. La energía que consume esta etapa es despreciable, alrededor de 200 J/kg. Este proceso comienza cuando la temperatura alcanzada en la superficie de la partícula da lugar a una velocidad de devolatilización igual a la velocidad de pérdida de agua ($r_m=r_v$). Esta premisa, Ec. 3.52, fija la temperatura a la que se inicia la devolatilización.

$$-\frac{(n+1)X_m^{n/n+1}}{\tau} \beta = k_{0,dev} e^{-E/R(\theta_{X_v} T_m + (1-\theta_{X_v}) T_\infty)} \quad 3.52$$

La devolatilización tiene lugar a un rango de temperaturas muy amplio, mucho mayor que la evaporación y se incorpora con el modelo de primer orden global, que ha sido expuesto en el punto 3.1.1.1., expresando la cinética con la ecuación de Arrhenius. Una vez que el secado de la partícula ha finalizado, la propagación de la devolatilización en la partícula se puede obtener por medio de Ec. 3.53.

$$-\frac{\partial X_v}{\partial t} = k_{0,dev} e^{-E/R(\theta_{X_v} T_m + (1-\theta_{X_v}) T_\infty)} \quad 3.53$$

Como queda patente en las Ecs. 3.52 y 3.53, son necesarios los parámetros cinéticos para poder resolver las ecuaciones. Éstos han sido calculados gracias a la experimentación llevada a cabo en un horno termogravimétrico, presentada en el punto 3.4 de este capítulo.

Los estudios de oxicomustión expuestos en la sección 3.2 determinan que no hay una influencia clara sobre el proceso de secado y devolatilización al cambiar una atmósfera de aire por una rica en CO₂. Es por ello que el modelo planteado no establece diferencias explícitas en función de la atmósfera, sino que sólo se incluyen las relacionadas con la transferencia de calor procedente de la diferencia de las propiedades del CO₂ con respecto a las del N₂.

A modo de ejemplo, la Figura 3. 3 ilustra los principales resultados del modelo: la pérdida de humedad y de volátiles de una partícula de carbón bituminoso a 850 °C y cómo va cambiando el perfil de temperaturas en el interior de la partícula.

De esta manera, queda resuelto el perfil de temperaturas en el interior de la partícula pudiendo ver si la presencia de una nueva atmósfera, formada por CO₂, tendrá influencia en la temperatura alcanzada por la propia partícula debido a las nuevas propiedades del gas o en el cambio de los coeficientes de transferencia de calor.

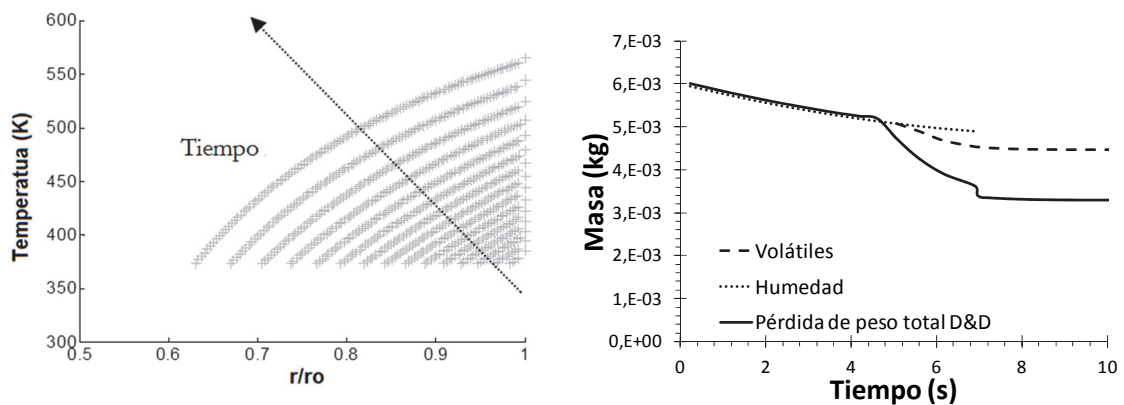


Figura 3. 3. Perfil de temperatura en el interior de la partícula para el Carbón A a 850 °C en un horno termogravimétrico y su pérdida de humedad (línea punteada), volátiles (línea de rayas) y masa total (línea continua).

3.3.2 Fragmentación primaria

Las sobrepresiones del interior de la partícula generadas durante la devolatilización pueden conducir a una fragmentación en esta primera fase de transformación. Se ha podido observar como las predicciones de los autores se basan en la experimentación, considerando generalmente un parámetro de análisis o dos, con los cuales obtienen

funciones estadísticas basadas en la experimentación. El objetivo de la tesis no era realizar este tipo de experimentación, así que tras la revisión realizada sobre la fragmentación primaria en lechos fluidos, se han seleccionado dos parámetros con el fin de tener en cuenta la fragmentación primaria en el modelo. Los parámetros incluyen la influencia del rango del combustible, su porosidad (relacionada con su humedad de equilibrio con el ambiente) y el tamaño de la partícula: PRN de Dazic (Ec. 3.7) y diámetro característico de la partícula.

Un estudio realizado por Laine [204] con algunos combustibles con los que también se ha experimentado durante esta tesis, presenta datos de fragmentación entre los cuales se incluyen el tiempo, la probabilidad de fragmentación y el número de partículas nuevas para tres carbones con diferentes diámetros de partículas en un lecho fluido [204]. La gran cantidad de datos experimentales disponibles junto a este propio estudio de los factores más determinantes han permitido realizar un ajuste matemático por medio de sencillas correlaciones. Se ha modelado la probabilidad de romperse, S_{frag} , y el número de partículas nuevas, N_{frag} , con el ratio PRN y el diámetro de partícula, englobados en un factor que se ha denominado Z (Ec. 3.54), y el tiempo de fragmentación, t_{frag} , en función del diámetro.

$$Z_{frag} = PRN^3 d_p^{0,3} \quad 3.54$$

$$S_{frag} = 0,0135 Z_{frag} \quad 0 < Z_{frag} < 74 \quad 3.55$$

$$N_{frag} = 1 + 0,0287 Z_{frag} \quad 3.56$$

$$t_{frag} = 2 + 0,316 d_p (mm) \quad 3.57$$

El ajuste realizado de los datos experimentales del estudio de Laine, con las correlaciones propuestas en esta tesis, se ve en la siguiente Figura 3. 4.

La inclusión del modelo de fragmentación con el modelo de devolatilización se ha realiza cuando finaliza la etapa de secado. Se escoge una muestra de un número aleatorio de partículas, en este caso 100, a las cuales se les aplica la probabilidad de fragmentarse, que depende del factor definido Z . Después, se modela la pérdida de peso de cada fragmento de manera independiente y, finalmente, se calcula una curva media para representar la pérdida de peso global.

Este sencillo ajuste desarrollado permite obtener los tres parámetros más importantes de la fragmentación primaria, con un error aceptable e idóneo para un modelo de esta índole.

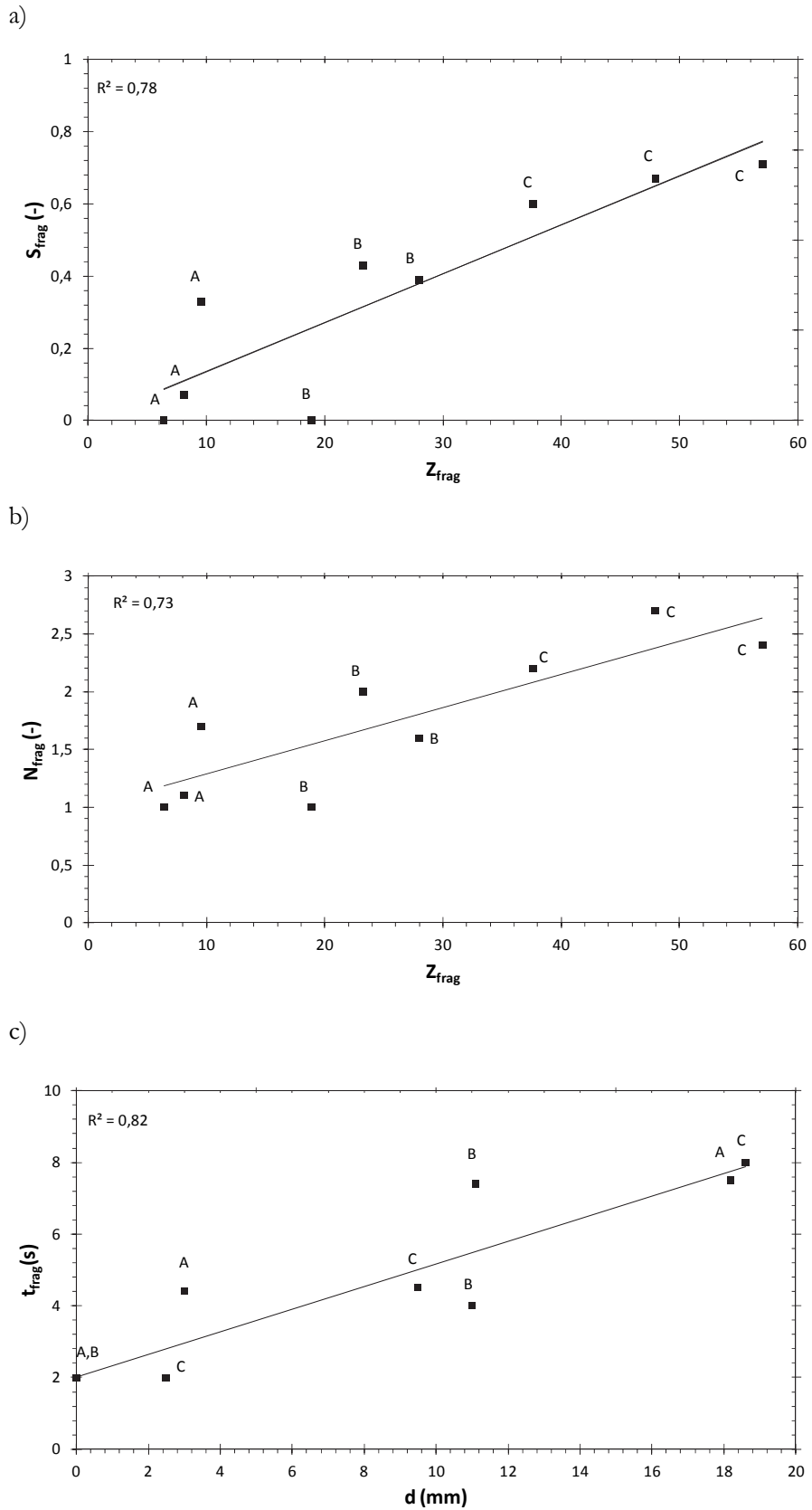


Figura 3. 4. Datos empíricos de la fragmentación primaria del carbones A, B y C: a) probabilidad de fragmentación; b) el número de fragmentos en los que se divide la partícula madre; c) tiempo en el que tiene lugar la fragmentación.

3.3.3 Formación de volátiles

La devolatilización se ha modelado como un proceso cinético de primer orden, es decir, sin tener en cuenta la estructura interna del combustible, por lo tanto, a la hora de decidir qué especies se van a formar, hay que recurrir a las aproximaciones expuestas para los lechos fluidos en la sección 3.1.3. Dado que la solución de Thunman et al. [171] cierra el balance másico y energético en la formación de los volátiles de una manera sencilla, se escoge esta aproximación para ser incorporada en el modelo. Sin embargo, junto al balance de las especies de carbono, hidrógeno y oxígeno, y al de energía teniendo en cuenta el poder calorífico de las partículas, el modelo necesita dos factores empíricos que dependen de la naturaleza de la sustancia. Para poder cerrar el sistema sin recurrir a la experimentación, se genera una matriz con combinaciones para ambos ratios empíricos, CO/CO_2 y de CH_4/CO_2 , con valores comprendidos entre 0 y 1.

Para calcular la solución, se itera combinando diferentes valores de esos parámetros almacenados en una matriz, hasta que se logra una solución coherente en la que todas las fracciones de los gases presentes sean positivas o nulas (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 y $C_6H_{6,2}O_{0,2}$), es decir, cuando se obtienen fracciones molares entre 0 y 1 para todos los componentes, el sistema se considera resuelto. Si hay más de una combinación que dé un resultado favorable se toman los valores más próximos a los obtenidos por Thunman et al.

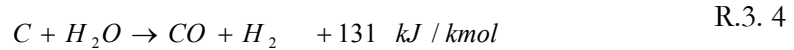
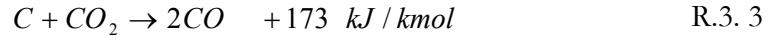
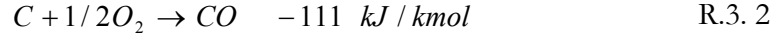
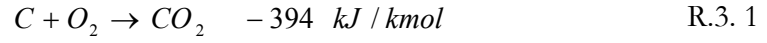
Entre los compuestos gaseosos que se liberan, faltan aquellos relacionados con las especies de azufre y nitrógeno. Para el nitrógeno se escoge una aproximación usada con mucha frecuencia en los lechos fluidos presentada por Fine et al. [168], en la que la cantidad liberada de éstas depende directamente de la temperatura de la partícula, Ecs. 3.17 y 3.18. En el caso del azufre se asume que se libera en su totalidad y su captura es modelada en el Capítulo 4.

Una vez se han calculado la velocidad de liberación (apartado 3.3.1) y las especies de los volátiles, su combustión se define en función de las ecuaciones de la Tabla 3.2. De nuevo, no se hace distinción en el modelo entre atmósferas ricas en CO_2 y aquellas formadas por aire, más que las que resultan del propio modelo al introducir su concentración en las velocidades de reacción.

3.3.4 Conversión del “char”

La última fase de la combustión de la partícula, la oxidación del “char”, es la más lenta de todas. Esta vez, al tratarse de un modelo para atmósferas de aire y mezclas de

O₂/CO₂, no sólo se ha tenido en cuenta la reacción con el O₂, R.3.1 y R.3.2, sino que se han incluido reacciones del “*char*” con CO₂ y H₂O, R.3.3 y R.3.4:



Además, dada la importancia mostrada en la literatura sobre la difusión del O₂ en el CO₂ y el posible cambio de área interna de las partículas, el modelo se plantea con el suficiente detalle para abordar estos efectos.

La conversión de la partícula se expresa según la siguiente ecuación:

$$-\frac{\partial Y_c}{\partial t} = \frac{M_c}{\rho_c Y_{c,0}} \sum_1^3 \gamma_i r_i \quad 3.58$$

Donde i considera cada una de las especies de las reacciones y r_i es la velocidad de reacción para cada uno de ellas y se define en la Ec 3.59.

$$r_i = Y_c A_{int}^b C_i k_{rc,eff} \quad i = O_2, CO_2, H_2O \quad 3.59$$

El orden de reacción se asume igual a la unidad para todas las especies. La combinación de A_{int}^b representa el área total específica, que no es constante ya que van variando conforme se consume, tanto el área como la estructura. Sin embargo, en muchos modelos se asume un área intrínseca media constante y un factor de efectividad durante la combustión [205]. En este caso, se supone que el área intrínseca restante es proporcional a la fracción de “*char*” remanente [205] y b se ha considerado igual a 1, es decir, hay penetración completa de los gases en los poros existentes [206]. Como se desconoce el área inicial de la partícula y dado que los estudios previos confirman una estructura de “*char*” remanente diferente en función del gas del entorno, se calcula el área inicial por medio de una correlación que la relaciona con el

porcentaje de carbono del combustible, C . Se trata de una correlación estimada empíricamente bajo atmósferas compuestas por N_2 (Ec. 3.60) o CO_2 (Ec. 3.61) [205]:

$$N_2 : A_{int,0}(m^2 / g) = 1546,3 C^2 - 2834,9 C + 1301,7 \quad 3.60$$

$$CO_2 : A_{int,0}(m^2 / g) = 4764,2 C^2 - 7324,9 C + 2912,9 \quad 3.61$$

De esta manera, en el área interna inicial se introduce la primera diferencia relevante al operar con aire o con oxidación. El área interna tiene en cuenta el área de los poros de la partícula, por lo tanto cuanto mayor es la porosidad de la misma mayor es su valor.

La velocidad efectiva de reacción heterogénea de la conversión del “*char*”, $k_{rc,i,eff}$, se considera como una combinación de tres resistencias en serie donde se tienen en cuenta tanto el transporte de las especies como la cinética, Ec. 3.62:

$$k_{rc,i,eff} = \frac{1}{\frac{1}{h_{m,i}} + \frac{1}{k_{rc,i}} + \frac{r}{D_{i,eff}}} \quad 3.62$$

La primera, la concentración de cada gas en la superficie de la partícula viene dada por un coeficiente de transferencia de materia, $h_{m,i}$, que se puede obtener del número adimensional Sherwood. Para flujos viscosos este número se acerca a 2, pero cuando el Reynolds es mucho mayor que la unidad, se usan correlaciones como la de la Ec.3.63.

$$Sh_i = \frac{h_{m,i} d_p}{D_i} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad 3.63$$

Sin embargo, para lechos fluidos donde la partícula que se consume está rodeada no solo de gases sino también de partículas inertes (que también van a influir sobre esa transferencia de masa), se emplea la correlación que se indica en la Tabla 3.6, de nuevo extraída de un amplio estudio realizado por Palchonok et al. [202] en el que compara el grado de aproximación de las desarrolladas hasta el momento para lechos fluidos bajo diferentes condiciones.

Tabla 3. 6. Coeficiente de transferencia de masa en el interior de un lecho hasta la partícula [202].

$$h_m = \frac{ShD_{ij}}{d_p} \quad 3.64$$

$$Sh = (Sh_i - Sh_\infty) \left(\frac{d_p}{d_i} \right)^{0,33} + Sh_\infty \left(\frac{d_p}{d_i} \right) \quad 3.65$$

$$Sh_i = 2\varepsilon_{mf} + 0,117 Ar_i^{0,39} Sc^{0,33} \quad 3.66$$

$$Sh_\infty = 0,09 Ar_i^{0,5} Sc^{0,33} \quad 3.67$$

El coeficiente de masa definido en la Ec. 3.64, h_m , se puede corregir para tener en cuenta la cantidad de gases que fluye hacia el exterior de la partícula durante el proceso de su conversión:

$$h_{m,i} = \frac{u_g / h_{m0,i}}{e^{(u_g / h_{m0,i})} - 1} \quad 3.68$$

Y el coeficiente de difusión de un gas en una mezcla, D_i^m , se calcula por medio de los coeficientes binarios de difusión en la Ec. 3.69:

$$D_i^m = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i}^N \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad 3.69$$

Estos coeficientes binarios cambian con la temperatura con una relación que se evalúa frecuentemente mediante la siguiente función polinómica:

$$\ln D_{ij} = \sum_{k=1}^4 a_k (\ln T)^{k-1} \quad 3.70$$

Donde a_k son unos coeficientes obtenidos por Kee [207] a presión atmosférica.

En segundo lugar, la resistencia cinética se define a través de una expresión tipo Arrhenius, con los parámetros de la Tabla 3.7. Se escoge la misma expresión de factor preexponencial para las cuatro reacciones, dos de oxidación y dos de gasificación, y en base a una energía de activación, se relacionan el resto por medio de unas constantes. Este método fue planteado por Tamarin et al. [208]. Si bien existen modelos cinéticos para cada reacción que puedan ser más modernos, esta formulación resulta

especialmente cómoda, ya que permite definir las cuatro velocidades de reacción por medio de una única variable.

$$k_{rc,i} = k_{0,rc,i} e^{(-E_c/RT)} \quad 3.71$$

Tabla 3. 7. Parámetros cinéticos para la conversión heterogénea del “char”.

Reacciones	$k_{0,rc}$ (m/s)	E_c (J/mol)
R.3. 1	$10^{(0,2 \times 10^{-4} E_c + 2)}$	E_c
R.3. 2		$1,1E_c$
R.3. 3		$2,2E_c$
R.3. 4		$1,6E_c$

Finalmente, como se ha visto previamente, el módulo adimensional de Thiele relaciona el transporte de masa con la velocidad de reacción. Aplicando el transporte hasta la superficie de la partícula Thiele resulta:

$$Th_{ext,i} = \sqrt{\frac{r_i}{h_{m,i}}} \quad 3.72$$

Un valor bajo del módulo informa que la concentración del reactivo cerca de la superficie de la partícula es similar a la de la atmósfera, mientras que un valor alto implica una concentración mucho menor cerca de la partícula.

Por último, existe una resistencia interna a que el gas se difunda por el interior de la partícula. Ésta puede estimarse a través del módulo de Thiele interno, que relaciona el transporte de las especies en el interior de la partícula con la cinética y proporciona una idea inicial de cómo se distribuye el reactivo en el interior de la partícula. Si el valor del módulo de Thiele es bajo, el resultado será que la concentración del gas en la partícula es prácticamente la misma que la concentración del gas en el entorno, lo que se asocia a temperaturas bajas y partículas porosas, régimen I de conversión de la Figura 3. 2. Si su valor es elevado, el reactivo se consume cerca de la superficie, a altas temperaturas y en grandes partículas, régimen III de la Figura 3. 2. La definición del módulo de Thiele interno, Ec.3.73, relaciona la cinética con el coeficiente de difusión efectivo del reactivo.

$$Th = r_o \sqrt{\frac{r_i}{D_{i,eff}}} \quad 3.73$$

Donde $D_{i,eff}$ es:

$$D_{i,eff} = \frac{\varepsilon}{\varphi} \left(\frac{1}{D_i^m} + \frac{1}{D_{Kn,i}} \right)^{-1} \quad 3.74$$

Se adopta un valor de bibliografía para la tortuosidad, φ , de los poros igual a $2^{0,5}$ [209] y constante durante la oxidación de la partícula. Para el cálculo del coeficiente de Knudsen, Ec.3.27, se toma un poro de diámetro medio para el carbón de 5×10^{-8} m [210].

Una vez definidas las tres resistencias y teniendo en cuenta la posible importancia de la difusión de los gases tanto alrededor como en el interior de la partícula, se estudia dicha difusión con mayor profundidad, con el fin de poder obtener la concentración de los gases en la superficie y en las distintas partes de la partícula.

La ecuación que hace referencia a la difusión de un gas en la partícula es la Ec. 3.75 [211].

$$\frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \rho_g D_{i,eff} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) + M_i r_i = 0 \quad 3.75$$

Para su solución se requieren de nuevo dos condiciones de contorno. La primera se corresponde con la simetría de la partícula (Ec. 3.76) y la segunda es la continuidad en la superficie, donde la concentración del reactivo que difunde hasta la superficie es igual a la concentración inicial que difunde por el interior de la partícula (Ec.3.77).

$$\left. \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad 3.76$$

$$- D_{i,eff} \left. \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right|_{r=r_0} = h_{m,i} (Y_i - Y_{\infty,i}) \quad 3.77$$

Como anteriormente se ha realizado para la obtención del perfil de temperaturas en el interior de la partícula, la Ec. 3.78 se adimensionaliza [211]:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) - Th^2 \psi = 0 \quad 3.78$$

Donde $\psi = \frac{Y_i}{Y_{i,\infty}}$ es la adimensionalización de la concentración.

La solución adimensional de la concentración de una especie gaseosa en el interior de la partícula es Ec. 3.79:

$$\psi_i = \frac{c_1 (e^{Th_{int,i}\xi} - e^{-Th_{int,i}\xi})}{\xi} \quad 3.79$$

Donde

$$c_1 = \frac{Bi_{m,i}}{(Bi_{m,i} + Th_{int,i} - 1)(e^{Th_{int,i}} - e^{-Th_{int,i}})} \quad 3.80$$

Conociendo la concentración de los gases en la partícula y la importancia relativa de cada una de las tres resistencias, la velocidad de consumo del “*char*” queda definida. Sin embargo, una variable no determinada hasta el momento para la oxidación del “*char*”, y que es crucial tanto para la difusión de los gases como la cinética de las reacciones, es la temperatura de la partícula.

La temperatura del residuo carbonoso durante su oxidación aumenta por encima de la temperatura del lecho y, aunque su estimación exacta es compleja, es posible realizar una buena aproximación con un balance de energía en estado estacionario, teniendo en cuenta la generación de calor y su pérdida o ganancia con el medio a través de la convección, conducción y radiación. El signo del flujo neto de balance de calor depende de la diferencia de temperatura entre la atmósfera y la partícula de combustible, la superficie externa de la partícula y el coeficiente efectivo de transferencia de calor.

$$\frac{dm_c}{dt} H_c = h_{eff} A_p (T_g - T_p) + m_c c_c \frac{dT_p}{dt} \quad 3.81$$

Donde H_c es la entalpía de las reacciones en el “*char*”.

Para resolver este balance se hace necesario conocer el ratio de conversión del carbono a CO o CO₂ que, a su vez, depende de la temperatura de la partícula y de la concentración de oxígeno en el ambiente. Se ha escogido la correlación de Arthur [183] por su sencillez y su extensa aplicación en modelos de combustión de lechos fluidos [212].

$$CO/CO_2 = 2400 e^{-51830 / RT_p} \quad 3.82$$

Definido el ratio de CO/CO₂ junto al balance de energía previo de la Ec. 3.81, el modelo itera hasta que la temperatura converge, Figura 3. 5.

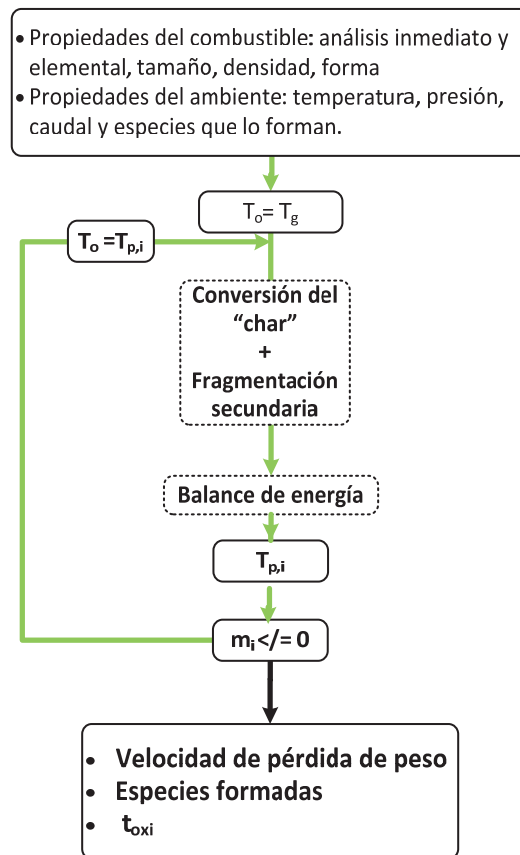


Figura 3. 5. Esquema de cálculo de la temperatura de la partícula.

De esta manera quedan determinadas todas las fases de la conversión de la partícula, tanto las especies que liberan, los tiempos de cada etapa y la temperatura de la partícula en cada una de ellas, excepto la fragmentación secundaria que se explica a continuación.

3.3.5 Fragmentación secundaria

Siguiendo la misma metodología que en la fragmentación primaria, se han escogido ciertos parámetros representativos para modelar el proceso: el rango del carbón con el índice máximo medio de reflectancia, el tamaño de partícula y su grado de conversión. Esta vez no se disponen de datos experimentales de los carbones objeto de estudio, así que se recurre a la literatura. El momento en el que puede ocurrir la fragmentación secundaria puede predecirse a través del nivel de conversión de carbón. Asimismo, una de las principales conclusiones de los estudios es que la conversión del propio

combustible controla el factor de multiplicación de la fragmentación secundaria más que el tamaño o la velocidad del gases inertes de un lecho, cuyo efecto es despreciable dentro de los rangos típicos de operación de un lecho fluido demostrando que, en la mayoría de los casos, sólo se produce para la conversión de la partícula superior a un 20 % [187-189, 213]. Para las partículas de más de 4 mm en los comienzos de su conversión, la debilitación de las uniones internas de las partículas no es suficientemente intensa como para romperlas en fragmentos. Para las más pequeñas, cuando su grado de conversión es avanzado, la partícula es demasiado pequeña como para reaccionar a las colisiones con la fragmentación [187].

De acuerdo con la bibliografía consultada, para valores de 50 % y de 80 % existe la probabilidad más alta de fragmentarse [188] y, por tanto, estos han sido los valores escogidos para el modelo. La aparición de la fragmentación se determina entonces por probabilidad, que se establece un 15 % para partículas de menos de 4 mm y un 50 % para las más grandes.

Cui y Stubington [214] en un estudio para cinco carbones diferentes determinan que la extensión de la fragmentación secundaria durante la combustión de carbón disminuye al aumentar el rango del carbón, y que el número de nuevas partículas tiene una elevada correlación con el índice medio de máxima reflectancia de vitrinita de las partículas madres [189]. La relación de la fragmentación, N_{frag}/N_m , se calcula con la relación establecida por Cui y Stubington [189], la cual muestra su disminución exponencial cuando el máximo índice medio de la reflectancia de la vitrinita aumenta.

Dado que no se dispone de estos índices se han tomado de la clasificación estándar internacional (ISO 11760:2005 (E)). De acuerdo con esta norma, las propiedades físicas y químicas del carbón pueden ser determinadas por tres factores de reflectancia de vitrinita, que expresan el máximo índice medio de la reflexión al azar, el contenido de vitrinita y el contenido de cenizas [215]. El primero es el parámetro de reflectancia de la vitrinita, que se ha elegido aquí para clasificar el rango del carbón para la fragmentación. En la siguiente Tabla 3. 8 aparecen especificados los valores.

Tabla 3. 8. Clasificación de acuerdo con la norma estándar internacional ISO 11760:2005(E).

Rango del carbón	Porcentaje de reflectancia máxima
Subbituminoso	<0,47
Bituminoso de altos volátiles C	0,47-0,57
Bituminoso de altos volátiles B	0,57-0,71
Bituminoso de altos volátiles A	0,71-1,10
Bituminoso de medios volátiles	1,10-1,50
Bituminoso de bajos volátiles	1,50-2,05
Semiantracita (aprox.)	2,05-3,00
Antracita (aprox.)	>3,00

Así, de igual manera que con la fragmentación primaria, quedan determinados la cantidad, la probabilidad y el momento en el que tiene lugar la fragmentación secundaria.

3.4 EXPERIMENTACIÓN Y CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Una vez desarrollado el modelo de conversión de la partícula se realiza un estudio en una termobalanza con dos objetivos principales. En primer lugar, obtener los parámetros cinéticos de la devolatilización y la conversión del “*char*” de diversos combustibles con los que se ha experimentado en la planta piloto de lecho fluido de esta tesis para diferentes atmósferas, con la especial particularidad de que se trabaja con partículas grandes similares a las introducidas en dicho reactor. Este conjunto de experimentos se divide en dos grupos: devolatilización en atmósfera de N_2 o CO_2 (sin oxidante) y conversión del “*char*”, con mezclas de O_2/N_2 y O_2/CO_2 . Tras valorar la calidad de las predicciones, el segundo objetivo es acoplar el modelo con la fluidodinámica del reactor (Capítulo 4).

El reactor consiste en un horno cilíndrico equipado con unas resistencias en forma de U. En medio del horno hay un plato de muestras conectado a una balanza y encima de éste hay un tubo frío, por donde la muestra de combustible se introduce hasta el plato. Además, se dispone de tres ventanas de visualización para ver la evolución de la muestra. El gas entra precalentado hasta la temperatura de consigna escogida, con un caudal que se controla a través de varios caudalímetros que facilitan la operación con mezclas de O_2 , CO_2 y N_2 procedentes de botellas comerciales y del aire. Los datos recogidos acerca de caudal y masa se graban con una frecuencia de 5 Hz.

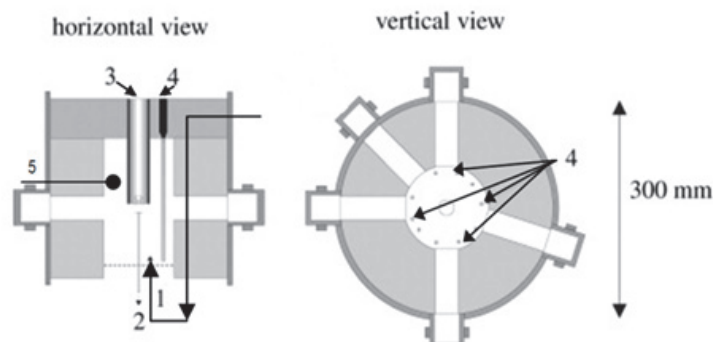


Figura 3. 6. Horno TGA, vista horizontal y vertical de la instalación: (1) precalentamiento del gas; (2) plato de muestra conectado a la balanza; (3) tubo de inserción (4) resistencias eléctricas con forma de U ubicadas alrededor del plato de muestra; (5) cuatro termopares rodean el plato de muestra. Nota: está figura no está a escala.

Se usan seis combustibles, tres de ellos procedentes de España, cuyas especificaciones más detalladas aparecen en el Anexo 2.2 y los otros tres proporcionados por la Universidad Tecnológica de Chalmers, que es donde tuvieron lugar los experimentos. La posibilidad de validar el modelo con un conjunto de combustibles amplio y diferenciado probará su robustez. Las principales propiedades de todos ellos se indican en la siguiente Tabla 3. 9. Como se muestra en la tabla se experimenta con diferentes rangos de tamaño, con el fin de poder ver la influencia no solo de la cinética sino también de la difusión de los gases en los diferentes combustibles.

Tabla 3. 9. Carbones usados en los experimentos en el horno TGA.

	Carbón A (bitum.)	Carbón B (bitum.)	Carbón C (bitum.)	Carbón D (lignito)	Carbón E (antracita)	Coque
Humedad (%)	11,1	9,9	21,8	19,98	2,05	4,33
Cenizas, 815°C (%)	15,3	34,7	17,5	35,06	26,54	0,99
Volátiles (%)	34,7	24,6	37,8	29,76	11,07	10,72
Tamaño (mm)	3,02 ±0,91	2,43 ±0,49	3,74 ±0,83	3,55±0,75	3,11 ±1,02	3,08 ±0,08

3.4.1 Devolatilización

Para realizar el estudio del proceso de devolatilización se seleccionan tres temperaturas típicas de combustión en lecho fluido (800, 850 y 900 °C) y dos atmósferas formadas con gases diferentes (N₂ o CO₂) para los diámetros de partícula de la Tabla 3. 9. El caudal en todos los casos es de 5 ml/min.

Tanto la temperatura de operación como el gas seleccionado para la atmósfera condicionan el calor que recibe la partícula del entorno y, por tanto, determinan la velocidad de devolatilización. Antes de calcular los parámetros cinéticos, se modelan los coeficientes de transferencia de calor en el interior del horno termogravimétrico para determinar ese calor y estimar la temperatura que alcanza la partícula durante su conversión.

Para conocer la transferencia de calor global, es necesario calcular el coeficiente de transferencia por convección y radiación, y para este último es imprescindible fijar la temperatura de la partícula o hacer un estudio de la radiación en el interior del horno. Se decide estudiar la transferencia de calor para un caso en el que la temperatura de la partícula es conocida, una partícula saturada de agua. La pérdida de humedad para cada temperatura y atmósfera facilita el cálculo del coeficiente de transferencia de calor para cada condición de operación y, en consecuencia, el valor de la emisividad dentro de horno (ϵ_{rad}). El coeficiente de radiación se calcula con la Ec. 3.83 donde T_p

se considera 100 °C, mientras se está secando. El coeficiente de emisividad para las dos atmósferas y para las tres temperaturas de operación resulta en todos los casos por encima de 0,9.

Respecto a la convección se recurre a correlaciones empíricas. Así que, en primer lugar, se obtiene el número Nusselt (Ec. 3.84) y finalmente se compensa este coeficiente por los gases que fluyen hacia el exterior de la propia partícula durante la devolatilización o secado (Ec. 3.86) [203].

$$h_{rad} = \varepsilon_{rad} \sigma \left[\frac{T_p^4 - T_\infty^4}{T_p - T_\infty} \right] \quad 3.83$$

$$h_{conv} = \lambda_g Nu / d_p \quad 3.84$$

$$Nu = 2 + 0,6Re^{1/3} Pr^{1/2} \quad 3.85$$

$$h_{conv} = \frac{\rho_g u_g c_{pg}}{\left(\frac{\rho_g u_g c_{pg}}{h_{conv,o}} \right) - 1} \quad 3.86$$

En la Tabla 3. 10 se exponen los rangos de los coeficientes de transferencia de calor durante el proceso de devolatilización en los experimentos, los cuales varían en función del diámetro de la partícula, la atmósfera y la temperatura.

Tabla 3. 10. Coeficientes de radiación y convección en el interior del horno termogravimétrico.

Temperatura	N ₂		CO ₂	
	h _{conv} (W/m ² K)	h _{rad} (W/m ² K)	h _{conv} (W/m ² K)	h _{rad} (W/m ² K)
800 °C	48.93–76.22	104.82–229.48	50.88–75.70	101.40–220.52
850 °C	41.81–83.20	117.06–245.04	52.99–113.09	116.32–243.35
900 °C	41.12–83.67	130.14–265.32	41.03–150.03	132.60–268.20

Una vez determinada la transferencia de calor en el interior del horno, el modelo expuesto en la sección 3.4 es adecuado para estudiar las curvas obtenidas para cada combustible y para las diferentes condiciones de operación. Aparentemente, las curvas de pérdida de peso de cada combustible no presentan diferencias significativas cuando el proceso tiene lugar con N₂ o con CO₂. Para cada combustible se obtienen gráficas similares (ver Anexo 3.2) al ejemplo que se presenta en la Figura 3. 7. En ella,

se pueden ver para los casos a igual temperatura y los pesos iniciales similares, la comparación entre tiempos de las dos atmósferas. El cambio de N_2 por CO_2 incrementa ligeramente la duración de la devolatilización, como había sucedido en otros estudios previos para el bituminoso y el lignito [195]. Por otro lado, a $900\text{ }^\circ\text{C}$, la pérdida de peso de los combustibles parece ser ligeramente mayor en ambientes formados por CO_2 , alrededor de un 5-15 %, ya que a altas temperaturas las reacciones de gasificación adquieren mayor importancia.

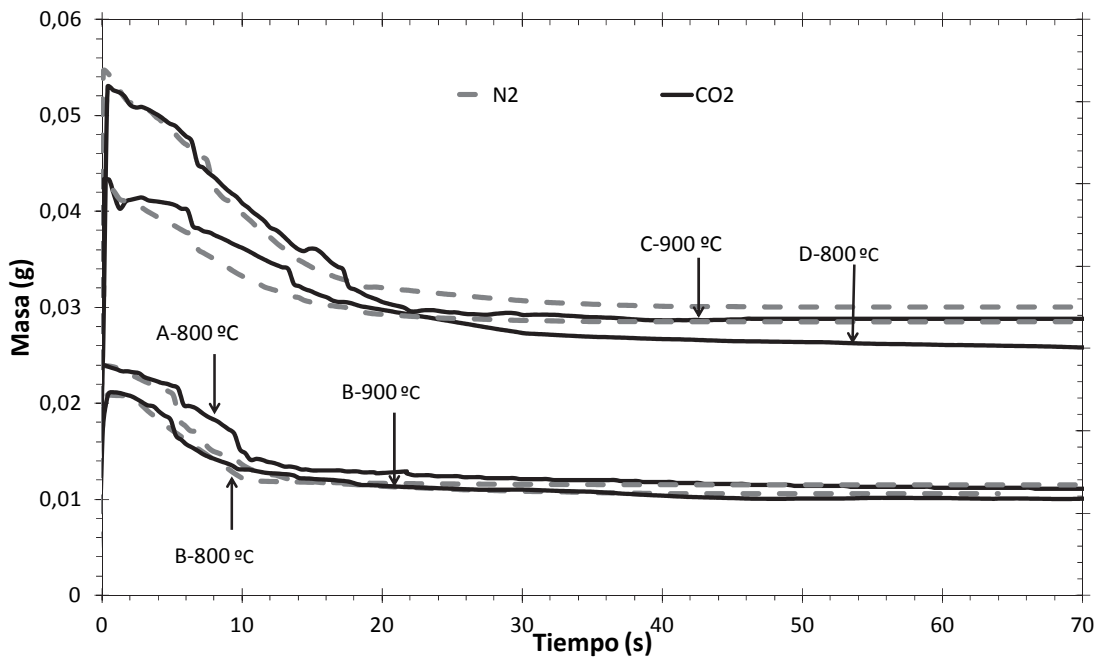


Figura 3. 7. Curvas de devolatilización de diversos carbones.

Visto que las velocidades medias parecen ser inferiores con CO_2 en el entorno, se han representado en la Figura 3. 8 los tiempos experimentales de devolatilización de varios casos, tomando como base el caso con N_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y partículas de igual rango de diámetro (ver Tabla 3.9), pero que su peso inicial no coincide exactamente. Se observa que las temperaturas mayores reducen los tiempos y, en casi todos casos donde la temperatura coincide, la atmósfera rica en CO_2 produce una devolatilización ligeramente más lenta que la del N_2 . Sólo se presentan excepciones a este fenómeno para dos casos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con CO_2 , carbón A y B, que se pueden asociar a la menor masa de estas partículas, a pesar de coincidir en el rango de diámetro.

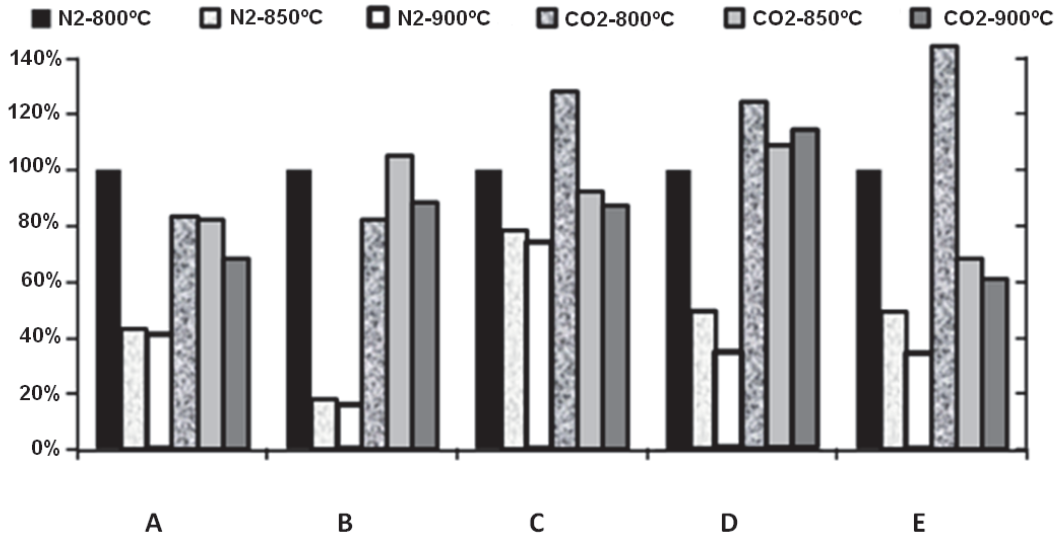


Figura 3. 8. Comparación de los tiempos de devolatilización tomando como caso base el de la atmósferas de N₂-800°C.

Una vez analizados los resultados, comienza el modelado de la devolatilización de las partículas. Se escogen las curvas de N₂ a 850 °C para el cálculo de los parámetros cinéticos. Estos parámetros se obtienen minimizando el error, δ , entre los datos experimentales y teóricos, de acuerdo con la Ec.3.87.

$$\delta = 100 \frac{\left(\sum_{k=1}^N \frac{(m_{k,exp} - m_{k,mod})^2}{N} \right)^{0,5}}{m_0} \quad 3.87$$

Los parámetros cinéticos para cada combustible obtenidos se muestran en la Tabla 3. 11.

Tabla 3. 11. Parámetros cinéticos de devolatilización.

	A	B	C	D	E	Coque
k_{dev} (1/s)	800	120	180	1400	50	50
E_{dev}/R (K)	7200	8200	5600	5690	8500	8700

Se comprueba la validez de estos parámetros cinéticos bajo diferentes temperaturas y las atmósferas de CO₂. Las desviaciones de todos los casos se pueden observar en la siguiente Tabla 3. 12. Se detecta en ellas, como la atmósfera formada por CO₂ a 900 °C presenta las desviaciones más altas, por la posible gasificación a esta temperatura, aunque siguen siendo valores razonables. Los distintos resultados respecto a la pérdida de peso para cada carbón se justifican con las diferencias intrínsecas del carbón al usar diversas muestras.

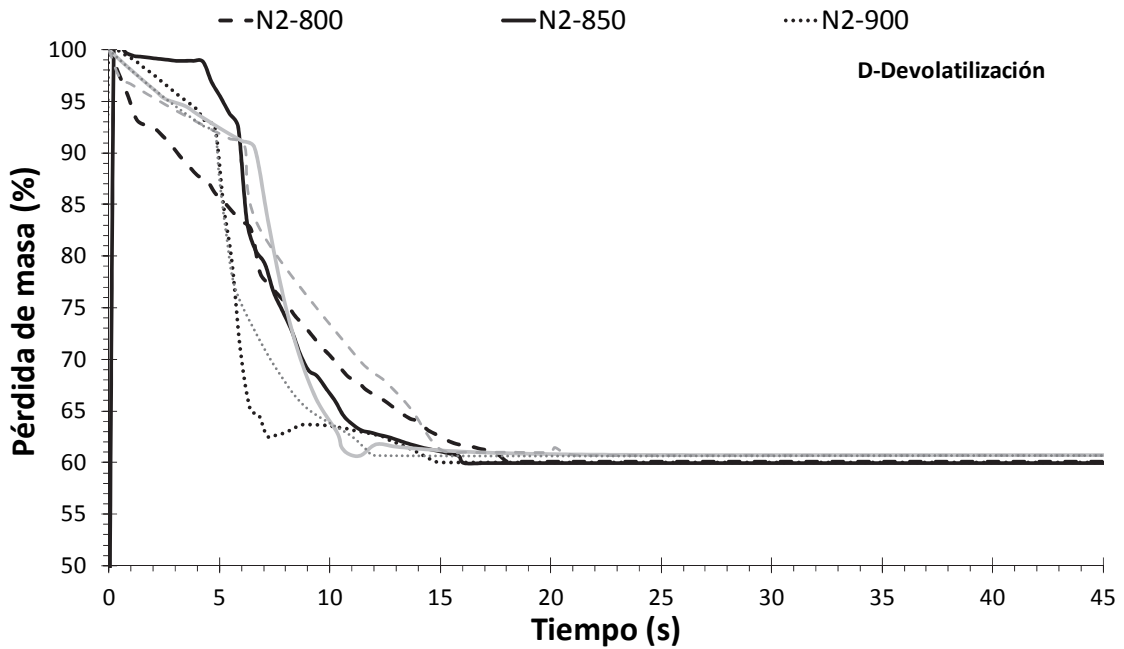
Tabla 3. 12. Condiciones de operación de los experimentos de devolatilización pérdida de peso y desviación respecto al modelo de los experimentos en el TGA.

Carbón	Atmósfera	T (°C)	m _{loss} (%)	δ (%)
A	N ₂	800	46,64	15,36
		850	43,40	11,10
		900	44,44	16,10
	CO ₂	800	46,64	12,84
		850	47,78	15,62
		900	47,85	22,94
B	N ₂	800	42,79	7,45
		850	42,57	0,76
		900	46,69	10,47
	CO ₂	800	46,47	2,06
		850	42,35	15,52
		900	45,72	10,68
C	N ₂	800	37,59	8,05
		850	37,78	5,65
		900	34,89	7,55
	CO ₂	800	31,39	7,66
		850	33,91	4,18
		900	35,82	10,62
D	N ₂	800	39,02	10,35
		850	39,65	3,39
		900	39,47	3,53
	CO ₂	800	37,21	6,97
		850	40,49	3,98
		900	39,51	6,55
E	N ₂	800	11,11	11,27
		850	11,85	1,76
		900	10,80	7,74
	CO ₂	800	11,95	6,34
		850	11,35	2,22
		900	13,33	21,01
Coque	N ₂	800	12,01	8,30
		850	12,12	2,21
		900	11,85	5,70
	CO ₂	800	11,94	5,77
		850	12,08	6,82
		900	11,54	12,43

A continuación, a modo de ejemplo, se muestran los datos experimentales y los resultantes del modelo para un carbón de bajo rango, D, en diferentes atmósferas, Figura 3. 9. El modelo se ajusta bien para todas las condiciones con los mismos

parámetros cinéticos. Las líneas negras representan los casos experimentales y las grises los resultados del modelo.

a)



b)

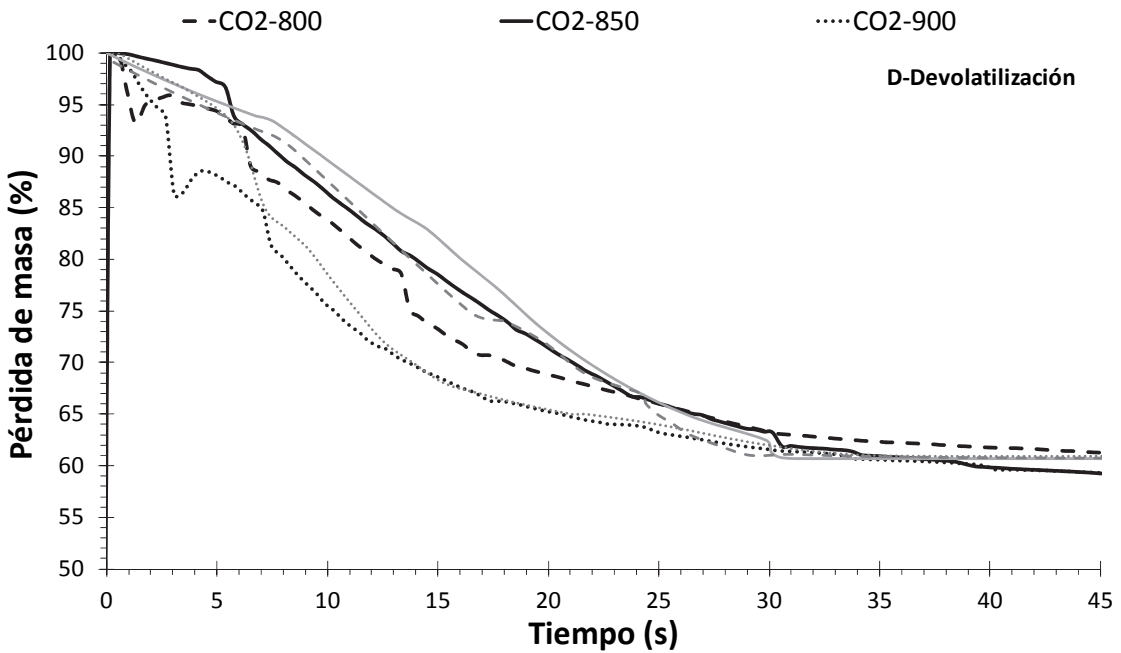


Figura 3. 9. Curvas de devolatilización del lignito (carbón D) para atmósferas de N_2 y CO_2 y tres temperaturas distintas. Modelo: líneas grises; experimental: líneas negras.

De igual manera que los casos de N₂, los de devolatilización en atmósfera de CO₂ a 850 °C pueden ajustarse a unos parámetros minimizando el error para dichos experimentos. Los parámetros cinéticos que se obtienen modelando en base a este gas son ligeramente distintos y se muestran en la siguiente Tabla 3. 13. No se presentan cambios para la antracita, carbón E, y el coque con bajo contenido en volátiles.

Tabla 3. 13. Parámetros cinéticos de devolatilización.

	A	B	C	D	E	Coque
k_{dev} (1/s)	900	90	180	1600	50	50
E_{dev}/R (K)	7500	7800	5800	6200	8500	8700

Tomando como referencia estos valores las desviaciones para los nuevos parámetros se presentan en la Tabla 3. 14. No se exponen cambios relevantes, concluyendo que el uso de los parámetros cinéticos obtenidos para N₂ es adecuado para todos los casos, siempre y cuando se aplique el modelo explicado, que tiene en cuenta la transferencia de calor interna y externa a la partícula.

Tabla 3. 14. Condiciones de operación de los experimentos de devolatilización pérdida de peso y desviación respecto al modelo de los experimentos en el TGA.

Carbón	Atmósfera	T (°C)	δ (%)
A	CO ₂	800	4,45
		850	13,80
		900	10,80
B	CO ₂	800	9,91
		850	8,55
		900	8,56
C	CO ₂	800	3,85
		850	2,70
		900	6,49
D	CO ₂	800	2,08
		850	1,98
		900	1,22

3.4.2 Conversión del “char”

Una vez se ha modelado y determinado la influencia del CO₂ en la devolatilización, se plantean una serie de experimentos en atmósferas oxidantes, para poder validar el de la combustión del “char”. Los experimentos se realizan con diferentes concentraciones de O₂ (7,5, 21, 30, 40 y 50 %) y con N₂ o CO₂ como gas diluyente.

Al igual que ocurre con los tests de la devolatilización, los coeficientes de transferencia de materia externa planteados para el lecho no pueden usarse, así que se define el número de Sherwood para el TGA (Ec. 3.63). El resto de resistencias internas que determinan la conversión de la partícula se mantienen.

Siguiendo la misma estrategia que en el modelado de los experimentos de devolatilización, se escogen unas condiciones determinadas para el cálculo de las constantes cinéticas, aire a 850 °C. Una vez ajustadas estas curvas, se validan para el resto de condiciones con el fin de verificar el correcto funcionamiento del modelo. El factor pre-exponencial y la energía de activación se definen como se indica en la Tabla 3. 7 y los valores obtenidos para cada combustible aparecen en la Tabla 3. 15.

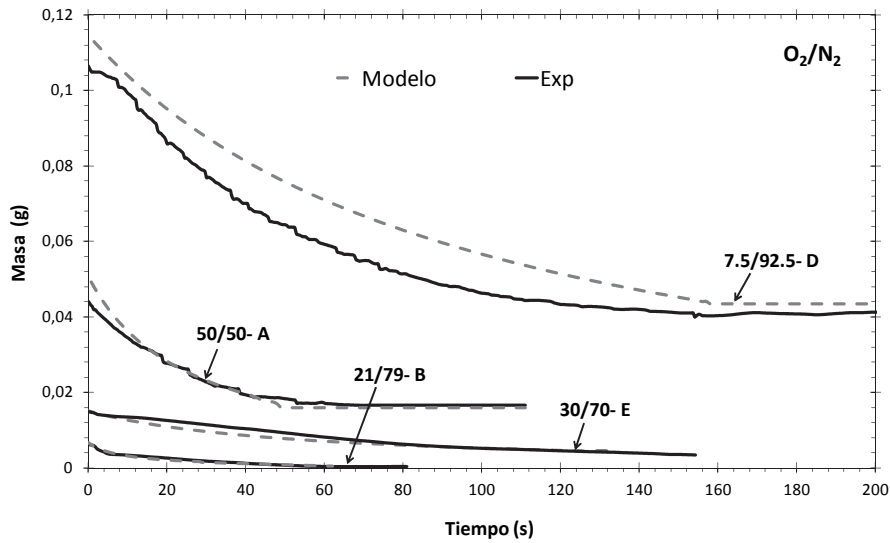
Tabla 3. 15. Parámetros cinéticos de la conversión del “char”.

	E _c (kJ/mol)					Coque
	A	B	C	D	E	
O ₂ /N ₂	140	128	135	137	150	146

Independientemente del carbón al que se haga referencia, cuando se compara la conversión del “char” medida experimentalmente con los datos del modelo se presenta una coincidencia aceptable para los casos de O₂/N₂, y no tan buena para los experimentos con O₂/CO₂. La desviación final obtenida para los experimentos de O₂/N₂ está comprendida entre el 8 % y el 12 % mientras que para atmósferas O₂/CO₂ asciende a un rango mayor, 18-25 %. De acuerdo con la literatura [200, 216], un cambio en la atmósfera de un gas inerte como N₂ a un gas reactivo como el CO₂ determina una estructura diferente en el “char” y una mayor área reactiva. Por ello, en los casos de O₂/CO₂, se disminuye la tortuosidad de la partícula un 15 % respecto a los casos simulados con O₂/N₂, lo que implica que una mayor cantidad de O₂ y CO₂ puede acceder al interior de la partícula. Este valor se calcula para un carbón, reduciendo el error y se extrapola al resto de experimentos. Sin este ajuste, las desviaciones para los casos de O₂/CO₂ alcanzan valores superiores al 30 %. Por lo tanto, las desviaciones obtenidas tanto para las atmósferas de O₂/N₂ y O₂/CO₂ se admiten, y se asume que con un modelo más preciso sobre la estructura del área interna y cambiando el orden de reacción de las reacciones incluidas, el error se minimizaría. Por desgracia, los experimentos realizados no permiten profundizar en estos aspectos.

La siguiente Figura 3. 10 muestra diversos casos experimentales y del modelo de tamaños de partícula similares para ambas atmósferas.

a)



b)

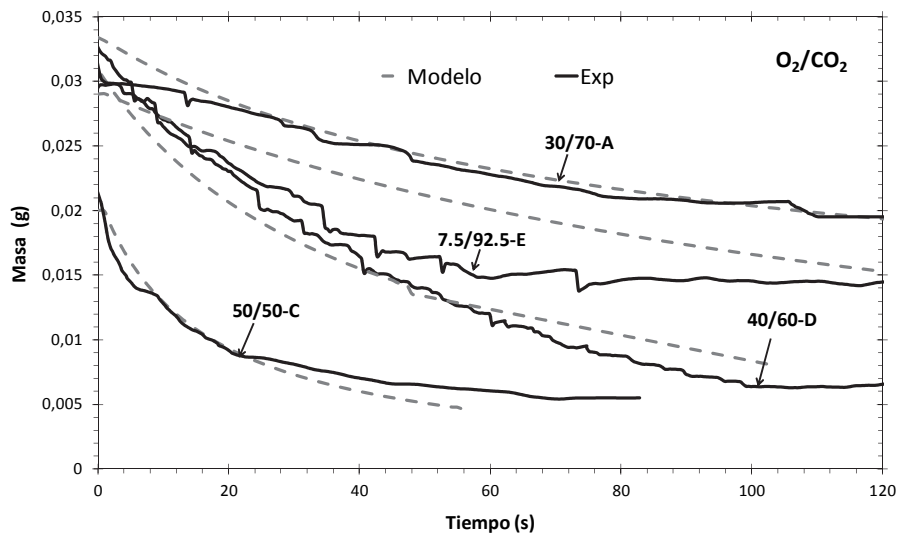
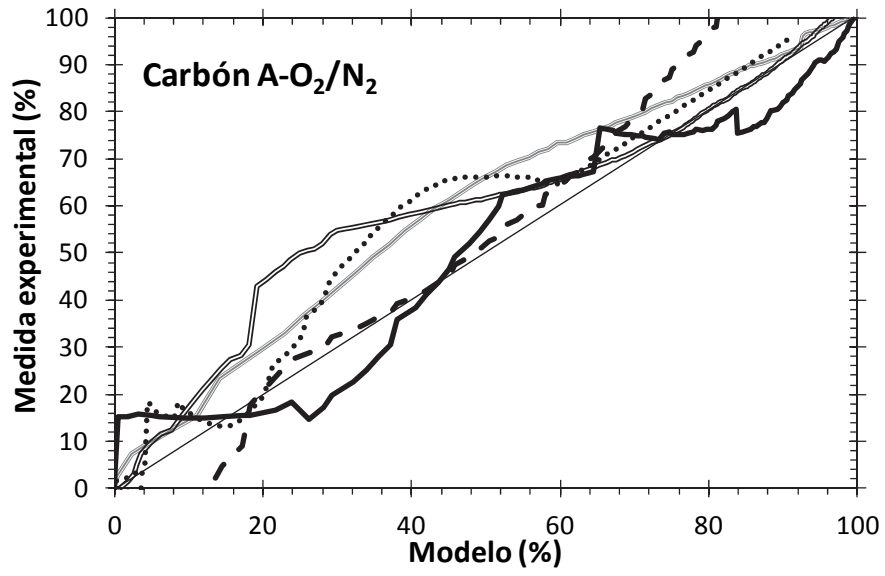


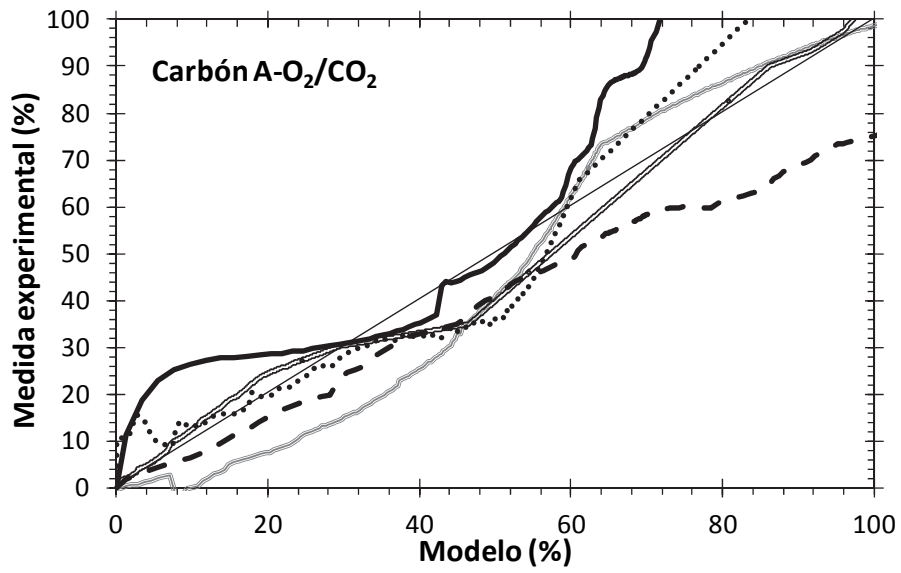
Figura 3. 10. Pérdida de peso de las partículas de carbón para diferentes relaciones de O_2/N_2 (a) o O_2/CO_2 (b). Modelo: líneas grises; Experimental: líneas negras.

Si se representa el porcentaje de conversión medido y el calculado se puede apreciar más claramente la mayor diferencia en atmósferas de O_2/CO_2 . En la Figura 3. 11 se pueden ver los dos casos: uno con alto contenido (carbón A) y otro con bajo contenido (el coque) en volátiles (más ejemplos en el Anexo 3.4). La tendencia general es velocidades mayores con mayores concentraciones de O_2 y en atmósferas de N_2 .

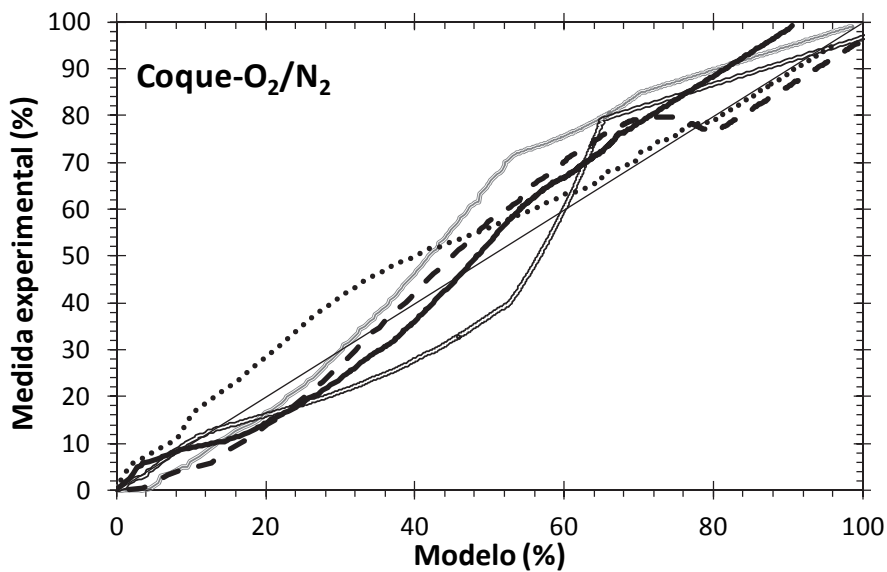
a)



b)



c)



d)

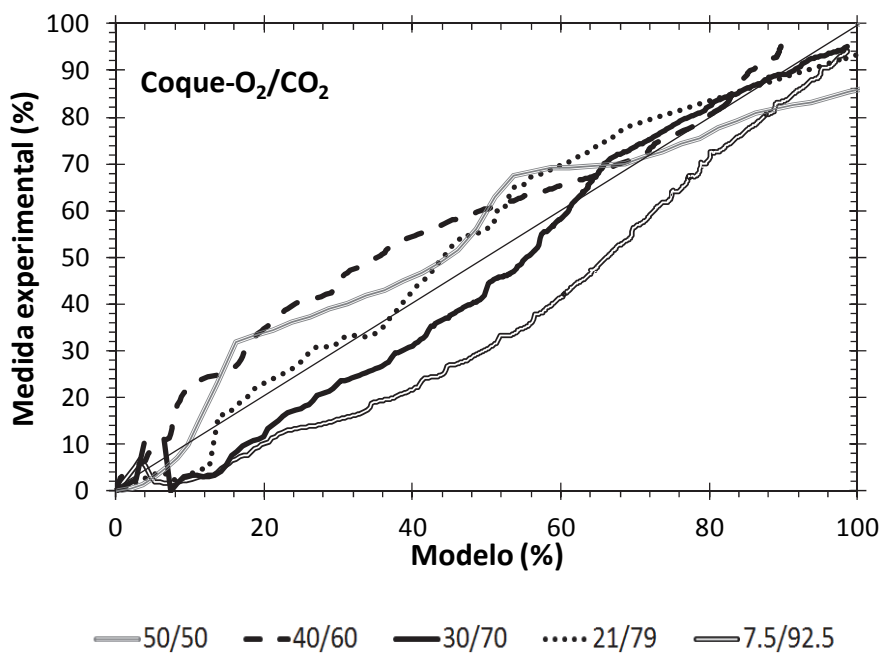


Figura 3. 11. Conversión del “char”, resultados experimentales y predichos por el modelo para el carbón A (a y b) y para el coque (c y d).

Resulta interesante destacar que para muchos casos de la Figura 3.11a, el modelo predice un comienzo de la conversión del “char” posterior a lo que las medidas

indican, una consecuencia directa de no suponer un solapamiento entre la devolatilización y el comienzo de la conversión del “*char*”. Por otro lado, se ha identificado en trabajos previos [197, 217] que las concentraciones altas de CO₂ pueden retrasar el comienzo de oxidación del “*char*”, reduciendo la velocidad de consumo de los volátiles alrededor de la partícula y por lo tanto calentándose menos, por ello esta desviación es menor en la Figura 3.11b. También la difusión más lenta del O₂ en el CO₂ puede posponer el inicio de la oxidación.

A modo de ejemplo y para ver la posible influencia de la atmósfera sobre la temperatura de la partícula, en la Figura 3. 12 se muestran los valores calculados para el carbón A a través del balance de energía de la Ec. 3.81. Se aprecia una tendencia razonable ya que, a mayor concentración de O₂ en el ambiente, mayor es la temperatura que alcanza la partícula; si se comparan los casos de N₂ y de CO₂, este último presenta valores inferiores, ya que como se ha comentado la menor difusión del O₂ hasta la partícula y las reacciones de gasificación disminuyen su temperatura. Los tiempos de conversión también siguen la tendencia prevista.

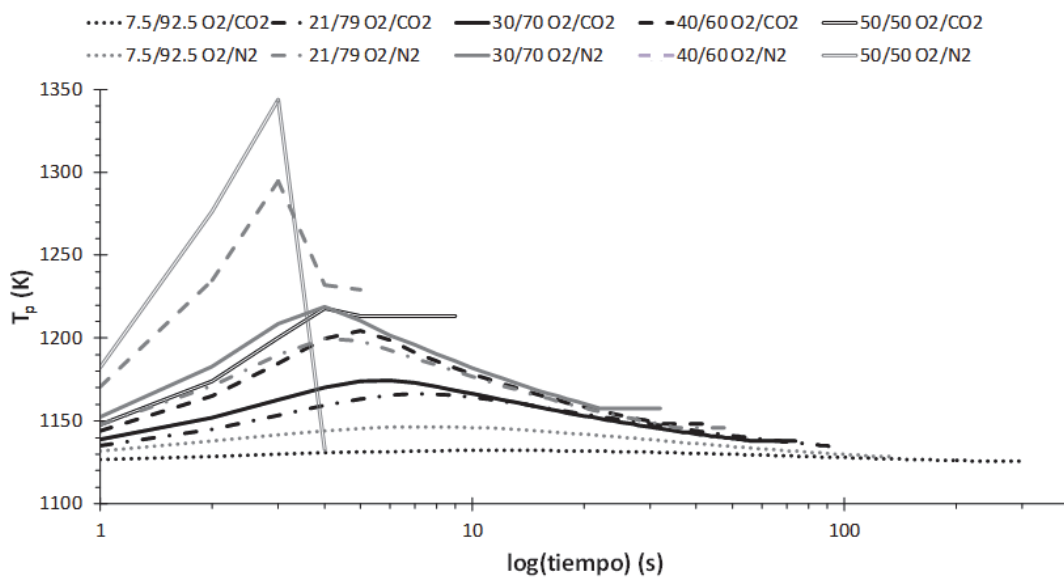


Figura 3. 12. Temperatura simulada para la partícula de carbón tipo A en diferentes atmósferas.

Pocas investigaciones resaltan que cada carbón se ve afectado de una manera distinta según la concentración de O₂ presente y el gas que lo diluye. Con este fin se ha incluido el análisis del índice de reactividad. El índice de reactividad es la máxima velocidad de pérdida de peso que experimenta un combustible por la unidad de masa del mismo.

$$I = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\max}}{m_0} \quad 3.88$$

Este parámetro ha sido representado para todos los carbones y condiciones en la Figura 3.13. Por supuesto, la tendencia general es un aumento de su valor con el aumento del O₂. La máxima velocidad de combustión se encuentra con la concentración de oxígeno mayor y para mezclas de O₂/N₂, pero la variación del índice de reactividad con la concentración de O₂ cambia notablemente de un carbón a otro.

Los carbones A y C muestran una dependencia suave con la concentración de O₂ cuando el CO₂ forma parte de la atmósfera y una gran dependencia cuando el O₂ se diluye con N₂. Brix et al. [193] demuestran que la influencia del CO₂ es importante cuando las partículas se queman en el régimen III, es decir, cuando la difusión controla la conversión. Los carbones E, B y el coque tienen tendencias similares para ambas atmósferas al incrementar el O₂ presente hasta el punto donde la concentración de O₂ alcanza el 50 %, momento en el cual el índice de reactividad abandona dicha tendencia estable y alcanza un valor muy elevado. Finalmente, para el caso E (el lignito con gran cantidad de volátiles y por lo tanto un “char” poroso) muestra un incremento de la reactividad con el O₂ para ambas atmósferas. Esto quiere decir que la difusión controla el proceso aunque, de nuevo, los valores son mayores para el caso de la mezcla O₂/N₂.

Teniendo en cuenta los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para cada uno de los carbones y los coeficientes de transporte de masa calculados en el modelo, para bajas concentraciones de O₂ en los dos ambientes, el proceso que controla es la transferencia de masa externa. Cuando la concentración de O₂ aumenta en los experimentos, cada carbón muestra valores distintos para cada resistencia. El carbón B presenta una tendencia suave cuando la concentración de O₂ va en aumento, el valor del coeficiente de transporte de masa externa es uno o dos órdenes mayor que la velocidad de la reacción y similar al coeficiente de transporte de masa en el interior de la partícula, en consecuencia el control de la conversión de la partícula es cinético. El carbón D presenta una resistencia al transporte de masa un orden mayor que la resistencia a interna de transporte para ambas atmósferas, es decir el régimen de la difusión externa gobierna el proceso. Por último, los carbones A y C muestran ambos comportamientos, el primero para los casos de O₂/CO₂ y el segundo para mezclas de O₂/N₂.

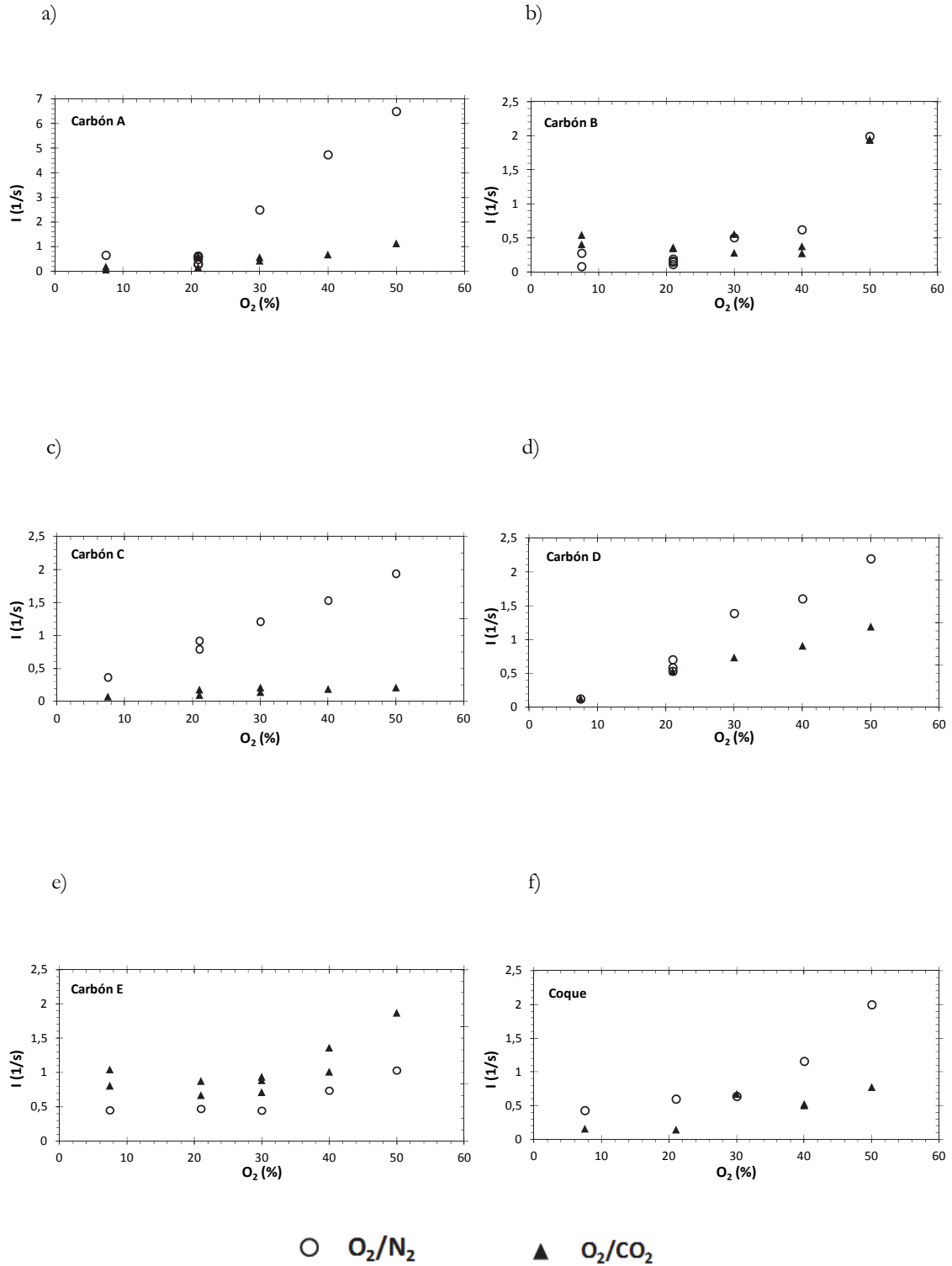


Figura 3. 13. Índices de reactividad de diferentes combustibles para distintas mezclas de O_2/CO_2 y O_2/N_2 .

Cuando la difusión externa domina el proceso de conversión, es decir, para aquellos carbones con una cinética rápida, aumentando la concentración de O_2 en el ambiente,

su reactividad también lo hace. Por otro lado, si la cinética es más lenta, el aumento de O_2 en la atmósfera es menos relevante, y la tendencia que sigue el índice de reactividad es más constante, aunque siempre inferior a las mezclas de O_2/N_2 .

3.4.3 Conclusiones

En este capítulo se ha planteado un modelo de la conversión de partícula en un lecho fluido. El modelo comprende las distintas etapas de secado, devolatilización, combustión homogénea de volátiles y conversión del “*char*”. El modelo tiene el suficiente detalle para detectar los cambios que se producen en atmósferas de O_2/CO_2 en comparación con las formadas por O_2/N_2 . Hay que destacar la incorporación del submodelo de la fragmentación primaria, que es la más probable en un lecho fluido, con el ajuste de datos empíricos con correlaciones propias desarrolladas, y que va a proporcionar información muy útil de la evolución del comportamiento de las partículas dentro de lecho.

También, se ha realizado un trabajo experimental en un horno termogravimétrico que ha permitido obtener los parámetros cinéticos de los combustibles y validar el funcionamiento del modelo adaptado para el horno.

Respecto a la devolatilización, no se han detectado grandes cambios, tan solo una ligera ralentización del proceso y una mayor pérdida de peso al final del proceso en ambientes de CO_2 , posiblemente promovida por la gasificación, ya que esta pérdida ha sido más acentuada cuanto mayor era la temperatura. Los parámetros cinéticos se han calculado para una atmósfera de N_2 , pero dada la correcta modelización, las desviaciones de estos parámetros para atmósferas de CO_2 son aceptables.

De la misma manera se ha estudiado la conversión del “*char*”. El modelo responde adecuadamente al cambio de atmósfera, pero se ha necesitado cambiar el factor de la tortuosidad para poder obtener un mejor ajuste de la conversión de la partícula en las atmósferas de O_2/CO_2 , facilitando una mayor penetración del O_2 y CO_2 en la partícula. Se plantea la profundización en este estudio como una línea futura de trabajo. Estos experimentos han permitido analizar también los cambios de reactividad en función de la atmósfera, siendo más acentuados cuando la difusión es la etapa controlante en el proceso de conversión. El modelo ha detectado exitosamente estas tendencias, demostrando que se pueden mantener los parámetros cinéticos convencionales para la nueva atmósfera si la transferencia de masa y de calor están modeladas adecuadamente.

La mayor incertidumbre en el estudio ha sido la aproximación de la temperatura de la partícula al calcularse con un balance de energía y un ratio CO/CO_2 obtenido para

condiciones de aire, lo cual ha podido introducir errores especialmente en los parámetros cinéticos. No obstante, tras el análisis de los índices de reactividad, se puede observar como la aproximación es aceptable. Además, este factor se ve reducido en el lecho, donde la temperatura que alcanza la partícula está más controlada por la cantidad de inerte existente en el reactor.

Capítulo 4

Validación del modelo y simulación

En este capítulo se integran los modelos de la fluidodinámica y de la conversión de la partícula con el propósito de simular el comportamiento global de la planta de estudio bajo condiciones de aire y de oxicomustión. De este modo, se predicen las especies formadas, la distribución de la temperatura y la eficiencia global de combustión en el lecho fluido. El modelo global se valida con medidas experimentales. Además, se realiza un estudio de sensibilidad del modelo y algunas simulaciones con el objeto de profundizar en el conocimiento de los fenómenos que tienen lugar en el interior del reactor.

CAPÍTULO 4	VALIDACIÓN DEL MODELO Y SIMULACIÓN	145
4.1	MODELO DEL LECHO FLUIDO BURBUJEANTE	149
4.1.1	Fluidodinámica	151
4.1.2	Combustión	152
4.1.3	Balance de masa	158
4.1.4	Balance de energía	161
4.1.5	Recirculación de gases	164
4.2	PLAN EXPERIMENTAL	164
4.2.1	Objetivo de las pruebas	164
4.2.2	Resultados experimentales	166
4.3	VALIDACIÓN DEL MODELO	168
4.3.1	Caídas de presión en el reactor	169
4.3.2	Distribución de temperaturas en el reactor	171
4.3.3	Especies gaseosas	174
4.3.4	Eficiencia de la combustión	177
4.3.5	Recirculación de gases	178
4.3.6	Análisis de sensibilidad	179
4.3.7	Conclusiones	182
4.4	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	183
4.4.1	Caídas de presión en el reactor	183
4.4.2	Distribución de temperaturas en el lecho	184
4.4.3	Coefficientes de transferencia de calor	185
4.4.4	Combustión de la partícula	187
4.4.5	Especies gaseosas	189
4.4.6	Eficiencia de la combustión	192
4.4.7	Conclusiones	192

4.1 MODELO DEL LECHO FLUIDO BURBUJEANTE

En este capítulo se construye el modelo global del lecho fluido burbujeante tomando como base los modelos de la fluidodinámica y de la combustión de la partícula expuestos en los capítulos anteriores, y los resultados se validan con los datos obtenidos en las pruebas realizadas en la planta de estudio. El modelo que se presenta simula la combustión en condiciones de operación con aire y con mezclas de O_2/CO_2 para diferentes combustibles, e incluso para combinaciones de los mismos, lo que podría denominarse oxico combustión. Para realizar esta simulación es necesario incluir las interacciones entre la combustión, la fluidodinámica y la transferencia de calor, es decir, se modela el movimiento de los gases y los sólidos, determinado por la presencia de las burbujas, junto con las etapas de devolatilización, oxidación del “*char*”, fragmentación primaria y secundaria, formación y captura de óxido de azufre, la transferencia de calor de los gases y los sólidos y, finalmente, las reacciones que tienen lugar en el “*freeboard*”.

El principal objetivo es conocer el perfil de temperaturas a lo largo del lecho para poder calcular la velocidad de las reacciones y, de este modo, las especies gaseosas que se producen, que junto a los sólidos arrastrados permiten evaluar la eficiencia global del lecho de combustión. El modelo se valida con las medidas experimentales disponibles y descritas en el Anexo 1.3 pero, además, proporciona detalles locales que no se miden fácilmente en una instalación de este tamaño y que ayudan a comprender con mayor profundidad el funcionamiento del reactor.

El código se ha elaborado en MATLAB[®] de manera modular, lo que permite ser mejorado o actualizado fácilmente para futuros trabajos. Los principales módulos que lo componen son:

- Entradas: donde se introducen las condiciones de operación y las características del combustible, el sorbente y el material inerte.
- Fluidodinámica: calcula todos los parámetros fluidodinámicos mencionados en el Capítulo 2.
- Devolatilización: incluye el modelo de secado devolatilización y fragmentación primaria de las partículas de combustible, que aparecen explicados el Capítulo 3.
- Volátiles: en el que se definen las especies formadas durante el proceso de devolatilización, Capítulo 3.
- Oxidación: se presenta la conversión del “*char*” en el lecho, su fragmentación secundaria y las especies liberadas durante esta etapa, Capítulo 3.

- Modelo: integra todos los programas previos y se introduce la combustión de los volátiles, el balance global de masa y energía y, por tanto, la transferencia de calor. Este Capítulo 4 versa sobre la integración de estos programas.

El siguiente esquema de la Figura 4. 1 permite visualizar el funcionamiento y la interacción entre los distintos subprogramas.

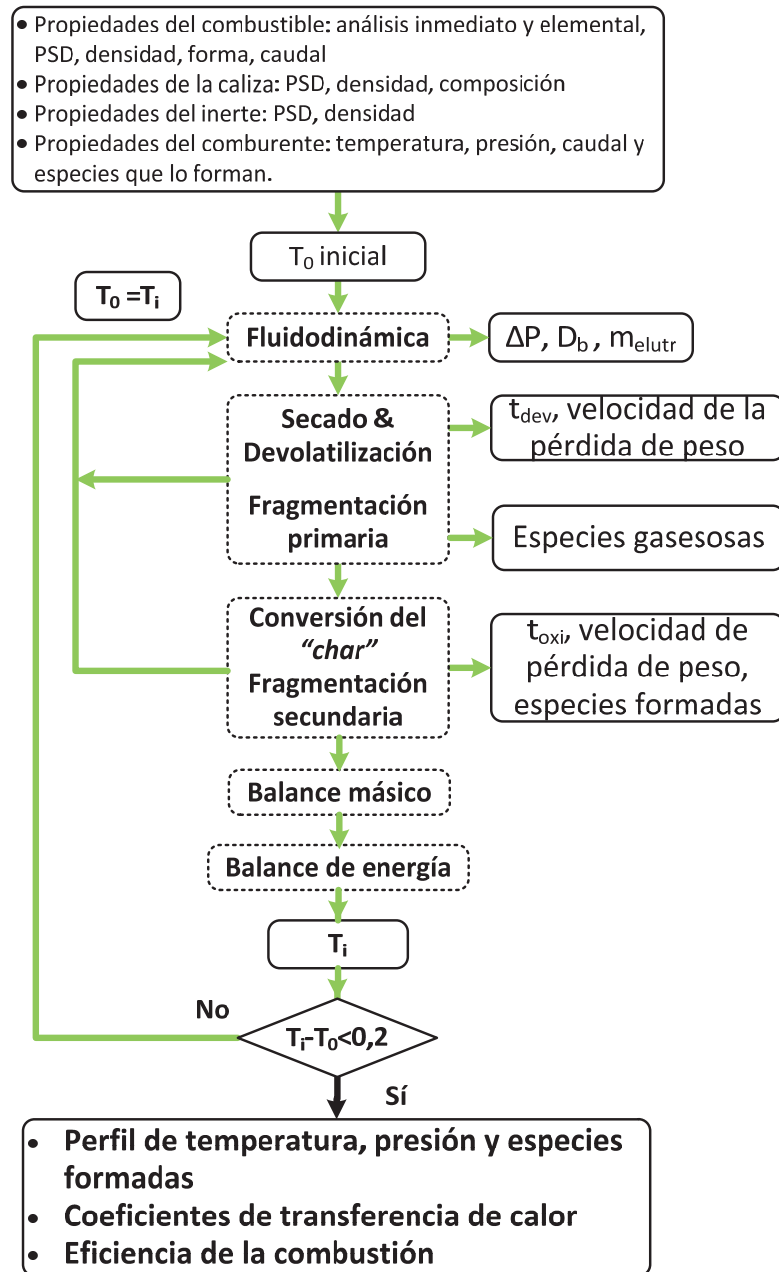


Figura 4. 1. Esquema del modelo global.

El criterio de convergencia del modelo se basa en el error de los termopares localizados en el reactor, $0,2\text{ }^\circ\text{C}$, que es la máxima presión de medida de los que están instalados en el reactor. A partir de los datos de entrada y una temperatura inicial,

generalmente cercana a los 850 °C, el modelo comienza los cálculos de los diferentes módulos del programa que permiten determinar las salidas del modelo. En primer lugar, se estiman los parámetros fluidodinámicos, y la conversión de la partícula. Posteriormente, el modelo se cierra con un balance de energía que calcula la temperatura de una zona determinada y, de esta manera, se inicia el proceso iterativo realimentando esa temperatura de nuevo al submodelo de la fluidodinámica y al de las partículas que se queman en una zona. Este proceso se realiza a lo largo de todo el lecho, para cada una de las celdas en las que se ha discretizado. El lazo interno a la condición de convergencia de la Figura 4. 1 indica que no solo la nueva temperatura calculada es considerada en la fluidodinámica en cada iteración, sino también las especies liberadas en los procesos de devolatilización y la conversión del “*char*”.

Las suposiciones que se han establecido como punto de partida del modelo son principalmente aquellas que de manera específica se han comentado a lo largo de los capítulos anteriores. A continuación, se resumen brevemente para facilitar el entendimiento de la interacción entre las distintas partes que integran el modelo:

- La fluidodinámica está basada en un modelo semiempírico de dos fases con una variación axial de las propiedades. Los gases de la burbuja y la emulsión se modelan como flujo pistón con intercambio de masa entre ellas, pero como mezcla perfecta en cada una de las celdas en las que el modelo discretiza el reactor. La elutriación de las partículas está incluida.
- Respecto a la conversión del combustible, se asume un modelo devolatilización en el que se evalúa su liberación en función de un perfil de temperaturas en el interior de la partícula, la cantidad de especies formadas se determinan en base al balance másico y energético del combustible. La oxidación del “*char*” tienen en cuenta las reacciones de gasificación con CO₂ y H₂O junto con las de oxidación. El combustible sufre fragmentación primaria y secundaria, no así atrición.
- Con respecto al azufre, se incluye su oxidación y posterior absorción en el balance de masa y energía global del lecho, tal y como se explica en el punto 4.1.2.1. de este capítulo.
- En el caso del nitrógeno que contiene el combustible, se modela su oxidación mediante la correlación experimental de Fine et al. (Ec 3.17 del Capítulo 3) y el resto es liberado en forma de nitrógeno molecular.

4.1.1 Fluidodinámica

El modelo fluidodinámico planteado y validado en el Capítulo 2 se completa ahora con la combustión de las partículas y la transferencia de calor en el interior del

reactor. El lecho es discretizado en n celdas, para cada una de las cuales se calculan los parámetros fluidodinámicos descritos en el Capítulo 2. En el modelo global se tiene en cuenta que una pequeña proporción de las partículas que circulan de manera ascendente y descendente por el lecho son de combustible y, mientras circulan, su combustión libera calor y especies gaseosas. La inclusión de estos factores conlleva que la temperatura ya no se considera constante y que las propiedades de cada celda vienen determinadas por la cantidad y composición de gases, existiendo un ligero aumento de la velocidad de fluidización gradualmente a lo largo del lecho. De este modo, se mejora la aproximación de las propiedades de los gases en cada zona y, por tanto, se ajusta el cálculo de la fracción de burbujas presente. Este parámetro, como ya se ha visto, es crucial para modelar el mezclado de sólidos y gases en el lecho.

Otra incorporación en el modelo global es el aporte del gas secundario, ubicado en dos puntos a 0,5 y 0,8 m del altura del lecho, es decir, situado generalmente por encima de la “*splash zone*”, por lo que no provoca perturbaciones en el propio lecho, pero sí lo hace en el “*freeboard*”, donde va a haber disponible una mayor cantidad de oxígeno. El uso del gas secundario favorece la presencia de zonas reductoras en la fase densa, disminuyendo la formación de algunos contaminantes, como los óxidos de nitrógeno, y favoreciendo la combustión completa de las especies inquemadas que alcanzan el “*freeboard*”. En la operación con gas secundario, si se mantiene el exceso de oxígeno, se producen una disminución de la velocidad de fluidización en la zona densa y un aumento de la velocidad de los gases circulantes en la zona libre de lecho.

Concluyendo, el modelo del Capítulo 2 se mantiene, pero al introducir la combustión se obtienen en detalle las especies y la temperatura para cada altura y, de esta forma, los parámetros fluidodinámicos se calculan con mayor precisión para las diferentes atmósferas.

4.1.2 Combustión

El modelado de la combustión de la partícula permite conocer el lugar, el régimen de conversión y la cantidad de calor que se libera en el proceso. Asimismo, la combustión acoplada al balance de energía, proporciona el perfil de temperaturas en el reactor.

La potencia a la que se opera es una entrada del modelo, el cual comienza dividiendo la distribución del tamaño del combustible alimentado en cinco fracciones. De cada una de estas fracciones se calcula el diámetro medio Sauter. Estos cinco diámetros medios se asumen como diámetros característicos de cada franja en la que se ha dividido la distribución de tamaños y para cada uno de ellos se estima: su tiempo de

devolatilización, las especies liberadas en función de la temperatura que alcanza la partícula y el tiempo de conversión del “*char*”.

La conversión de la partícula en el interior del lecho se modela con los parámetros cinéticos obtenidos en la sección 3.4 del Capítulo 3, al mismo tiempo que se tienen en cuenta los procesos físicos (transferencia de masa y de calor) y químicos (conversión de los elementos que constituyen el combustible) que ocurren en el interior del lecho y que también se han detallado en dicho capítulo (Tablas 3.5 y 3.6). En cada celda, cada partícula se encuentra con una cantidad de oxígeno y con el resto de las especies gaseosas de la emulsión, cuyas concentraciones difieren de las presentes en las burbujas. La transferencia de materia entre la emulsión y la burbuja ya se ha explicado con la Ec. 2.39 del Capítulo 2. La evolución de producción y desaparición de las especies viene marcada por la conversión de la propia partícula y por la velocidad de las reacciones gaseosas expuestas en la Tabla 3.2 del Capítulo 3.

Por último se define el movimiento de las partículas de combustible, que depende directamente del porcentaje de mezclado fijado por las burbujas que se forman y que evolucionan con la altura. Como se ha visto, las burbujas en su ascenso por el lecho, crean una depresión tras de sí que provoca que algunos sólidos sean arrastrados hacia arriba (en la estela), al mismo tiempo otros son forzados a descender por el lecho al atravesar la burbuja una zona. De esta manera, se generan flujos de sólidos ascendentes y descendentes a lo largo de todo el reactor, más intensos conforme mayor es el tamaño de la burbuja. Los sólidos que se intercambian entre celdas son un porcentaje de la cantidad de sólidos presente en dicha celda. Conociendo la concentración de sólidos y el porcentaje de mezclado, fácilmente se puede establecer la probabilidad de que una partícula de combustible cambie de lugar.

Una vez que se conoce la probabilidad de ser arrastrada a otra celda en cada una de las zonas del lecho, se emplea el método de Montecarlo. Este método es empleado en simulaciones para encontrar la distribución de probabilidad de un suceso aleatorio cuando se tiene una gran cantidad de muestras [218]. En este caso se utiliza para decidir si una partícula cambia o no de celda y se aplica a cada una de las partículas sin tener en cuenta el cambio de densidad o de diámetro que el combustible sufre. De este modo, el combustible traza un movimiento ascendente y descendente, más intenso conforme alcanza la zona alta del lecho que es dónde el mezclado es mayor. En función de su movimiento, las partículas de combustible o se terminan de quemar en la zona densa, liberando ahí las especies correspondientes, o pueden ser arrastradas al “*freeboard*” si alcanzan la “*splash zone*” con una velocidad superior a la velocidad terminal de la partícula, situación más probable al final de su fase de conversión.

4.1.2.1 Captura de SO_2

En los lechos fluidos, el SO_2 formado tras la liberación del azufre del combustible, se combina habitualmente en el propio reactor con un sorbente, generalmente caliza, para producir yeso que se elimina con las cenizas. Este compuesto resultante, $CaSO_4$ es termodinámicamente estable entre 800 °C y 1000 °C, por eso, es importante mantener el lecho en este rango de temperaturas.

Los factores fundamentales que condicionan la captura de azufre son:

- La relación molar Ca/S: cuanto mayor sea la cantidad de caliza disponible por kilogramo de azufre, mayor será la retención del mismo.
- La temperatura: una mayor temperatura acelera la reacción, pero hay que mantenerse siempre por debajo de aquella temperatura a la que se descompone el $CaSO_4$.
- El tiempo de residencia de los gases en el lecho, que depende directamente de la velocidad de fluidización: un mayor tiempo de contacto mejora la captura.
- El tipo y el tamaño de la caliza: cuanto mayor sea el área de contacto, es decir, la superficie disponible de la partícula de caliza, más eficiente es la captura, ya que en este caso el proceso depende principalmente de la velocidad de la reacción. Cuando se dispone de una caliza poco reactiva y de gran tamaño, la superficie exterior se satura enseguida y la lenta difusión del SO_2 hasta los poros es la que determina esta velocidad de captura. Este control de la difusión en el proceso de captura aparece también en la fase final de conversión de las calizas muy reactivas. La Figura 4. 2 muestra un ejemplo de la conversión de la caliza, inicialmente se trata de un proceso dominado por la cinética y, posteriormente, por la difusión.

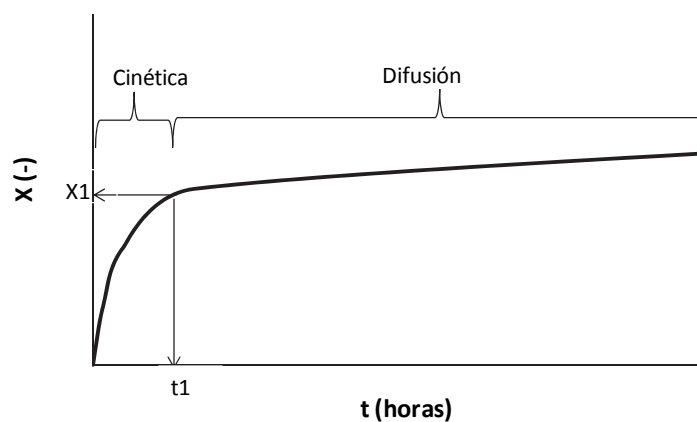
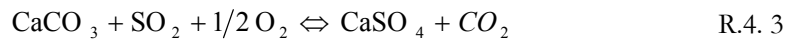
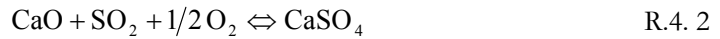


Figura 4. 2. Conversión de la caliza con el tiempo.

Respecto a las reacciones que tiene lugar para la captura de este azufre, dependen de las condiciones de operación y de la presión del reactor. A presión atmosférica, en un lecho fluido de combustión convencional, la caliza se calcina a partir de los 790 °C. De esta manera la captura de SO₂ tiene lugar en dos etapas y se denomina captura indirecta, R.4. 1 y R.4. 2.



En condiciones de oxidación, la elevada presión parcial del CO₂ adquiere un papel determinante en cómo va a tener lugar esta captura, ya que su presencia incrementa la temperatura a la que la caliza se calcina. El efecto de la presión parcial del CO₂ en la conversión de la caliza se representa por medio de la presión de equilibrio a la temperatura del lecho, estimada en función de la Ec. 4.1. Cuando la presión parcial de CO₂ es mayor que su presión de equilibrio, P_{CO₂,eq}, la caliza no se calcina y la sulfatación tiene lugar en un solo paso, R.4. 3. Esta sulfatación directa es más lenta y, por tanto, menos eficaz que la captura indirecta.

$$P_{\text{CO}_2,eq} = 4,37 \cdot 10^{12} e^{-20474/T} \quad 4.1$$

Analizando la Figura 4. 3. se puede observar como cuando se opera en oxidación, la mayor presión parcial del CO₂ hace que la caliza no se calcine para el rango habitual de temperaturas en lechos. La calcinación comienza a producirse a partir 920 °C, para concentraciones de CO₂ superiores al 80 %.

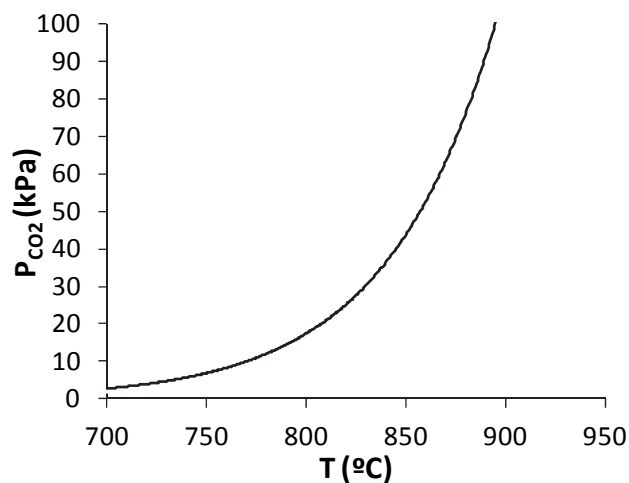


Figura 4. 3. Equilibrio CaCO₃-CaO en función de la temperatura y de la presión parcial de CO₂.

En la planta estudio se ha empleado caliza como sorbente de 550 μm de diámetro medio (distribución de tamaño en el Anexo 2.2). En el modelo, la caliza se distribuye uniformemente en todo el lecho y se asume que toda la caliza está calcinada o no, sin situaciones de equilibrio en las que coexisten ambos compuestos. Esta situación viene determinada por la presión parcial de CO_2 presente y la temperatura del entorno, y la condición de calcinación la fija la Ec. 4.1. Respecto al azufre que contiene el carbón, se considera en su totalidad volátil y se libera en forma de SO_2 . El SO_2 formado asciende por el lecho siguiendo un modelo de flujo pistón.

Una vez mostradas las reacciones involucradas en la captura del SO_2 y las principales hipótesis, para el cálculo del SO_2 emitido, se requiere el cálculo de una eficiencia teórica de captura. La eficiencia de captura se define como el resultado del producto de la conversión media de la caliza utilizada, X , y la relación molar Ca:S, β , alimentada:

$$\eta_{cap} = X \cdot \beta \quad 4.2$$

La conversión media de la caliza es un parámetro que, de una manera sencilla, sin incluir efectos de difusión en el interior de la partícula, se puede definir en función del tiempo de residencia, t_{res} , la conversión máxima de la partícula, X_{max} , y la constante cinética de la reacción, k , Ec. 4.3.

$$X = X_{max} \cdot (1 - e^{-t_{res}k_{cap}}) \quad 4.3$$

La constante cinética puede hacer referencia a la reacción de sulfatación indirecta (R.4. 2) o directa, (R.4. 3). En este estudio, cuando tiene lugar la sulfatación directa la constante cinética de la reacción de desulfuración se calcula con la expresión de Snow et al. [219], Ec. 4.4, obtenida con experimentos para diversas temperaturas de operación, entre 500 °C y 1100 °C, y un amplio rango de concentraciones de CO_2 , entre el 2 % y el 95 %. Mientras que para la sulfatación indirecta, generalmente presente en los experimentos con aire, se utiliza el parámetro cinético de la Ec. 4.5 [166], obtenido para cal en lechos de combustión con temperaturas de operación entre 800 °C y 950 °C. Debido a que en la instalación objeto de estudio no se dispone de medida local de concentraciones, no se han utilizado expresiones para el cálculo de la constante cinética que dependan de la concentración de SO_2 .

$$k_{cap} = 0,72e^{-64046/RT} \quad 4.4$$

$$k_{cap} = 0,490e^{-17502/RT} \quad 4.5$$

El segundo parámetro necesario para definir la conversión media es la conversión máxima, X_{max} , característica propia de la caliza que depende de su

naturaleza y de su diámetro de partícula. Entre un 30 % y un 40 % de la partícula de caliza permanece sin reaccionar durante el proceso de captura [140], ya que como resultado se forma en la superficie el producto CaSO_4 que bloquea el paso a los poros internos, ya sean de CaO o CaCO_3 . La conversión máxima, X_{max} , de la caliza en aire o en oxidación se ha calculado a partir de resultados experimentales publicados para la misma caliza y obtenidos en una instalación de laboratorio con condiciones de operación muy controladas, tanto de aire como para mezclas de O_2/CO_2 [35].

La última variable necesaria de la Ec. 4.3, t_{res} , se calcula con la ayuda del modelo fluidodinámico. La altura del lecho junto al caudal de caliza que se alimenta, permiten obtener el tiempo de residencia medio de la caliza en el lecho. No obstante, este tiempo de residencia suele ser superior en los lechos fluidos burbujeantes al tiempo, τ , durante el cual se considera que la conversión de la partícula de caliza está controlada por la cinética.

Los tiempos de residencia medios de la caliza en la planta piloto están comprendidos entre 2000 s y 4000 s, sin embargo, el tiempo de control cinético alcanza valores menores, entre 500 y 600 s para el aire y todavía más bajos para la oxidación, 200-300 s. Después, es la difusión la que gobierna la conversión de la partícula de la caliza hasta su agotamiento.

Este tiempo característico de la cinética de conversión se calcula con las propiedades de la caliza [220], densidad molar, M_i , su radio, r , un factor de eficiencia, ξ , la constante cinética, k_{cap} , y la concentración de SO_2 , C_{SO_2} , ver Ec. 4.6. El factor de eficiencia, ξ , depende del módulo de Thiele, siendo uno para un valor del módulo menor o igual que cuatro, es decir, la resistencia de los poros es despreciable, y descendiendo para valores del módulo superiores a 4.

$$\tau = \frac{M_i r}{\xi k_{cap} C_{\text{SO}_2}} \quad 4.6$$

De manera aproximada, se ha considerado como referencia el periodo de tiempo para el cual el control es cinético, despreciándose la etapa de control de difusión. Según la Figura 4.2, la diferencia entre la conversión máxima tras el paso cinético y la conversión máxima a la finalización del proceso es pequeña.

Por tanto, se adopta como referencia el tiempo en el que domina la cinética y se desprecia la conversión cuando prevalece el efecto de difusión. Del mismo modo, se considera que alcanza la conversión máxima de la partícula en el momento que finaliza el control cinético de la conversión. De esta manera se obtendrá una ligera

sobrestimación de la conversión media de la caliza en el interior del reactor, especialmente en los experimentos de oxidación, cuya conversión máxima al final de la etapa cinética se aleja más de la conversión máxima final.

Definidos todos los parámetros e hipótesis necesarios, la conversión media de la partícula se calcula y, finalmente, se obtiene el resultado de la eficiencia de captura, Ec. 4.2. Así, se determina el porcentaje de SO₂ no capturado, y por tanto, emitido con los gases de escape.

4.1.3 Balance de masa

Una vez que se conocen la trayectoria de las partículas y su conversión, se lleva a cabo el balance de masa para cada zona antes de proceder a las iteraciones para cerrar el balance de energía.

Se pueden distinguir en el balance de masa, el balance de gases y el balance de sólidos. En el Capítulo 2 ya se ha expuesto el balance detallado para cada celda, en esta sección se detallará el balance global del reactor.

El lecho está formado por las cenizas alimentadas con el combustible y el inerte del lecho que no son arrastrados, \dot{m}_{no_elutr} , la caliza virgen que permanece sin reaccionar, $\dot{m}_{sorbente}$, el combustible que se está quemando, \dot{m}_{comb} , y los productos de la desulfuración, \dot{m}_{CaSO_4} . Una vez fijado el conjunto de partículas que se encuentran en el seno del lecho fluido, éstas pueden ser arrastradas, evacuadas o pueden permanecer en éste.

Por tanto, el balance de masa se puede resumir mediante Ecs. 4.7-4.9 de la siguiente manera:

$$\dot{m}_{s,in} = \dot{m}_{comb} + \dot{m}_{sorbente} \quad 4.7$$

$$\dot{m}_{s,out} = \dot{m}_{evacuado} + \dot{m}_{elutr} \quad 4.8$$

$$\dot{m}_{acum} = \dot{m}_{CaSO_4} + \dot{m}_{sorbente} + \dot{m}_{no_elutr} \quad 4.9$$

Los flujos másicos que se introducen en el reactor, $\dot{m}_{s,in}$, son conocidos y la proporción de partículas arrastradas es calculada por el modelo, \dot{m}_{elutr} . La evacuación de sólidos por la base del reactor, $\dot{m}_{evacuado}$, tiene un valor nulo durante los periodos escogidos para la validación del modelo.

Respecto al balance de gases, durante el proceso de combustión hay especies gaseosas que se consumen y otras que se generan, Ec. 4.10.

$$\dot{m}_{g,in} = \dot{m}_{g,out} - \dot{m}_{gen} \quad 4.10$$

El gas, al entrar en el lecho, se divide entre la emulsión y la burbuja. En cada fase tienen lugar las reacciones químicas, que darán lugar a la composición de los gases de salida. Por lo tanto, el balance de cada especie global en la zona densa se establece igualando la cantidad de gas que entra en cada fase ($A_R(1 - f_b)u_e C_{in,e}$), su generación o desaparición dependiendo de qué reacción tenga lugar ($A_R(1 - f_b)r_g z$) y el intercambio de masa con la otra fase ($A_R(C_e - C_b)f_b K_{be} z$), a la cantidad que sale de esa especie ($A_R(1 - f_b)u_e C_{out,e}$). Las Ecs. 4.11 y 4.12 muestran estos balances, donde A_R es el área del reactor, f_b es la fracción de burbujas, u_e es velocidad de emulsión, r_g es velocidad de reacción, C_e y C_b son las concentraciones de la emulsión y la burbuja, z es la altura de la celda y K_{be} la constante de intercambio de gases entre la emulsión y la burbuja.

Balance de masa en la fase emulsión:

$$\begin{aligned} A_R(1 - f_b)u_e C_{in,e} + A_R(1 - f_b)r_g z + A_R(C_e - C_b)f_b K_{be} z \\ = A_R(1 - f_b)u_e C_{out,e} \end{aligned} \quad 4.11$$

Balance de masa en la fase burbuja:

$$A_R f_b u_b C_{in,b} + A_R f_b r_g z + A_R(C_e - C_b)f_b K_{be} z = A_R f_b u_b C_{out,b} \quad 4.12$$

Una vez el gas atraviesa la zona densa del lecho, en el “freeboard” el conjunto de especies gaseosas ascienden formando una sola fase, y se tiene en cuenta tan solo la desaparición o formación de nuevas especies con una sola concentración de referencia para las reacciones.

4.1.3.1 Infiltraciones de Aire

Un factor operativo a tener en cuenta en cualquier planta de oxidación es la infiltración. En los gases de salida, junto con los gases de entrada y los liberados en el lecho, la infiltración puede suponer un porcentaje considerable. Las plantas de combustión convencionales que operan con aire como comburente mantienen un tiro equilibrado de forma que la presión en el reactor se encuentra en torno a cero (relativa). De esta manera, el circuito de gases posterior al reactor se encuentra en depresión, evitando fugas y proporcionando, así mismo, seguridad. Al operar por

debajo de la presión atmosférica se pueden producir infiltraciones, que en el caso de la tecnología de oxidación, cuyo objetivo es una corriente rica en CO_2 para su posterior transporte y almacenamiento, reducen la eficiencia de la captura al aumentar la concentración de oxígeno y de nitrógeno a la salida.

Generalmente, los artículos sobre esta tecnología de captura de CO_2 reflejan la dificultad de evitar estas infiltraciones tanto en pequeños laboratorios como en plantas piloto y, por supuesto, en las plantas de tamaño real [221]. En condiciones de oxidación, se afirma que las infiltraciones en los conductos de los gases de combustión constituirán alrededor de un 3 % del flujo másico de los gases de salida del lecho para una nueva planta [190]. Para una planta existente se pueden dar unos ratios de infiltraciones de 8-16 % [190]. De acuerdo con Tan et al. [14], el nivel de entrada de aire en plantas a gran escala para obtener concentraciones de CO_2 en los gases de escape tal que se permita un tratamiento económico de la corriente debería estar limitado a un 3 %.

En la operación de la planta piloto de esta tesis bajo condiciones de oxidación, la zona de alimentación de comburente y el lecho fluido se encuentran en sobrepresión, impidiendo la entrada de aire al circuito de gases. Sin embargo, es la zona junto al ventilador inducido, al final del recorrido de los gases de combustión, formada por el filtro de mangas y los conductos de recirculación, donde se trabaja en condiciones de depresión y es, en consecuencia, donde se producen las infiltraciones. Los resultados se ven afectados solamente en el caso de que se opere con recirculación de gases, porque de lo contrario, al tener la infiltración en la parte final del circuito de gases, las especies que se han formado en el lecho no se ven alteradas. Cuando se recirculan los gases de escape, la infiltración (20-40 %) desvirtúa la atmósfera del reactor, y se obtiene una atmósfera rica en CO_2 , O_2 y N_2 al mismo tiempo. La principal causa de obtener un valor tan elevado es la escasa estanqueidad que presentan los ventiladores existentes.

Por este motivo, el modelo que se ha desarrollado tiene en cuenta las infiltraciones a través de una entrada en el programa. De esta manera, se pueden modelar adecuadamente las especies gaseosas que se forman en la oxidación, especialmente cuando se opera con recirculación de gases. El valor de la infiltración se estima con las medidas que proporciona el analizador. Una vez se conocen las concentraciones de la corriente de salida – CO_2 , O_2 , CO , SO_2 , NO_x – en base seca, se considera que el resto de las especies hasta completar el 100 % es N_2 molecular infiltrado, descontando el N_2 suministrado por los gases procedentes de las botellas (O_2 y CO_2). Asimismo, este N_2 infiltrado permite calcular el O_2 infiltrado.

4.1.4 Balance de energía

Para establecer el balance de energía se distinguen las dos partes del reactor donde la transferencia de calor es marcadamente diferente: la zona densa del lecho donde tienen lugar los principales procesos de conversión de los combustibles y donde está localizado el inerte del lecho, y una zona libre de partículas donde se terminan de quemar las especies gaseosas y algunos sólidos elutriados.

Tras cerrar el balance másico de sólidos y gases del punto anterior, se plantea la Ec. 4.13 para cada una de las celdas en la que se discretiza el lecho cuando se realiza el cálculo global. A partir del balance de energía se obtiene la distribución de temperaturas en el reactor.

$$Q_{g,in,i} + Q_{gen,i} + Q_{s,net,i} = Q_{g,out,i} + Q_{loss,i} \quad 4.13$$

- $Q_{g,in}$: calor de los gases que entran de la celda anterior.
- Q_{gen} : la suma de calores resultantes de las reacciones que tienen lugar en cada celda entre las que se encuentran como principales las asociadas a la propia conversión de combustible alimentado y a la captura del SO_2 . La siguiente Tabla 4. 1 presenta las entalpías de reacción consideradas, tanto de los procesos exotérmicos como endotérmicos (la entalpía de devolatilización, H_{dev} , es prácticamente despreciable).

Tabla 4. 1. Entalpías de las reacciones y los procesos que tienen lugar en el lecho.

	Proceso	Entalpía de reacción (kJ/kg)
Volátiles	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	-10250
	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	-120000
	$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	-55558
	$C_6H_6O_2 + 3,5O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	-37000
	H_{dev}	+0,2
Captura de azufre	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	-92780
	$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4$	-481
	$CaCO_3 + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$	-303
	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	+182
Conversión del "char"	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-32800
	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-9250
	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+14400
	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+10900

- $Q_{s,net}$: este término representa el flujo neto de calor de la suma de los calores de los sólidos que entran y salen a una zona determinada, es decir, este término comprende los sólidos que ascienden y descienden de y hacia la rodaja anterior, y de la misma manera los que ascienden y descienden hacia y desde la rodaja posterior. En el “*freeboard*” este valor cambia radicalmente respecto a la zona densa, ya que la concentración de sólidos disminuye drásticamente y a partir de ese momento su movimiento es principalmente ascendente. La capacidad calorífica de los sólidos, formada sobre todo por material inerte y cenizas, se considera 8,314 kJ/kgK [139].
- $Q_{g,out}$: calor de los gases que salen hacia la celda posterior.
- Q_{loss} : el calor perdido a través de la pared que depende directamente de las propiedades del lecho, del régimen de fluidización y de los materiales que constituyen el reactor a cada altura. El modelado de este término se ha realizado mediante el planteamiento de un circuito térmico sencillo en el interior del reactor y el ambiente, incorporando tres resistencias térmicas en serie:
 - Convección natural externa. El coeficiente de convección natural se obtiene de la correlación de Nusselt para un cilindro vertical [222]:

$$Nu = 0,68 + 0,670 \cdot \left(Ra \cdot \left[1 + (0,492 / Pr)^{9/16} \right]^{-16/9} \right)^{1/4} \quad 4.14$$

- Conducción de los materiales que forman la pared (Anexo 1.1). En el reactor de la planta piloto se tienen paredes aisladas con cemento refractario y paredes metálicas. Por tanto, en la zona inferior la conducción tiene lugar a través del metal refractario (18,7 W/mK) y en la zona superior a través del aislante (1,3 W/mK), cada zona con sus espesores correspondientes.
- La transferencia de calor en el interior de un lecho fluido se divide a su vez en tres contribuciones: convección, radiación y conducción. La convección de los gases, la conducción de la partícula y la radiación de ambas partes. De los tres mecanismos de transferencia de calor posibles, en la fase densa del lecho la conducción es la principal responsable cuando las partículas son pequeñas (hasta 800 μm), pero dada la naturaleza del reactor, este mecanismo en la literatura adquiere frecuentemente el nombre de la convección de las partículas. Con mayores tamaños de partículas aparece la convección de los gases como

principal factor. Existen gran cantidad de correlaciones específicas para evaluar la convección y conducción en lechos fluidos [132]. La radiación a estas temperaturas de operación y con sólidos presentes resulta menos importante. Por el contrario, en la zona libre del lecho, la transferencia de calor se estudia teniendo en cuenta la convección y la radiación de los gases que circulan por el interior, despreciando, por su baja concentración, los sólidos arrastrados procedentes del lecho.

Las correlaciones escogidas para el estudio de la transferencia de calor se muestran a continuación, en la Tabla 4. 2. Para la fase densa se escoge la correlación de Zabrodsky et al., una de las más usadas para evaluar el coeficiente de transferencia de calor por conducción [223-225]. La correlación de convección implementada en el modelo es la de Baskakov et al. [224], que proporciona resultados con desviaciones inferiores a un 20 % para lechos a presión atmosférica. Para la radiación, las emisividades del lecho y del gas se obtienen también de Baskakov et al. [224], de un estudio realizado para temperaturas de lecho entre 300 °C y 1000 °C y la superficie del reactor entre 600 °C y 1000°C.

En la zona libre de sólidos, “*freeboard*”, el coeficiente de convección se calcula con la ecuación de Whitaker [222], que incluye la variación de la viscosidad con la temperatura y es apropiada para valores de Reynolds inferiores a 10.000, un número de Prandtl mayor de 0,48 y menor de 5,92 y un cociente de viscosidades mayor de 0,44 y menor que 2,5. En el caso de la radiación, de nuevo se recurrió a las emisividades reportadas por Baskakov et al. [224].

Tabla 4. 2. Correlaciones de la transferencia de calor en el reactor.

Zona del lecho	Correlación
Fase densa	$h_{pc} = 37,6(\rho_i/\rho_g)^{0,2}\lambda_g^{0,6}d_i^{-0,36}$ $h_{gc} = 0,009Ar_g^{0,5}Pr_g^{0,33}\lambda_g d_i$ $h_{rad} = \sigma\varepsilon_i (T_b^4 - T_{wall}^4)/(T_b - T_{wall})$
“Freeboard”	$h_{gc} = 0,015Re_g^{0,83}Pr_g^{0,42}\lambda_g /d_R$ $h_{rad} = \sigma\varepsilon_{fb}(T_b^4 - T_{wall}^4)/(T_b - T_{wall})$

4.1.5 Recirculación de gases

El programa de simulación incluye la posibilidad de recircular un porcentaje de los gases de escape, al igual que lo permite la planta experimental de estudio. Esta es la configuración de las plantas reales de oxidación.

El cálculo del modelo con la recirculación, supone la incorporación de un lazo de iteraciones en el esquema anterior de la Figura 4. 1, gracias al cual se introducen los porcentajes de las especies obtenidas en los gases de escape, junto con el O₂ de las botellas como gases de fluidización, hasta que se alcanza el estado estacionario.

La Figura 4.4 aclara el funcionamiento del programa. El programa comienza iterando con una concentración de O₂ a la entrada inicial fijada por el usuario, pero dependiendo del porcentaje de recirculación y la eficiencia de la combustión, la concentración del O₂ en los gases de recirculación varía. La convergencia se alcanza cuando el O₂ que se recircula se estabiliza en el sistema. El estacionario se logra tras varias iteraciones, generalmente entre diez y quince, en ese momento las concentraciones a la salida permanecen constantes con un error menor de 0,001 kg/s para el O₂, error que se corresponde con un porcentaje aproximado del 5% del caudal de O₂ que circula por segundo por la planta piloto. En el Anexo 1.3 se explica la implementación del control del lazo de recirculación para controlar el O₂ a la entrada del reactor.

En este programa de recirculación, no se han incorporado reacciones adicionales, relacionadas con otros compuestos de azufre, como el SO₃, o de nitrógeno, como la reducción de sus óxidos, sino que se introducen las concentraciones resultantes de cada iteración junto al O₂ procedente de los gases de botellas, considerando solo las reacciones planteadas hasta el momento.

Los problemas de infiltración de aire en la planta de estudio bajo condiciones de recirculación provocan que la representatividad de los resultados experimentales obtenidos en esas condiciones sea muy limitada. No obstante, el modelo es capaz de predecir el funcionamiento de la planta bajo esas circunstancias, por lo que se presentarán algunos resultados experimentales con el fin de constatar esta capacidad.

4.2 PLAN EXPERIMENTAL

4.2.1 Objetivo de las pruebas

El objetivo de las pruebas ejecutadas es comprobar la viabilidad y caracterizar el proceso de oxidación bajo un amplio rango de condiciones de operación y un

número diferenciado de combustibles. Un segundo objetivo es la validación del modelo desarrollado y explicado en este capítulo.

En las tablas del Anexo 2.3 se pueden observar las diferentes campañas de pruebas realizadas: las condiciones de operación (gases de fluidización, velocidad, altura, ratio Ca:S y potencia); las emisiones y la temperatura media del lecho.

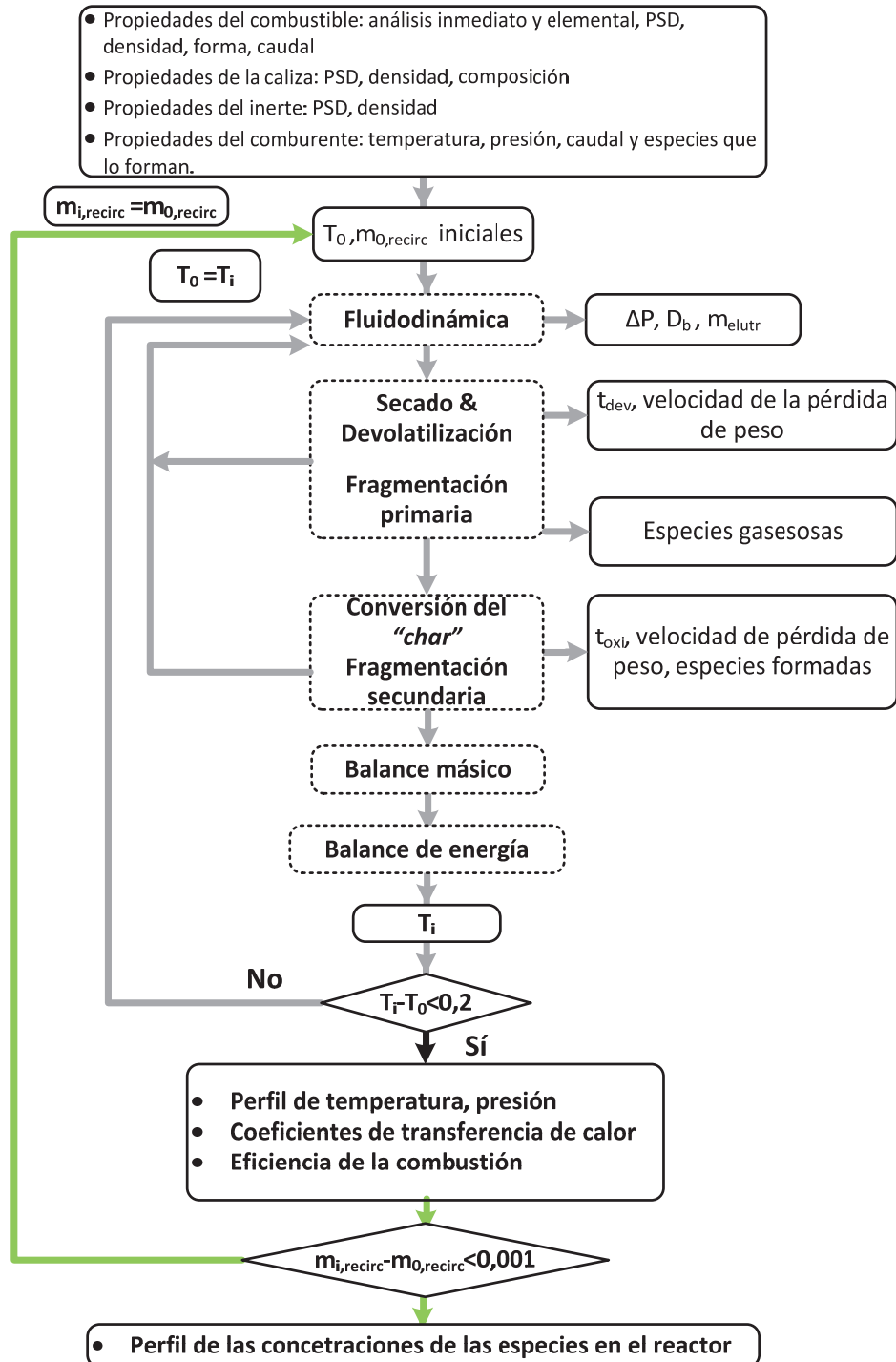


Figura 4. 4. Esquema del modelo global con recirculación.

Las pruebas se pueden dividir en tres grandes grupos. El primero, es un detallado estudio del comportamiento de la antracita en oxidación y oxidación. Este combustible se ha utilizado en la puesta en marcha de la caldera de lecho fluido existente en la planta de CIUDEN, por lo que se estimó interesante su selección y estudio. Estas pruebas fueron las utilizadas durante el proceso de construcción del modelo y para su validación en un amplio rango de condiciones. Además, esta campaña permitió caracterizar la planta, su reproducibilidad, la influencia del gas secundario de un carbón con un contenido en volátiles bajo, y del comportamiento de dos tipos de caliza.

La siguiente campaña se centra en dos carbones, uno bituminoso del Norte de Europa, y otro local, un lignito de la cuenca turolense. De esta manera, se valida el modelo con otros combustibles con un mayor contenido en volátiles y humedad. Al mismo tiempo, se comparan los resultados obtenidos con un carbón de difícil combustión, la antracita, con estos combustibles fósiles cuya cantidad de volátiles facilitan la operación, una temperatura uniforme y un mayor control de las emisiones.

Para finalizar se incluye una breve campaña de pruebas con recirculación. Esta tercera fase permite validar la aplicación de recirculación. Suponen el mayor acercamiento al funcionamiento de una planta real de oxidación.

4.2.2 Resultados experimentales

El conjunto de pruebas efectuadas en la planta piloto de estudio comprende un amplio rango de condiciones para tres combustibles de origen fósil. Para cada uno de ellos se experimenta con diversas relaciones de O_2/CO_2 para consolidar el conocimiento de estos combustibles en condiciones de oxidación. También se modifican otros parámetros clave para la formación de determinadas emisiones durante la operación de una planta. El caudal de gas secundario se varía entre el 0 y el 20 % del caudal de gases que se alimentan al lecho, los ratios de caliza empleados son dos, 2,5 y 4; excepto en las primeras pruebas en las que lecho estaba formado por caliza, minimizando el azufre presente en los gases de salida y las posibles condensaciones ácidas, al mismo tiempo que se caracterizaba las temperaturas del circuito de gases en su totalidad. Por esta circunstancia, estas pruebas con el lecho formado de caliza proporcionan una valiosa información del desarrollo de la combustión, pero no de la captura del SO_2 . Más detalles sobre la flexibilidad y los rangos de operación de la planta se encuentran en el Anexo 1.

Los resultados experimentales que se exponen en el Anexo 2.4 pretenden dar una visión global de cómo cambian los parámetros de operación del reactor bajo las condiciones de oxidación para los combustibles testados, además de ser los

datos que se emplean en la validación del modelo. Se muestran con detalle la temperatura de lecho, la eficiencia de combustión y las emisiones de CO, puesto que el modelo desarrollado caracteriza principalmente estos factores, junto a los parámetros fluidodinámicos, los cuales ya han sido ampliamente presentados en el Capítulo 2. A partir de las pruebas efectuadas, las tendencias observadas en la planta piloto de manera general son las siguientes:

- El diseño del lecho es fijo y, al modificar la concentración de oxidante en la entrada, la diferencia entre la velocidad de fluidización y la velocidad de mínima fluidización cambia. Esta relación determina el mezclado, la fracción de burbujas presente, la cantidad de arrastrados, etc. Por ello, al operar con concentraciones O₂ entre el 21 % y el 50 %, la fluidodinámica se ve afectada y, como consecuencia, las emisiones resultantes. Una mayor velocidad, es decir, con baja concentración de O₂ en el comburente, implica un menor tiempo de residencia, pero un mejor mezclado entre los sólidos y los gases, hasta cierto valor donde las burbujas ya son muy grandes y de nuevo empeora el contacto, debido a que en esta situación la mayor parte del O₂ circula de manera ascendente por las grandes burbujas sin mezclarse con los sólidos. Por el contrario, una concentración elevada de O₂ en los gases de fluidización conlleva una menor velocidad y un peor mezclado, compensado en parte por la mayor concentración de oxígeno en el reactor. La velocidad óptima de la planta de estudio es cercana a un 1 m/s, con pequeñas variaciones en función de la naturaleza del agente fluidizante y del comburente o de la proporción de gas secundario desviada.
- La temperatura del lecho es muy uniforme en todos los casos, alcanzando mayores valores para la oxicomustión, gracias a la mayor concentración de O₂ y al consecuente incremento de potencia térmica introducida, siempre dentro de las temperaturas típicas de lecho fluido, 800-950 °C.
- La concentración de CO₂ en los gases de salida es elevada, entre un 80 % y 95 %. Su valor final depende del combustible y de la mezcla O₂/CO₂ con la que se ha operado. Una mayor proporción de O₂ a la entrada se corresponde con una menor concentración de CO₂ a la salida, ya que las impurezas aparecen más concentradas por la menor cantidad de gases totales que circula.
- La infiltración está presente en todas las pruebas (8-15 %), con valores superiores cuando la recirculación tiene lugar (alrededor de un 20-40 % del flujo volumétrico), en parte porque los ventiladores con los que se opera no son estancos.

- No puede decirse que el CO dependa de un único factor, pero se han identificado como de primordial relevancia una mayor concentración de CO₂ en el gas aportado y una menor temperatura en el “freeboard”.
- El NO_x se ve favorecido por las altas concentraciones de O₂ y la elevada temperatura, así como el porcentaje de nitrógeno que contiene el propio combustible. El gas secundario, promoviendo la presencia de zonas reductoras, tiene un efecto muy favorable en su destrucción.
- Respecto al SO₂, es capturado in situ. Su emisión está directamente relacionada con la eficiencia de captura de la caliza empleada. Este proceso, como se ha visto, depende del ratio molar introducido y las condiciones de operación que favorecen o no la calcinación de la caliza. La captura indirecta del SO₂, es un mecanismo más eficiente, pero inhibido bajo altas presiones parciales de CO₂ como en la mayoría de las pruebas de oxidación. Solo en algunos casos de elevada temperatura, alrededor de 950 °C, el mecanismo indirecto parece alcanzar de nuevo eficiencias elevadas a pesar de la presencia de CO₂. En las pruebas con el lecho formado por caliza, las emisiones de SO₂ son nulas.

4.3 VALIDACIÓN DEL MODELO

El modelo se valida con los datos experimentales de la planta piloto, concretamente con los sensores de presión y temperatura localizados a lo largo del lecho y las medidas proporcionadas por el analizador de gases de las especies que se forman en el reactor. Los datos para la validación son medias de períodos de muestreo entre 20 y 40 minutos en estado estacionario. La extracción de cenizas es despreciable en este tiempo, se asume una altura constante y que toda la pérdida de carbón y de cenizas es a través del arrastre de los gases de escape.

En las simulaciones se ha tomado una celda de altura 0,01 m y el reactor queda dividido en 250 celdas. El tamaño de la celda se ha determinado mediante un análisis de malla, llegando a una discretización tal que la solución es independiente del tamaño de celda, con una tolerancia baja para la variable de chequeo escogida, la temperatura.

En la Tabla 4.3 se muestran las pruebas escogidas para la validación. Son experimentos realizados con aire y oxidación para los carbones de antracita, lignito y bituminoso. Las concentraciones volumétricas de O₂/CO₂ varían entre 25/75 % hasta 40/60 %. En el caso de la antracita, se escoge un caso más que permite validar la reproducibilidad tanto del lecho como del modelo y estudiar la influencia del aire secundario desde un 0 % hasta el 20 %. La velocidad de fluidización se mantuvo cercana a 1 m/s y la potencia varía en función del poder calorífico del combustible y de la cantidad de oxidante que se introduce.

Tabla 4. 3. Experimentos seleccionados para la realización de la validación (más detalles de las pruebas en el Anexo 2.3).

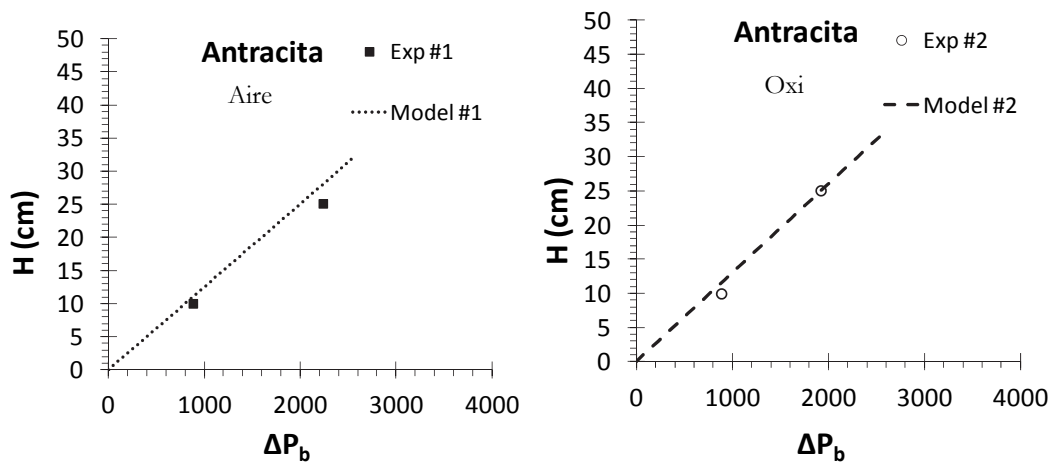
Test	Antracita(P35-P38)				Lignito(P57-P59)			Bituminoso(P50-P52)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gases (O ₂ /CO ₂)	Aire	30/70	30/70	30/70	Aire	25/75	40/60	Aire	35/65	40/60
u (m/s)	0,87	0,97	0,86	0,81	0,86	0,9	0,84	1,3	0,9	0,83
H (m)	0,32	0,33	0,34	0,38	0,3	0,33	0,42	0,28	0,31	0,35
Ca:S	4	4	4	4	2,5	4	4	2,5	2,5	2,5
Gas Secundario (%)	0	0	10	20	10	10	10	0	0	0
Potencia (kW)	31	62	66	66	30	30	30	42	63	62

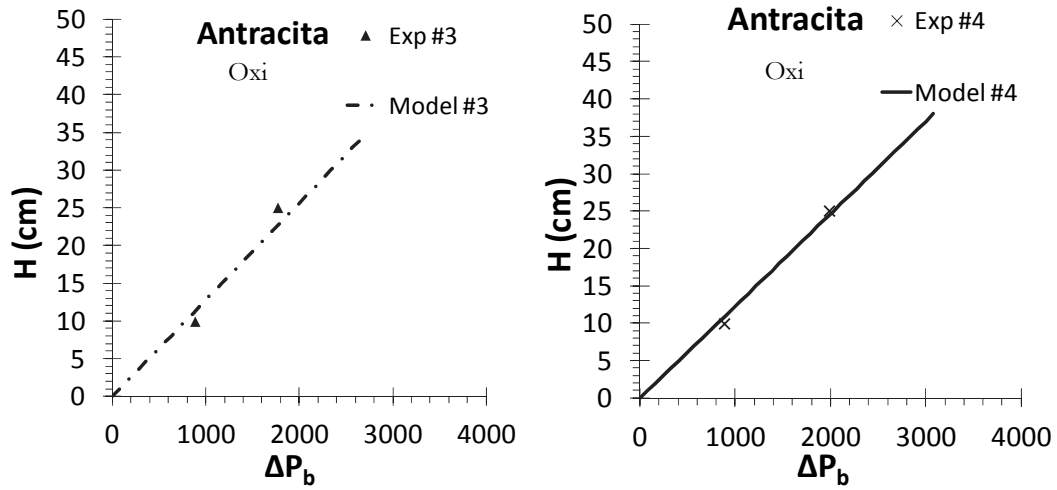
4.3.1 Caídas de presión en el reactor

Las caídas de presión de los experimentos seleccionados muestran un buen ajuste con los valores medios del modelo (Figura 4.5). La caída de presión para distintos combustibles y atmósferas es muy similar en todos los casos, presentando pequeñas variaciones debidas al cambio en las propiedades de los gases y a la velocidad de fluidización.

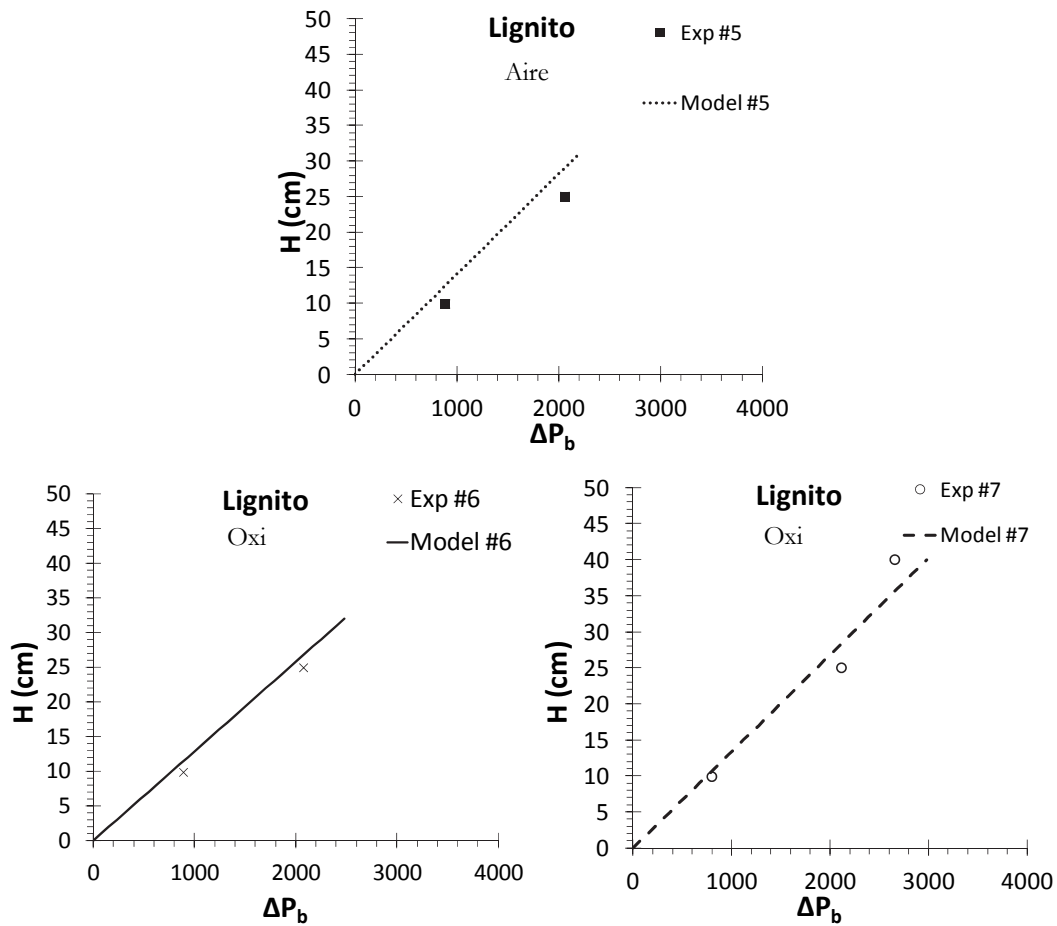
La mayor desviación aparece para las pruebas de carbón bituminoso, pruebas 8 y 9. La desviación alcanza valores de un 20 %. En ellas, la altura del lecho coincide prácticamente con el punto de medida, es decir, con la “*splash zone*”. Esta zona tiene un mayor grado de oscilaciones y promueve esa desviación entre los valores experimentales y calculados por el modelo.

a)





b)



c)

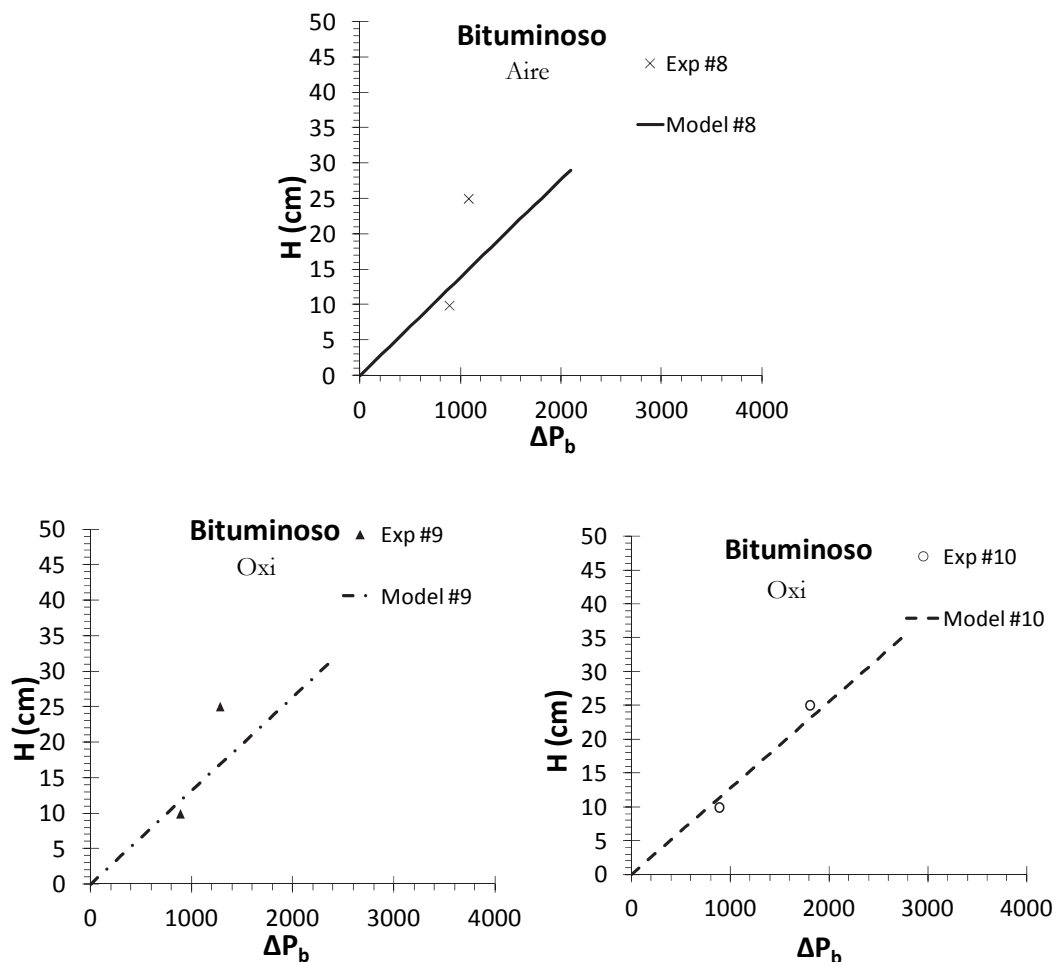


Figura 4. 5. Caídas de presión acumulada para los ocho experimentos de la Tabla 4.3: a) antracita; b) lignito; c) bituminoso.

4.3.2 Distribución de temperaturas en el reactor

El perfil de temperaturas proporcionado por el modelo se contrasta con las medidas de las temperaturas locales que facilitan los termopares y se exponen en la Figura 4.6. Si se comparan los perfiles de aire y condiciones de oxicomcombustión para cada combustible se puede concluir que tanto los perfiles obtenidos con el modelo como con las medidas experimentales son similares para ambas atmósferas aunque, en el caso de la oxicomcombustión, como la potencia es mayor y los gases que circulan inferiores, el perfil está desplazado a una mayor temperatura. La única diferencia destacable se encuentra por encima del punto de alimentación, donde se sitúa un

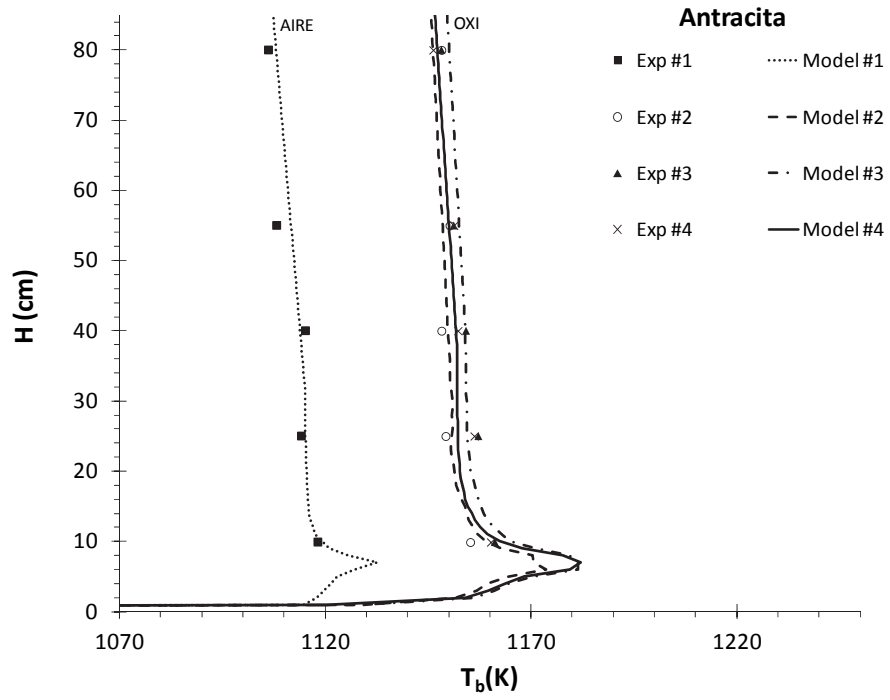
máximo muy frecuente en los lechos fluidos promovido por el momento en que los volátiles han sido liberados y se encuentran con una corriente rica en oxígeno. Cuanto mayor es la cantidad de volátiles del combustible y mayor es la cantidad de O₂ a la entrada, el aumento mencionado es más pronunciado. Este hecho se ve claramente si se comparan las tres gráficas correspondientes a los tres combustibles. El lignito presenta los mayores incrementos, siendo el más destacado aquel en el que el oxígeno a la entrada alcanza un 40 %, prueba 7. En este caso se alcanzan 50 °C por encima de la temperatura media del lecho y es un 50 % superior al gradiente experimentado en la prueba 5 de aire o la prueba 6 con una mezcla de 25/75. De la misma manera, el incremento para la antracita predicho por el modelo entre la temperatura media del lecho y el máximo alcanzado es de unos 13 °C para aire, y aumenta hasta 32 °C en condiciones de oxidación. El cambio que experimenta el carbón bituminoso es el menor y está comprendido entre 15 °C y 25 °C para todos los casos. En la prueba de mayor potencia con este combustible se introduce el sistema de refrigeración para controlar la temperatura, por ello, a pesar del cambio en la concentración de O₂ del 21 % al 40 %, las diferencias en la temperatura media son pequeñas.

El modelo también es sensible a las variaciones del aire secundario. El incremento de temperatura por encima del punto de alimentación en los experimentos de la antracita 2, 3 y 4 difiere. Una menor velocidad acentúa ligeramente este aumento de temperatura. Al mismo tiempo estos casos de igual potencia verifican la reproducibilidad del modelo y de la planta.

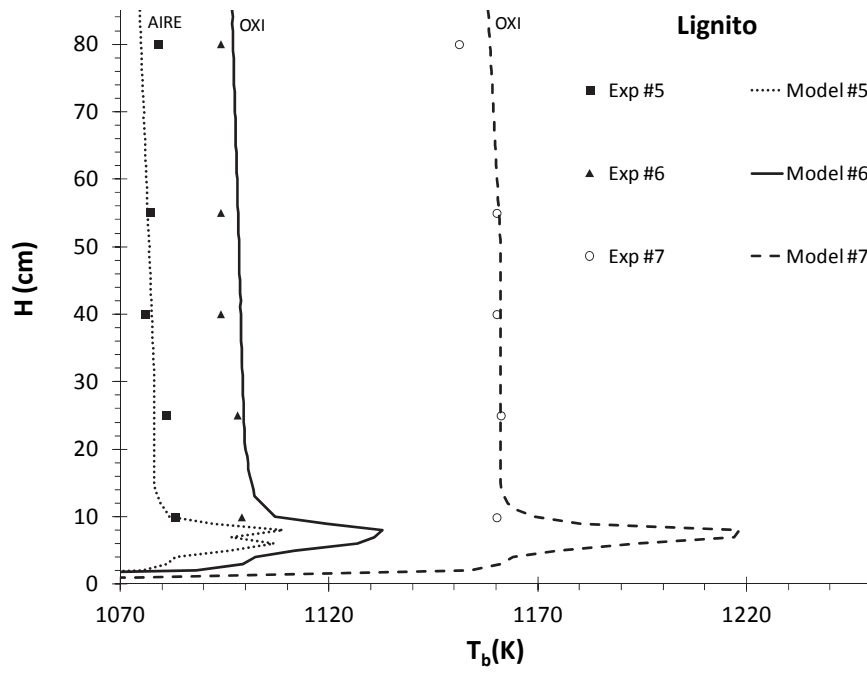
Los perfiles de temperatura en la zona densa son uniformes exceptuando el perfil de temperatura de la prueba 8, el cual muestra un cambio de tendencia a 30 cm, promovido por la baja altura del lecho y por una elevada velocidad de fluidización. Ambos factores favorecen que una mayor cantidad de volátiles e inquemados alcancen la “*splash zone*” y, por tanto, se experimente un aumento de temperatura a esta altura donde la mezcla es intensa con el oxígeno restante de los gases de fluidización.

Se puede concluir que el modelo predice adecuadamente los perfiles de temperatura para diferentes combustibles y mezclas de gases de fluidización y que los perfiles de temperaturas son uniformes tanto en aire como en oxidación, pero pueden localizarse temperaturas locales ligeramente superiores en este último caso cuando la concentración del oxidante es elevada y el combustible tiene un alto contenido en volátiles.

a)



b)



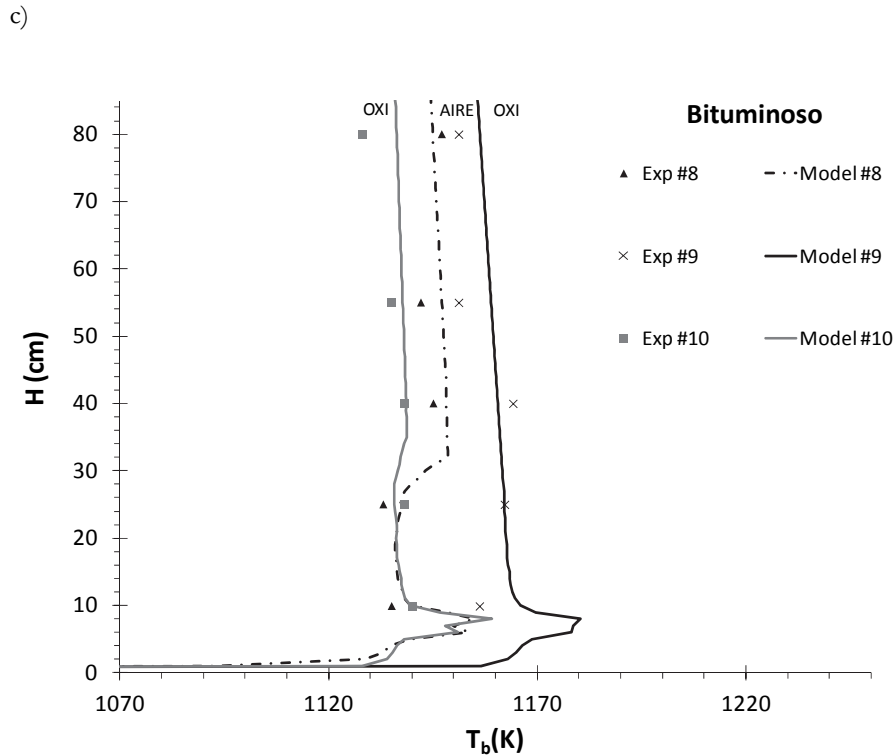


Figura 4. 6. Comparativa de temperaturas experimentales y pérdidas por el modelo de los ocho experimentos seleccionados.

4.3.3 Especies gaseosas

El modelo es capaz de proporcionar una distribución de concentración de especies gaseosas a lo largo del lecho fluido según la discretización seleccionada, pero la validación se ciñe a las concentraciones de especies a la salida, ya que no se dispone de valores experimentales locales a lo largo del reactor.

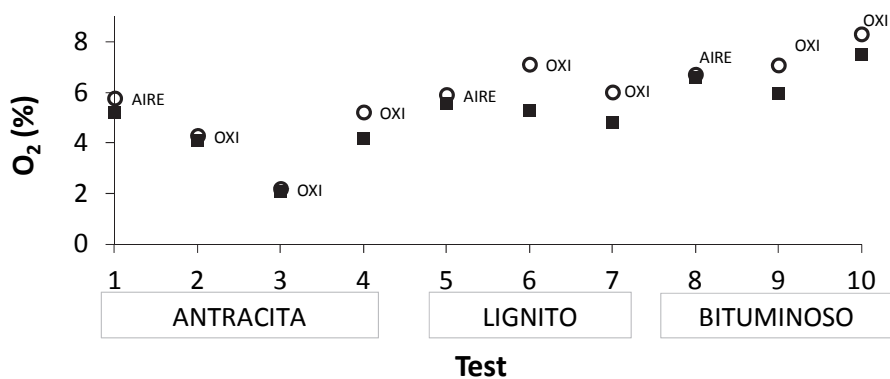
Las especies mayoritarias en los gases de escape son el CO_2 y el O_2 , cuyos valores en base seca se pueden observar en la Figuras 4.7a y 4.7b. La mayor desviación relativa es del 1,2 % en el caso del O_2 y las tendencias son similares tanto para los experimentos como para las predicciones del modelo. Como se ve en los casos de antracita, pruebas 1-4, un mayor rango de carbón implica una mayor concentración de CO_2 a la salida. Por el contrario, si se comparan las pruebas de oxidación de lignito y de carbón bituminoso, se puede observar como una mayor concentración de oxígeno a la entrada implica una menor concentración de CO_2 a la salida no porque la cantidad de CO_2 producida sea menor, sino porque la cantidad de gases total circulante lo es.

Respecto a la concentración de CO , Figura 4.7c. En el caso de la antracita, los niveles de CO del modelo y las medidas experimentales se mantienen por debajo de las 500

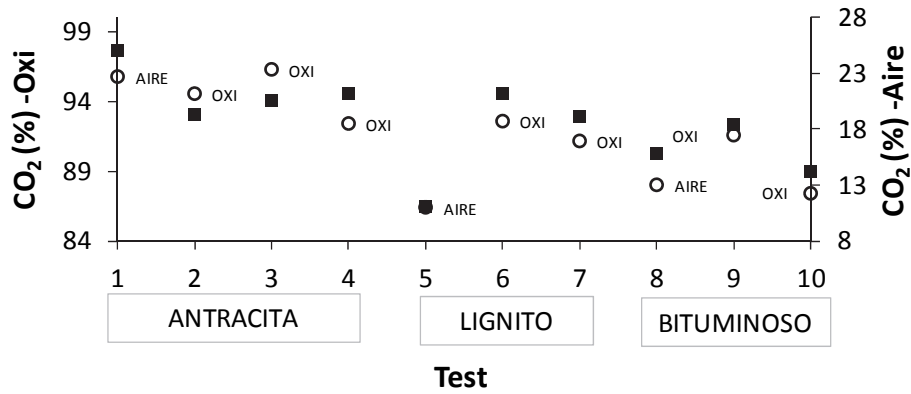
ppm. En el caso del lignito, muestra una mayor cantidad de CO a la salida en las condiciones de aire, al igual que ocurre con el carbón bituminoso, donde la velocidad de fluidización es mayor, y un menor tiempo de residencia fomenta este hecho. Los combustibles con mayor cantidad de volátiles, presentan una mayor cantidad de CO en su conversión. En la planta estudio el “freeboard” se encuentra a baja temperatura y su combustión no siempre termina de ser completa. Por otro lado, la gran desviación presentada en el caso 9, se debe a problemas operacionales y no del modelo, ya que con una mayor duración de la transición de aire a oxicomustión, se acumula carbón en el lecho y por tanto se presenta un periodo con emisiones de CO mayores a las esperadas.

A pesar de las simplificaciones realizadas para modelar la captura de SO₂ de nuevo las tendencias teóricas y experimentales son razonables, ver Figura 4.7d. El modelo proporciona una primera aproximación del proceso de captura de azufre, pero hay múltiples factores que hay que considerar para poder obtener resultados fiables, como incluir otras especies, un modelo más detallado de la captura o que todo el azufre del combustible no es volátil. Resaltan las emisiones del lignito frente al resto en condiciones de oxicomustión, debido a su elevado contenido de azufre y a que la temperatura de operación está por debajo de la temperatura a la cual la caliza se calcina, por lo que tiene lugar la captura directa, es decir, más lenta y menos eficaz. La desviación entre el modelo y el experimento que se presenta en la prueba 7 está promovida por la alta concentración de O₂ a la entrada, que favorece una mayor oxidación del azufre del combustible a SO₂, junto con la hipótesis de que el proceso de captura viene determinado solo por la etapa cinética de la conversión de la caliza. La conversión máxima empleada en los cálculos tiene en cuenta ambas etapas, cinética y por difusión, y por ello el modelo predice una eficiencia de captura mayor que la resultante en la planta piloto.

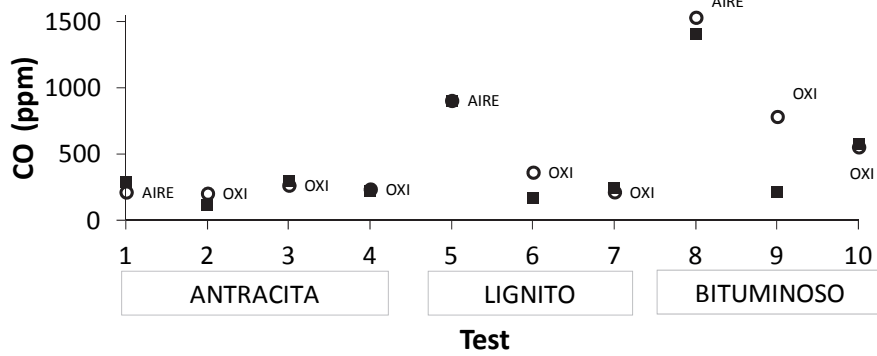
a)



b)



c)



d)

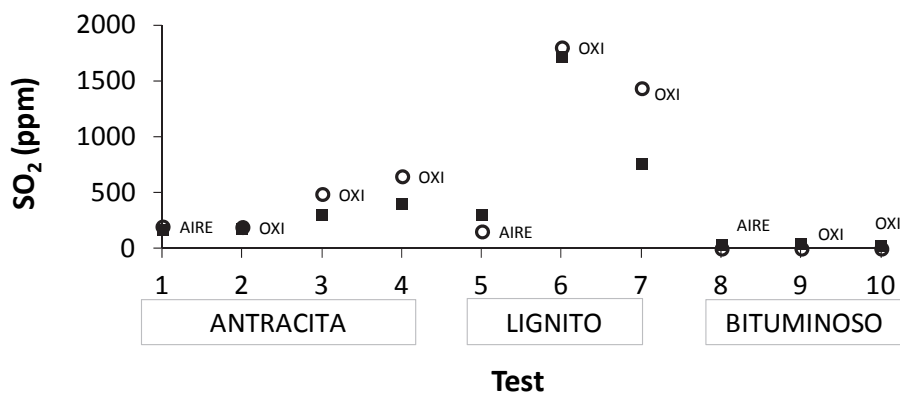


Figura 4. 7. Predicciones del modelo (■) vs valores experimentales (○) de las especies a la salida del reactor de los experimentos de la Tabla 4.3: a) O₂, b) CO₂, c) CO, d) SO₂.

4.3.4 Eficiencia de la combustión

La eficiencia de combustión en un lecho fluido burbujeante está fuertemente influenciada por la cantidad de partículas de combustible que son elutriadas y la cantidad de inquemados que contienen. La eficiencia de combustión se ha definido como la cantidad de carbono que se quema en el interior del reactor frente al que se ha alimentado, C_{in} . La principal pérdida de carbono se localiza en la elutriación, C_{elutr} :

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{elutr}}{C_{in}} \quad 4.15$$

En la planta piloto, todos los valores de eficiencia de combustión obtenidos para aire y atmósferas de O_2/CO_2 están por encima del 80 %. En la Figura 4.8 se puede observar la eficiencia de combustión que, aunque se obtienen en todos los casos valores teóricos por debajo de los experimentales, de nuevo muestra una progresión adecuada para los tres combustibles. La diferencia entre los valores se debe en parte a la incertidumbre del cálculo experimental de la eficiencia de combustión, que está asociada a la recogida de cenizas del ciclón y de la cámara de sedimentación junto al análisis de los inquemados llevados a cabo en el laboratorio. Además hay que considerar que algunas partículas no precipitan en los sistemas de limpieza y son arrastradas por la corriente de gases de salida.

Las eficiencias son más elevadas en oxicomustión que en aire, ya que se alcanzan temperaturas más altas y la velocidad es menor, por lo tanto los arrastrados también, excepto para la antracita, que presenta eficiencias muy similares bajo ambas atmósferas, mientras que los combustibles con mayor cantidad de volátiles sí que alcanzan claramente mayores eficiencias con mezclas de O_2/CO_2 frente a las de aire. La mayor concentración de oxígeno y la menor velocidad de fluidización son más determinantes en estos últimos casos, ya que se trata de partículas con una mayor cantidad de volátiles, es decir, el residuo carbonoso tras la devolatilización es más poroso, por tanto son combustibles con una alta reactividad. Una mayor concentración de O_2 en el ambiente como en la oxicomustión, favorece que la conversión sea más rápida, porque la etapa más lenta de estos combustibles es la de difusión.

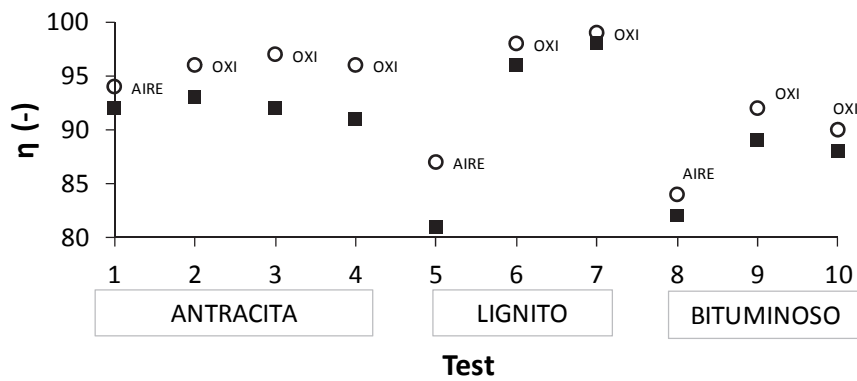


Figura 4. 8. Eficiencia de la combustión teórica (■) y experimental (○) de los experimentos de la Tabla 4.3.

4.3.5 Recirculación de gases

Con el fin de ilustrar las capacidades del modelo, se muestran los resultados para una prueba realizada en condiciones de recirculación. No se incluyen más casos ya que, como se ha citado anteriormente, los altos niveles de infiltración de aire hacen que los resultados no sean significativos en relación a la operación de una planta real. Se presenta una prueba de antracita en la cual se han recirculado un 40 % de los gases de salida, ver Tabla 4. 4 (P67 del Anexo 2.3). La infiltración modifica las condiciones de oxidación deseadas en el lecho, pero los siguientes resultados indican que el modelo está preparado para simular la recirculación.

Tabla 4. 4. Entradas del caso de oxidación con recirculación para antracita como combustible.

Gases	u (m/s)	H (m)	Ca:S	Gas secundario (%)	Potencia (kW)
45/FGR	1,1	0,59	2,5	0	80

Tanto las temperaturas como las caídas de presión, en la Figura 4. 9, muestran las tendencias previas detectadas para los experimentos realizados con los gases procedentes de las botellas. En este caso, el alto contenido de oxígeno a la entrada y la mayor potencia fomentan un incremento más pronunciado en la zona cercana a punto de alimentación que en los casos anteriores de la antracita mostrados.

Respecto a las emisiones, se presentan los valores experimentales de los gases principales en la Tabla 4. 5. La infiltración detectada fue de un 29 %. La humedad recirculada calculada por el modelo resultó ser de un 12 %, pero en la instalación no fue posible su medida.

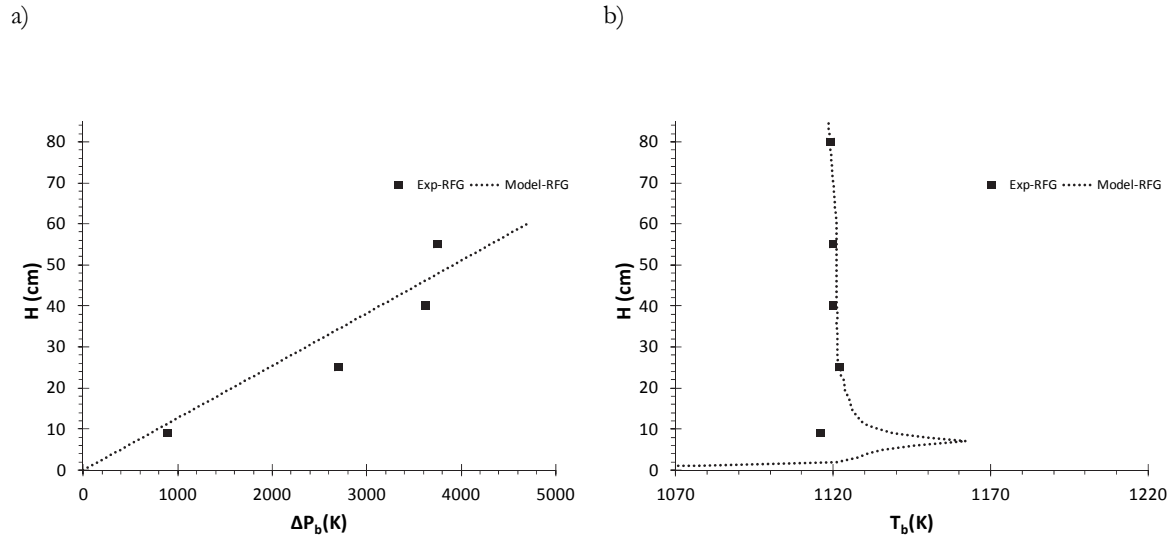


Figura 4. 9. Caída de presión acumulada en el lecho (a) y perfil de temperaturas (b) experimentales y predichas por el modelo del caso de la Tabla 4.4.

Tabla 4. 5. Emisiones en base seca obtenidas en la prueba de recirculación de la Tabla 4.4.

	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	CO (ppm)
Experimental	56,10	14,41	1448,86	628,84
Modelo	56,55	14,94	640,45	617,97

De nuevo en la predicción de las especies gaseosas el mayor error aparece en el dióxido de azufre, dada la simplicidad del modelo y el hecho de que no se han considerado reacciones adicionales en la recirculación de esta especie, es una desviación esperada. Tanto el CO₂ como el O₂ en base seca tienen un error pequeño, lo que confirma que la concentración de agua calculada por el modelo que se recircula es adecuada. Por último, es de destacar que la coincidencia en el valor de CO verifica que las consideraciones realizadas en las reacciones de gasificación del combustible parecen las adecuadas cuando se recirculan los gases húmedos en la planta.

4.3.6 Análisis de sensibilidad

Con el fin de determinar si las suposiciones establecidas en el modelo son robustas, se realiza un análisis de sensibilidad, variando los principales parámetros de entrada del modelo un 10 % y estudiando la influencia sobre las salidas más relevantes. Se escoge un caso de cada combustible: pruebas 3, 7 y 10. El coeficiente de sensibilidad se define como en la Ec. 4.16 [226].

$$S = \frac{\Delta O/O}{\Delta I/I} \quad 4.16$$

Donde O es la salida del modelo, I es la entrada modificada un 10 %.

Los parámetros de entrada que se modifican engloban características tanto del combustible, como del gas de fluidización. La siguiente Figura 4. 10 muestra cómo la influencia del exceso de oxígeno, la concentración de O₂ en el comburente, el diámetro de partícula, la potencia alimentada, la temperatura de entrada del gas de fluidización y el ratio de gas secundario afectan a la temperatura media del lecho, al CO y al CO₂ para cada caso. El CO₂ y la temperatura del lecho son dos variables claves en la operación, ya que demuestran la viabilidad de la oxidación en el reactor de lecho fluido, y el CO es un parámetro que pone de manifiesto la eficiencia con la que se está llevando a cabo la combustión.

En los tres casos, Figuras 4.10a, 4.10b y 4.10c, el CO es la variable más sensible y requiere un eje secundario para ver la influencia que tiene la variación de los parámetros de entrada. Las tendencias de CO son razonables, una mayor temperatura y una mayor cantidad de oxígeno disponibles disminuyen su valor en todos los casos de estudio. Se observa para la antracita una desviación del CO menor que para el bituminoso y el lignito. Hay que tener en cuenta que para estos dos últimos combustibles, la concentración de O₂ a la entrada es mayor, un 40 %, y que la cantidad de volátiles liberada también. La mayor influencia, una variación de un 15 % en el caso del carbón bituminoso, viene determinada por el aumento de la potencia, manteniendo la misma cantidad de O₂.

Si se observa la respuesta del CO al aumento de la concentración de O₂ a la entrada, de nuevo aparece una tendencia diferente para los carbones con mayor cantidad de volátiles, ya que como se ha comentado antes, estos combustibles se ven favorecidos por el incremento del O₂ en el ambiente, al ser la difusión del mismo su etapa más lenta en la conversión.

El CO₂ muestra una tendencia razonable y similar para todos los combustibles. Un aumento del combustible y de la temperatura a la entrada producen un incremento del mismo, por el contrario, una disminución del exceso de oxígeno o de su concentración a la entrada producen el efecto inverso. Tanto la modificación del gas secundario como del diámetro de partícula parecen tener una influencia mínima.

Por último, las variaciones en la temperatura del lecho son insignificantes en todos los casos. La gran inercia de que proporcionan los sólidos que forman el lecho fluido

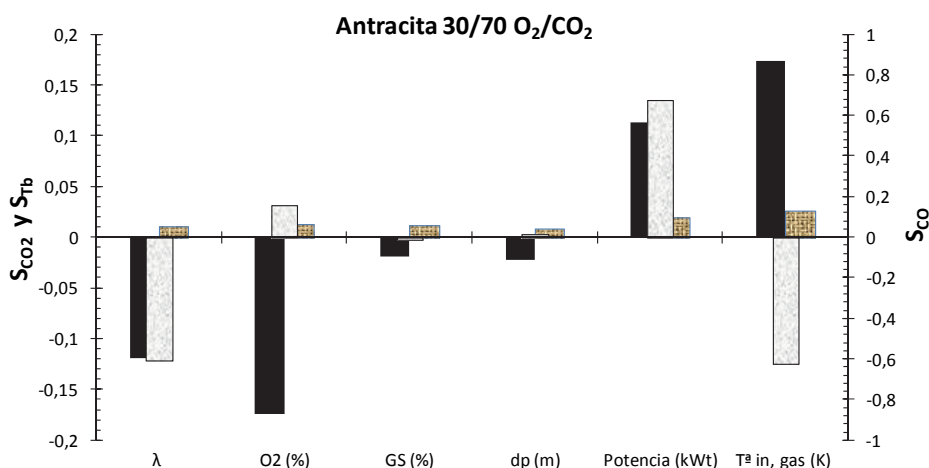
favorece que pequeños cambios en las entradas del modelo se reflejen en inapreciables en las temperaturas medias del lecho.

Por lo tanto, habrá que tener en cuenta que cuanto mayor sea el exceso de oxígeno o la concentración de oxígeno escogida para la operación, se obtendrá una menor concentración de CO₂ a la salida, y que las variaciones de O₂ a la entrada son fácilmente amortiguadas en un reactor de lecho fluido sin producir drásticos cambios en la temperatura.

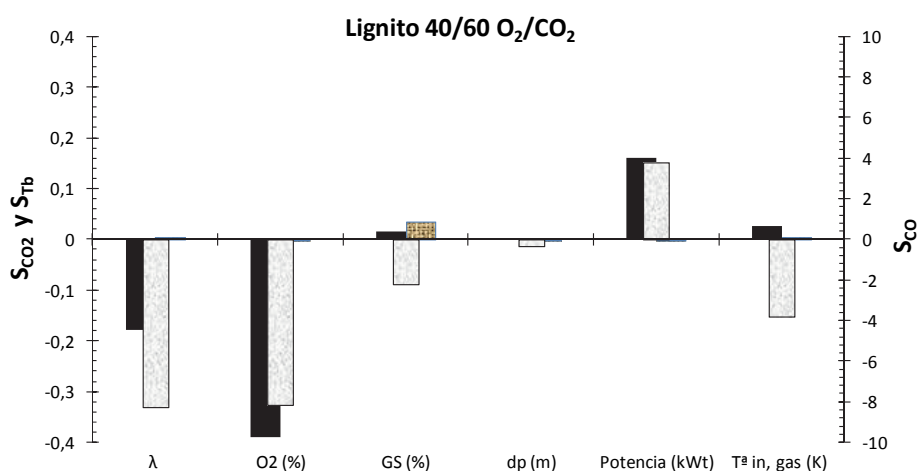
Por último, destacar que todos estos resultados inferen que las hipótesis escogidas del modelo son adecuadas y que responde de una manera apropiada para diferentes combustibles y atmósferas, concluyendo que el modelo es robusto y eficaz.

■ CO₂ ■ T_b □ CO

a)



b)



c)

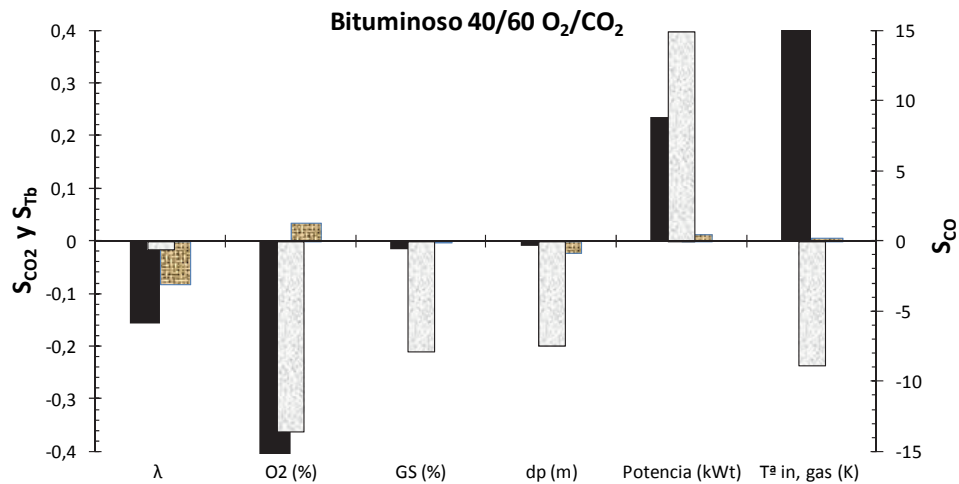


Figura 4. 10. Coeficientes de sensibilidad del CO₂, T_b y CO: a) antracita, b) lignito, c) bituminoso.

4.3.7 Conclusiones

El modelo ha sido validado satisfactoriamente con las medidas disponibles de la planta para estudiar el comportamiento de diversos combustibles en un reactor de lecho fluido burbujeante y predice de una manera adecuada y rápida el comportamiento, permitiendo optimizar su funcionamiento, y ahorrar recursos en la operación.

Las mayores desviaciones del modelo se detectan en la caída de presión predicha en la “*splash zone*”, probablemente por el modelo simplificado asociada con la incertidumbre de su localización; en el incremento de temperatura que el modelo presenta por encima del punto de alimentación cuya validación no ha sido posible; y en las emisiones de dióxido de azufre, resultados asociados de nuevo a la elección de un modelo sencillo para obtener una primera estimación.

No obstante, las tendencias de los resultados del simulador son coherentes, tanto su reproducibilidad como la validación de los resultados estrechamente relacionados con la combustión (CO₂, O₂, CO y eficiencia de combustión) son satisfactorias y adecuadas para simular la planta de estudio.

El análisis de sensibilidad muestra la robustez del modelo, así como la mayor influencia de los parámetros de entrada sobre la producción del CO, especialmente para los combustibles con mayor cantidad de volátiles, que al operar con una mayor concentración de O₂ reducen considerablemente esta emisión, mientras que el CO₂ y

la temperatura del lecho siguen una tendencia coherente y establece, similar a la que presentarían en la combustión con aire.

4.4 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

Una vez validado el modelo y dado su alcance, se presenta un estudio teórico sobre la influencia de modificar la atmósfera en una planta piloto de lecho fluido sin tener en cuenta los aspectos operacionales. Los siguientes resultados no hacen referencia a ninguna prueba experimental. Estas simulaciones se han realizado manteniendo constantes la potencia térmica alimentada, 80 kW, y el exceso de oxígeno igual a 1,2, lo que implica que al cambiar la composición de los gases de fluidización, también lo hace la velocidad. Las mezclas escogidas para las simulaciones son aire y mezclas de O₂/CO₂ de 21/79, 30/70, 40/60 y 50/50, y sus velocidades están comprendidas en un rango de 0,7-1,4 m/s. La temperatura del comburente a la entrada se ha fijado en 300 K, se ha empleado una desviación del gas secundario del 10 % y se ha establecido una relación molar de Ca:S de 2,5.

4.4.1 Caídas de presión en el reactor

En la siguiente Figura 4. 11 se representa la caída de presión en todo el reactor bajo diferentes atmósferas. La caída de presión es una medida muy utilizada para caracterizar la fluidodinámica de los lechos, el régimen de operación y el buen contacto entre los sólidos y el gas. Al estudiar su influencia bajo diferentes atmósferas, se observa como el resultado es casi idéntico en todos los casos. Aunque se han analizado anteriormente pequeñas diferencias tanto en la porosidad como en el tamaño de burbujas, las desviaciones en las caídas de presión que se presentan en una y otra atmósfera son inapreciables cuando se analiza el reactor en su totalidad y no se tiene en cuenta el cambio que producen los diferentes gases en la caída de presión del distribuidor. Ya se ha visto que, con una mayor densidad de los gases esta caída es mayor y, por tanto, se favorece la formación de una mayor cantidad de pequeñas burbujas. Sin embargo, en este estudio teórico la gran diferencia no radica en las caídas registradas para gases con distintas propiedades, sino en el lecho y en el “*freeboard*” donde la disminución abrupta de la concentración de sólidos produce el cambio de la pendiente de la caída de presión acumulada en el reactor.

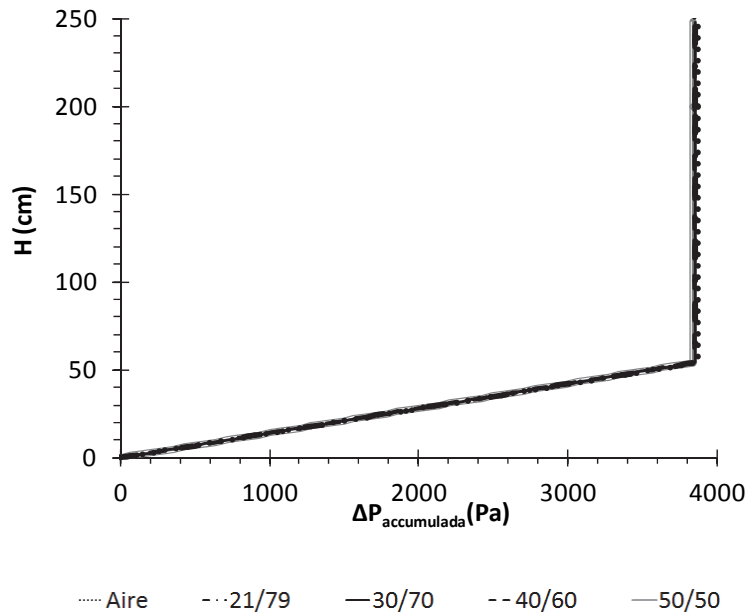


Figura 4. 11. Caídas de presión para aire y mezclas de O_2/CO_2 .

4.4.2 Distribución de temperaturas en el lecho

La distribución de temperaturas a lo largo del lecho para los cinco casos puede verse en la Figura 4. 12. El perfil de temperaturas refleja el buen mezclado de las partículas de combustible en el lecho. Al mantener la potencia, los perfiles de temperatura en el lecho coinciden, excepto por las desviaciones que provoca el cambio de la velocidad de fluidización al operar con una mayor concentración de O_2 en la atmósfera.

La zona de estudio más interesante es la fase densa, Figura 4.12b, donde se aprecia el incremento en la cercanía del punto de alimentación y, para aquellas mezclas de gases que implican una mayor velocidad en el interior del reactor también se presenta un aumento en la “*splash zone*”. En la primera zona, el incremento es más pronunciado conforme más baja es la velocidad y mayor es la concentración de O_2 , ya que favorece la combustión de los volátiles en esa área antes de su propagación por el lecho. Por el contrario, la mayor velocidad de fluidización y la menor concentración de O_2 facilitan que mayores inquemados alcancen la “*splash zone*”, y gracias a la gran turbulencia y, por tanto, al buen mezclado en la misma, se terminen de quemar ahí. El perfil más homogéneo lo presenta la mezcla 30/70 de O_2/CO_2 , siendo los incrementos en el resto de los casos entre $10\text{ }^\circ\text{C}$ y $15\text{ }^\circ\text{C}$ respecto a la temperatura media del lecho, tanto en la zona de alimentación, como en la “*splash zone*”.

De nuevo, en el del “*freeboard*”, es donde se produce una mayor caída de temperatura, Figura 4.12a. Casi la totalidad de los volátiles de la antracita se queman en la fase densa y la inercia del refractario ubicado en la parte superior del lecho promueven ese

descenso que se observa en todas la situaciones, más pronunciado cuanto mayor es la concentración de oxígeno en la corriente de gases, ya que la velocidad de los gases es menor, y por tanto el tiempo de residencia de los mismos en esa zona mayor. Esta menor temperatura es la que ha favorecido que los combustibles con un alto contenido en volátiles y una mayor probabilidad de fragmentación hayan mostrado una menor eficiencia de la esperada.

Por lo tanto, las implicaciones que tiene operar un lecho de diseño fijo con atmósferas de aire u O_2/CO_2 , vienen definidas por la velocidad y la concentración de O_2 . Una mayor concentración de O_2 favorece temperaturas locales mayores en la zona donde tiene lugar la devolatilización, pudiendo alcanzar las partículas de combustible elevadas temperaturas y, en consecuencia, reduciendo sus tiempos de conversión y modificando la transferencia de calor del lecho.

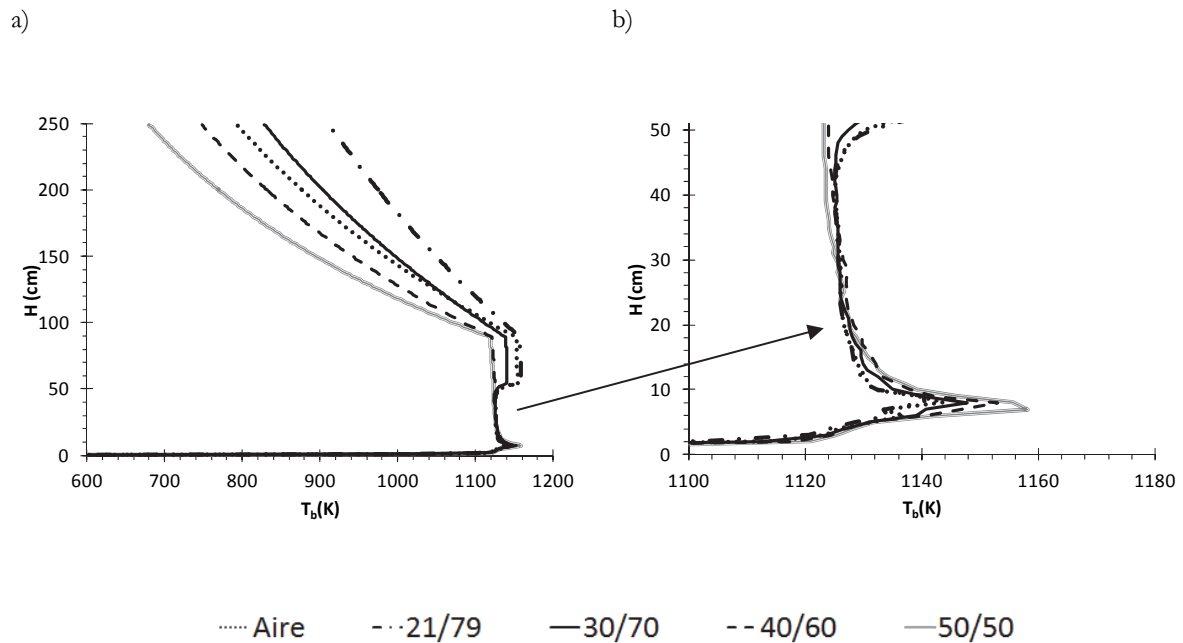


Figura 4. 12. Perfil de temperaturas a lo largo del reactor (a) y la parte densa del lecho (b) para aire y mezclas de O_2/CO_2 .

4.4.3 Coeficientes de transferencia de calor

Los coeficientes de transferencia de calor vienen definidos principalmente por la presencia de sólidos y la temperatura. En la zona densa predomina el mecanismo de conducción, y en el “*freeboard*” la radiación y la convección. Por ello, se muestran valores elevados en la fase densa del lecho, Figura 4.13b, y bajan drásticamente en la zona libre de lecho, Figura 4.13a. En la zona libre de lecho donde las paredes aún son

de metal, desde los 50 cm hasta los 90 cm, los coeficientes disminuyen son inferiores al resto del “freeboard”. A partir de los 90 cm la pared está compuesta por cemento refractario, es decir la temperatura que alcanza la superficie es menor que la del metal que recubre la zona anterior, y la mayor diferencia de temperatura promueve que el coeficiente de transferencia de radiación aumente. Por otro lado, en la zona densa se aprecia un incremento cercano al punto de alimentación de combustible, donde previamente se había modelado una mayor temperatura, al ser el lugar donde los volátiles y la corriente rica en oxígeno coinciden.

Si se comparan los casos de aire y oxidación, la diferencia la determina la presencia de CO_2 , que favorece un mayor coeficiente global, aproximadamente un 5 % superior. El coeficiente global tiene una componente de la conducción que permanece constante, una de radiación que aumenta por la mayor temperatura que alcanza el lecho en oxidación, y la aportación de la convección, que varía por las propias propiedades físicas de la nueva mezcla y resulta ligeramente superior (2 %). A la hora de diseñar la evacuación de calor de un reactor en oxidación habrá que considerar este pequeño incremento.

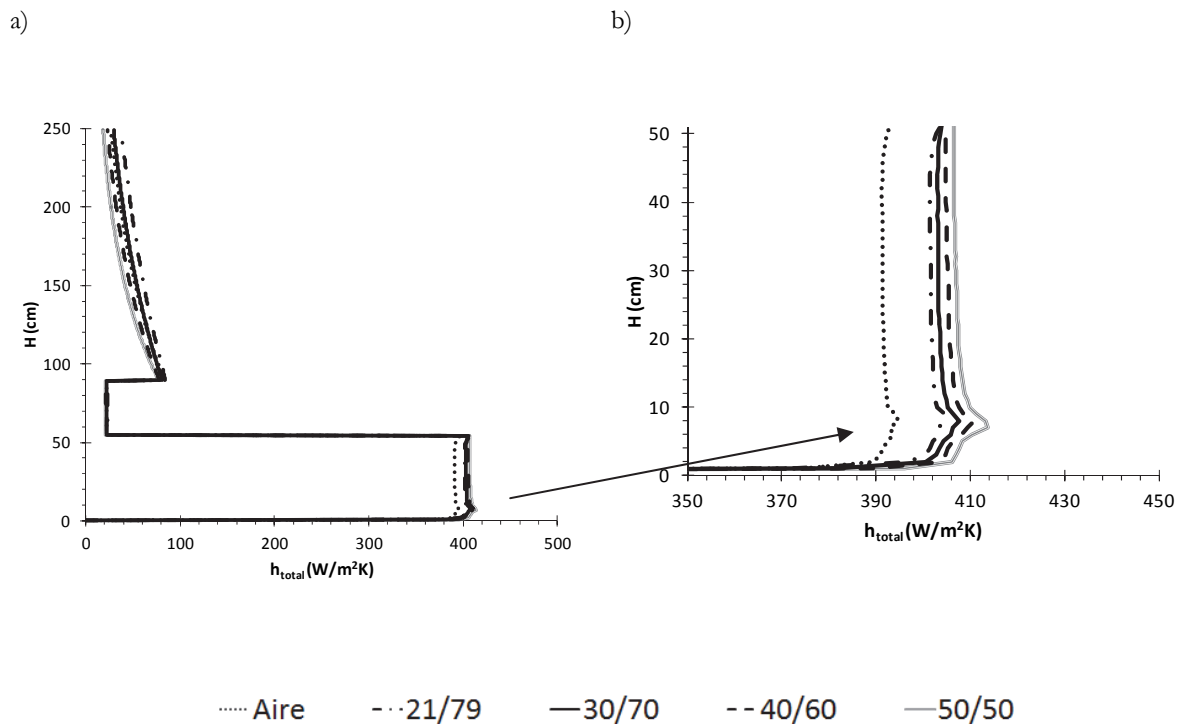


Figura 4. 13. Coeficientes de transferencia de calor lo largo del reactor (a) y la parte densa del lecho (b) para aire y mezclas de O_2/CO_2 .

4.4.4 Combustión de la partícula

En esta sección se exponen aspectos de la combustión de la partícula difícilmente cuantificables sin un modelo o instrumentación avanzada: la trayectoria de los sólidos en el interior del reactor, su temperatura y el régimen de conversión.

En la siguiente Figura 4. 14 se muestra un ejemplo de la distribución espacial de las partículas en el interior del reactor. De izquierda a derecha va aumentando el diámetro de la partícula, ya se ha comentado que la distribución del combustible se divide en cinco fracciones que son representadas cada una de ellas por un diámetro característico. Como se puede ver la zona más densa es la zona donde está ubicado el punto de alimentación, en color azul. Después, su movimiento ascendente y descendente conlleva que algunas partículas alcancen la zona cerca de la “*splash zone*”. Aquellas partículas que son arrastradas al “*freeboard*” son las que están por encima de 50 cm de altura, es decir el color morado. Posteriormente algunas vuelven al lecho y otras no. La diferencia entre una y otra atmósfera respecto a las trayectorias es despreciable, es la velocidad de fluidización la que determina un mayor o menor ratio de elutriación. La trayectoria de las partículas, y sobre todo su elutriación, es una información valiosa a la hora de escoger el diámetro medio adecuado según las condiciones de operación de la planta.

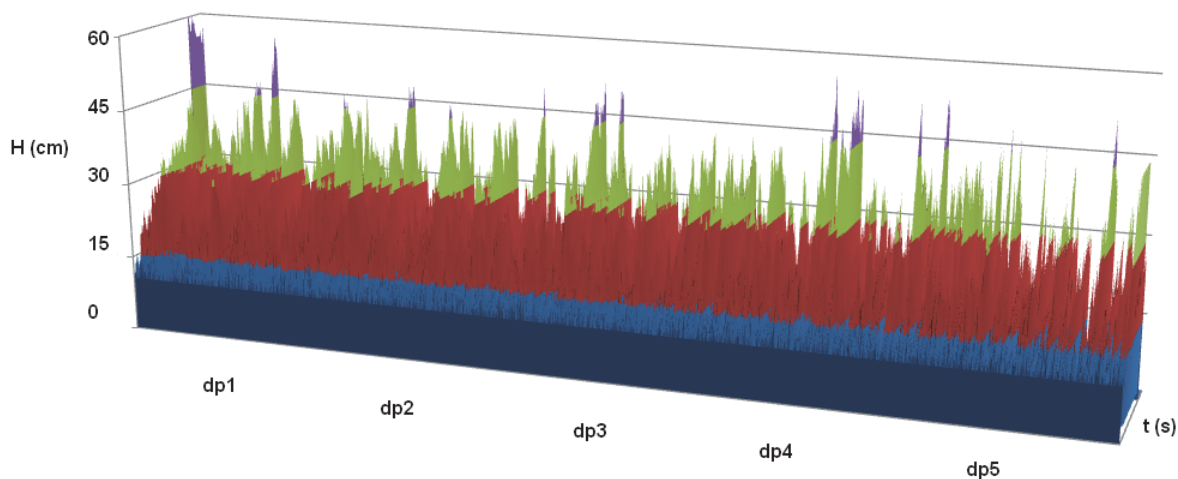


Figura 4. 14. Distribución espacial de las partículas de antracita en el interior del lecho para el caso 40/60 O₂/CO₂.

El régimen de conversión de las partículas sí va cambiando según la atmósfera y el tamaño de las partículas, es decir, el dominio de la difusión interna, la externa, la cinética o combinaciones de las anteriores. En el comienzo de la conversión del “*char*”, una vez liberados los volátiles, para todas las partículas tanto en condiciones de

aire como de mezclas de O_2/CO_2 domina la difusión externa, pero conforme avanza su conversión, la cinética adquiere importancia y, finalmente, acaba siendo dominante para concentraciones de oxígeno elevadas en el ambiente o para carbones de alto rango, como en este caso. A la hora de escoger la distribución de tamaño de un combustible, habrá que considerar tanto la atmósfera, relación O_2/CO_2 , como la naturaleza del mismo, para dimensionar u operar correctamente un reactor.

Otro factor importante a conocer de las partículas es cómo evoluciona su temperatura, que en parte determina a su vez la resistencia dominante durante su conversión. En la Figura 4. 15 se pueden observar valores para una partícula de 700 μm de antracita. La mayor implicación que tiene operar con altas concentraciones de O_2 es que disminuyen los tiempos de conversión y, por tanto, a la hora de diseñar un lecho, hay que tener en cuenta que un menor tiempo de residencia es necesario. Además, en este modelo no se ha considerado que la combustión de los volátiles en las cercanías de la partícula puede aumentar aún más su temperatura, por lo tanto esta diferencia en la realidad es todavía mayor, promoviendo una devolatilización más rápida, un menor tiempo de oxidación, un mayor dominio de la resistencia de difusión en la conversión del combustible, y por todo ello la necesidad de asegurarse un buen mezclado en el lecho cuando se opera en condiciones de oxidación. Este incremento se ha visto ya reflejado en el perfil de temperaturas de la Figura 4.12.

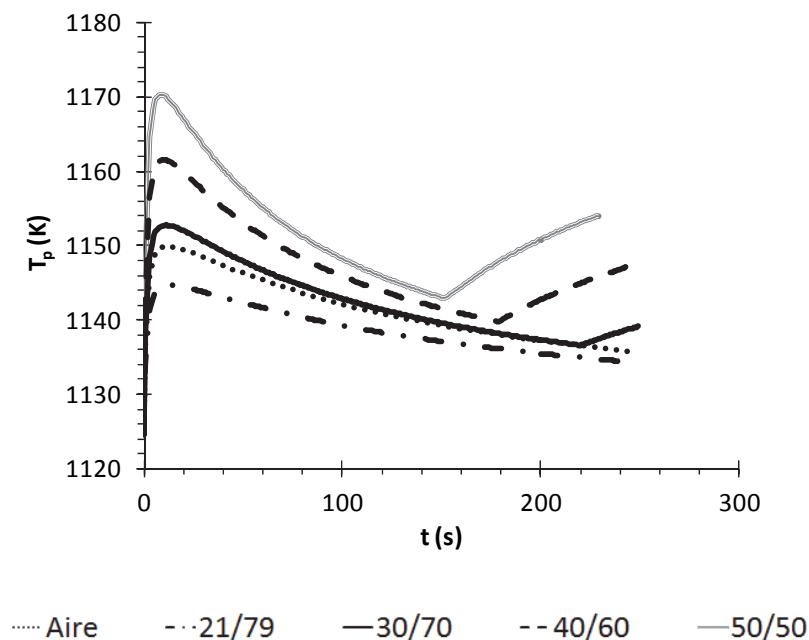


Figura 4. 15. Temperatura de la partícula mientras se quema para aire y mezclas de O_2/CO_2 .

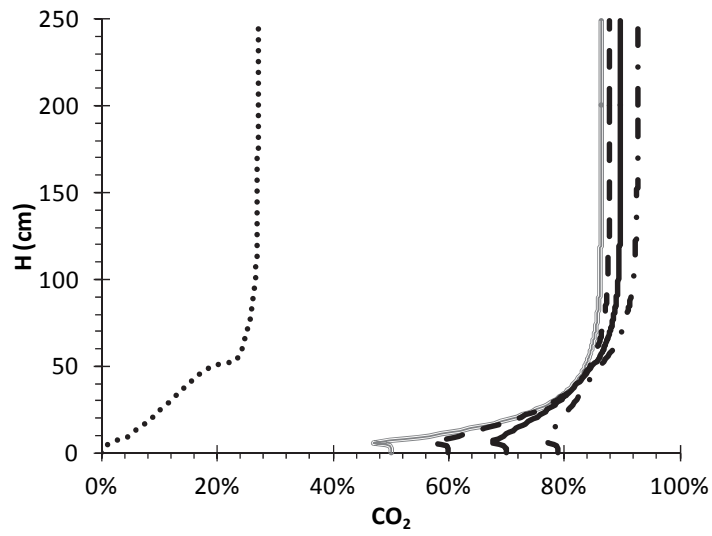
4.4.5 Especies gaseosas

Las concentraciones de las especies gaseosas resultantes cambian en función de la atmósfera, bien porque los gases que la forman difieren entre sí o bien porque la mayor concentración en la corriente del oxígeno promueve una disminución total de los gases circulantes. En la siguiente Figura 4. 16 se pueden visualizar la evolución de las especies relevantes para la eficiencia de la combustión a lo largo del lecho. La gráfica más significativa es la formación del CO en la Figura 4.16c, donde se visualiza una mayor concentración en la zona baja del lecho conforme aumenta la proporción de O₂ en los gases de entrada. Este hecho se explica por la disminución del caudal total, que hace que la concentración de las especies minoritarias sea mayor y porque las mayores temperaturas en esa zona pueden promover que las reacciones de gasificación tengan lugar. Este aumento de concentración de CO local, puede tener influencia en las emisiones de NO_x, reduciendo esta especie a N₂ o NH₃.

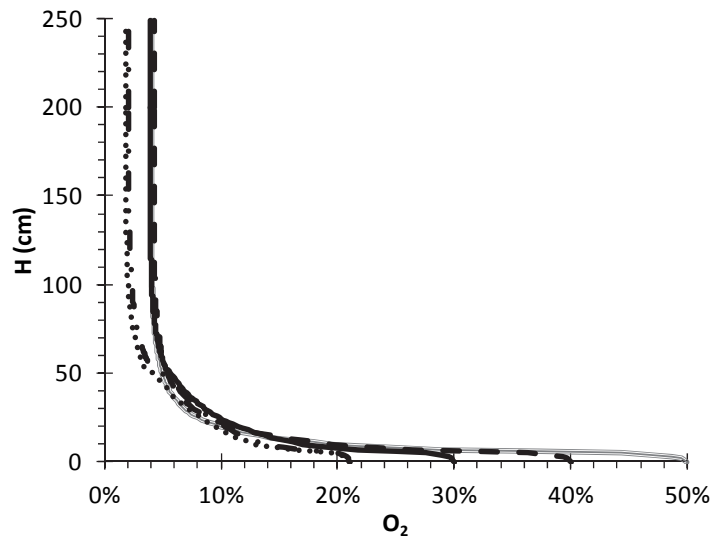
Por otro lado, las consecuencias de tener una alta concentración de CO₂, se ven reflejadas en una mayor formación de CO, una menor velocidad de captura del SO₂ y una menor difusión de las especies en este gas. Esta menor difusividad promueve que la velocidad de las reacciones sea más lenta. Este hecho se puede observar en la Figura 4.17 que presenta el conjunto de especies que el modelo puede predecir a lo largo del lecho para aire y para el caso de oxicomcombustión 40/60 % O₂/CO₂, aunque no todas ellas se puedan validar. Se ve claramente una disminución más paulatina de la concentración de O₂ y el resto de las especies en el caso de oxicomcombustión. Por lo tanto, la combustión más lenta de las especies gaseosas puede llevar a requerir tiempos de residencia mayores para mantener la eficiencia de combustión alta.

De esta manera quedan expuestos las dos principales influencias opuestas que presenta operar con atmósferas de oxicomcombustión, la ralentización que produce el CO₂ en las reacciones por la menor difusión de las especies, y las mayores concentraciones de O₂ que promueven velocidades de conversión del “*char*” más altas. Es aquí donde la naturaleza del combustible, su porosidad, su cantidad de volátiles, etc. determinan qué efecto predomina. Para carbones de alto rango, el efecto del oxígeno es menos determinante que para los de bajo rango o con gran cantidad de volátiles, como se comprueba en esta simulación y en los resultados experimentales de la sección anterior 4.3.

a)



b)



c)

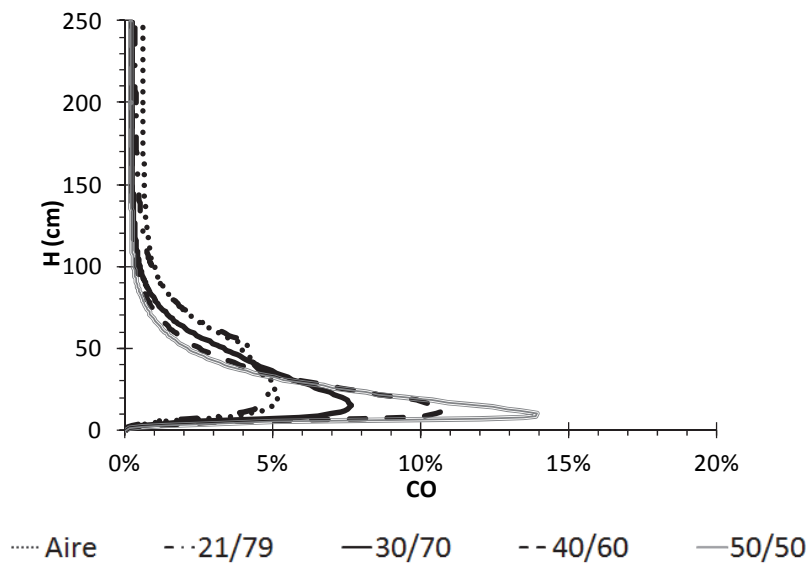
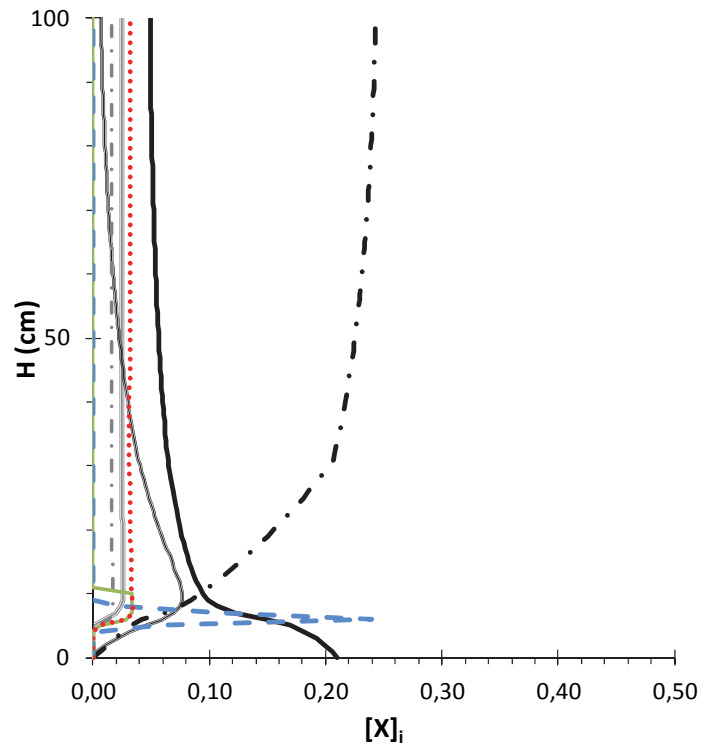


Figura 4. 16. Perfil de concentraciones de CO₂ (a), O₂ (b) y CO (c) para aire y mezclas de O₂/CO₂.

a)



b)

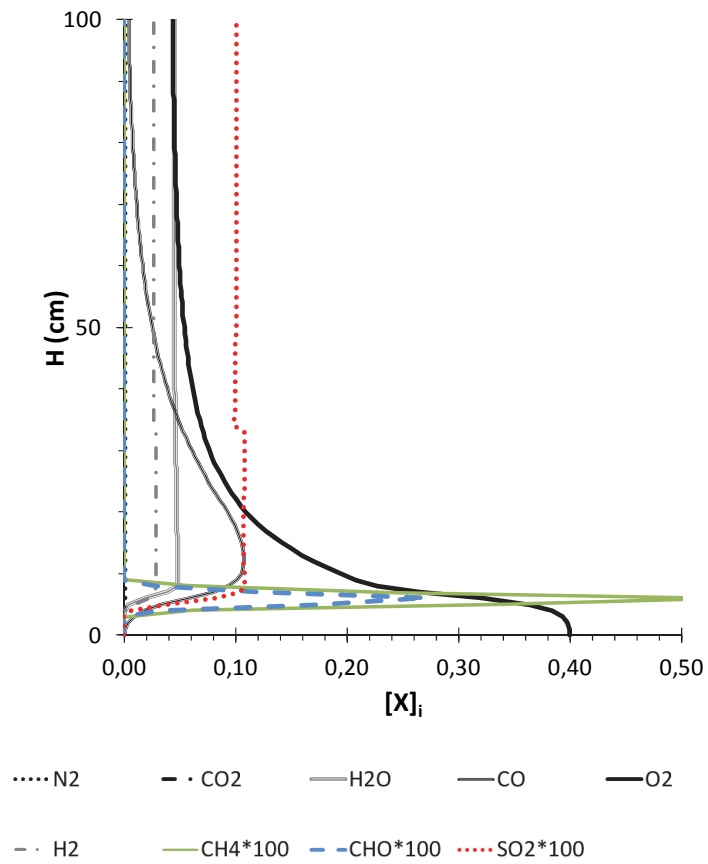


Figura 4. 17. Perfil de concentraciones para aire (a) y 40/60 O_2/CO_2 (b) de todas las concentraciones que calcula el modelo.

4.4.6 Eficiencia de la combustión

En la última Figura 4. 18 se representa la concentración a la salida de CO_2 para distintos casos en los que la relación de O_2/CO_2 a la entrada cambia con la eficiencia de combustión. La eficiencia de combustión viene principalmente determinada por la elutriación de las partículas. Para comparar la eficiencia obtenida en un lecho de geometría fija para distintos gases se pueden usar dos criterios: pruebas con la misma potencia térmica, lo que implica que la velocidad de fluidización cambia, o bien, variaciones de la potencia manteniendo la velocidad de fluidización de los gases. En esta sección se ha escogido el primer criterio al igual que en las figuras anteriores, y al incrementar la velocidad de fluidización, también aumentan las partículas arrastradas fuera del reactor. Dependiendo de la geometría, del carbón y del diámetro introducido, una situación óptima se presenta para su combustión. Este punto de operación más eficiente no tiene por qué coincidir con la mayor concentración de CO_2 a la salida, aunque en todos los casos el CO_2 se mantiene en valores razonables para su captura, mientras que la eficiencia decrece a valores inadmisibles para las concentraciones de O_2 bajas con altas velocidades de fluidización.

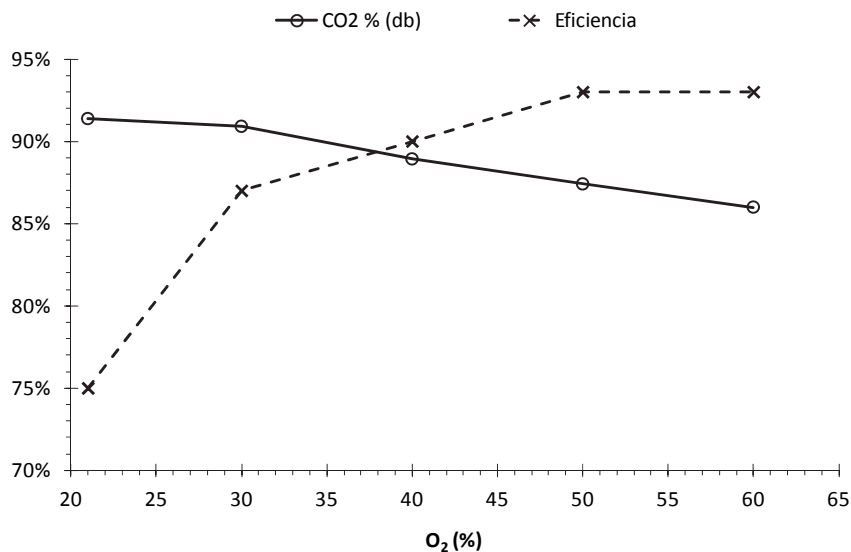


Figura 4. 18. Eficiencia de combustión y concentración de CO_2 en la corriente de salida para la combustión de antracita con diferentes gases de fluidización.

4.4.7 Conclusiones

La integración del modelo fluidodinámico con el modelo de combustión, la captura de SO_2 y los balances de masa y de energía de la planta piloto del lecho han permitido la implementación del modelo completo. Éste responde adecuadamente a las

necesidades de predicción de la planta de estudio: las presiones, las temperaturas y las especies formadas; haciendo especial hincapié en aquellos aspectos relacionados con la combustión. Además, las entradas del modelo son fácilmente medibles y las salidas aportan parámetros también fácilmente validables junto con otros cuya medición es más compleja. El desarrollo tiene el valor añadido de que incorpora una opción para recircular los gases y una entrada para la infiltración, con el fin de ser todavía más flexible en el momento de modelar un lecho fluido en oxicomustión.

Respecto al modelo de combustión, no solo proporciona un gran detalle de la conversión de los combustibles, sino que se ha demostrado su flexibilidad y su potencial, ya que se ha validado en un horno termogravimétrico y en un lecho fluido burbujeante. Algunos aspectos del modelo como la conversión de la partícula, su temperatura o su fragmentación contribuyen a tener un mayor conocimiento de los procesos internos en el lecho y de este modo escoger adecuadamente la distribución de tamaño del combustible y la velocidad de fluidización en función de la atmósfera de operación.

Las principales diferencias que se han detectado tanto en el modelo como en los experimentos entre la operación con aire y mezclas de O_2/CO_2 , radican en que el cambio de atmósfera promueve mayores temperaturas en la zona cercana al punto de alimentación cuanto mayor en el O_2 , siempre teniendo en cuenta que en un diseño fijo, la velocidad es menor para la misma potencia, un ligero incremento de los coeficientes de transferencia de calor, y por supuesto un aumento en la temperatura media del lecho promovido por la disminución de caudales y las mayores concentraciones de O_2 .

Los resultados experimentales y teóricos muestran que las eficiencias que se alcanzan en oxicomustión son mayores que las de aire, y que la concentración de CO_2 , aunque varía con el combustible, cumple las expectativas de esta tecnología para su captura. También se ha puesto de manifiesto que los combustibles con mayor cantidad de volátiles se ven más favorecidos al incrementar la concentración del oxidante en el comburente que los carbones de mayor rango. Las emisiones de CO no revelan una tendencia distinta a la encontrada con atmósferas de aire, es decir, una mayor temperatura y un mayor tiempo de residencia disminuyen su producción.

Finalmente, el análisis de sensibilidad y las simulaciones demuestran que el modelo completado se comporta de manera robusta y precisa para diversas situaciones, constituyéndose en una herramienta de gran utilidad para simular diferentes escenarios y condiciones de operación, y asistir al futuro de nuevos reactores. Siempre teniendo presentes las simplificaciones impuestas en su diseño unidimensional y el ajuste empírico de parámetros.

Capítulo 5

Síntesis, aportaciones y
perspectivas

CAPÍTULO 5	SÍNTESIS, APORTACIONES Y PERSPECTIVAS	195
5.1	SÍNTESIS	199
5.2	APORTACIONES	200
5.3	TRABAJO FUTURO.....	203

5.1 SÍNTESIS

En las últimas décadas, las centrales termoeléctricas de carbón se han visto afectadas progresivamente por exigencias cada vez más estrictas, que reducen los límites permitidos en las emisiones de partículas, SO_2 , NO_x y CO_2 , causantes de la contaminación atmosférica, lluvia ácida y efecto invernadero. Especialmente, el peligro del calentamiento de la tierra ha supuesto un nuevo reto en el desarrollo de nuevas técnicas que reduzcan las emisiones de CO_2 y en su implantación. Entre ellas, destacan las nuevas técnicas de captura y almacenamiento de CO_2 , que se encuentran en fase de desarrollo y por el momento suponen una disminución considerable en la eficiencia (10-15 %) de las centrales.

Por esta razón, un estudio detallado de cualquier proceso para mitigar las emisiones de CO_2 que pueda ser aplicado eficientemente en una planta real, supone una de las prioridades del sector energético actualmente, siendo la oxicomustión, una de las tecnologías más prometedoras.

En este sentido, el objetivo central de esta tesis es desarrollar un modelo que prediga la combustión bajo diversas condiciones de oxicomustión en una planta piloto de lecho fluido para poder caracterizar el comportamiento de diferentes combustibles en el reactor. La validación del modelo se lleva a cabo en la planta piloto de CIRCE, la cual ha sido diseñada, puesta en marcha y operada durante los últimos cuatro años gracias al apoyo de diversos proyectos públicos y privados.

El punto de partida del trabajo desarrollado es la caracterización de la fluidodinámica de un lecho fluido con mezclas de O_2/CO_2 , para investigar la influencia de las nuevas atmósferas. Posteriormente, se analizan los diferentes etapas de la conversión del combustible y, por último, se acoplan ambas partes para obtener un modelo completo.

En la fluidodinámica se estudian los parámetros fundamentales de la misma y se desarrolla un modelo unidimensional basado en la teoría de las dos fases. Se realizan pruebas en frío y con combustión. Se analiza en primer lugar la velocidad de mínima fluidización y la idoneidad de su cálculo con las correlaciones típicas de la literatura. Posteriormente, se estudia la porosidad, que resulta mayor conforme más alta es la densidad de los gases. Por último, se detecta durante las pruebas que las burbujas cambian ligeramente con los gases de O_2/CO_2 , por las propias propiedades de los gases, que producen burbujas más pequeñas y promueven una relación de pérdida de carga entre el lecho y el distribuidor mayor. Para poder modelar adecuadamente el tamaño de burbuja en condiciones de oxicomustión, se modifica un factor de la

correlación que define el diámetro máximo que puede alcanzar la burbuja en el interior del lecho.

En el siguiente capítulo se plantea una revisión de los modelos de conversión de partícula, donde se incluyen los procesos de secado, devolatilización, combustión de los volátiles y conversión del “*char*”. A pesar de tener pocos datos de la estructura interna de los carbones, se intenta abordar con detalle la combustión de las partículas para poder analizar la influencia en la difusión de los nuevos gases y la transferencia de calor durante el proceso. Junto a las reacciones típicas de oxidación del “*char*” se incorporan, al tener altas concentraciones de CO₂ y H₂O en el ambiente, las reacciones de gasificación. El modelo se adapta a un horno termogravimétrico donde se hacen experimentos para seis carbones, de los cuales tres de ellos son utilizados en la planta piloto de esta tesis. Estos experimentos permiten validar el modelo, obtener los parámetros cinéticos de la devolatilización y la conversión del “*char*” en atmósferas de aire y oxidación.

Por último, se realiza la integración de ambas partes incluyendo el balance de energía en el reactor; se presentan los datos más relevantes de la planta piloto, su validación y un breve análisis teórico, gracias al cual se pueden estudiar aspectos que no se miden experimentalmente como el régimen de conversión de cada combustible, la fragmentación de las partículas o su temperatura durante la conversión.

En los anexos aparecen las pruebas realizadas tanto en la planta piloto como en el horno termogravimétrico; una explicación de las instalaciones en las que se ha experimentado; y los artículos científicos y relacionados directamente con los capítulos centrales de la tesis.

5.2 APORTACIONES

Capítulo 2. Fluidodinámica

Se realiza una revisión de los parámetros fluidodinámicos de los lechos burbujeantes y las principales maneras de abordar un modelo para una planta piloto semiempírica en la bibliografía. Posteriormente, se incluye el desarrollo de un modelo propio y se valida con diversos combustibles en frío y con combustión para atmósferas de aire y de oxidación.

- El cambio de aire a mezclas de O₂/CO₂ no muestra cambios significativos en la fluidodinámica, pero al tener un diseño fijo y por tanto variar la relación de la caída de presión entre el lecho y el distribuidor, sí que aparece una mayor fracción de burbujas cuanto más densa es la mezcla. Durante las pruebas se

detecta una diferencia entre el tamaño de las burbujas que se forman con aire y con mezclas de O_2/CO_2 , y se modela.

- También se analiza cómo cambia la porosidad del lecho y la velocidad de mínima fluidización para las nuevas atmósferas.
- Se desarrolla un modelo matemático sencillo y unidimensional para pequeña escala, aún así permite estudiar las diferencias en función de los gases de fluidización, acoplar la combustión de manera detallada y proporciona todas las variables fluidodinámicas necesarias para simular la planta objeto de estudio.

Capítulo 3. Conversión del combustible

Se presenta una revisión de modelos del proceso de combustión de una partícula de carbón: la devolatilización, la fragmentación primaria, la combustión homogénea de los volátiles, la fragmentación secundaria y la conversión heterogénea del residuo carbonoso; explicando los modelos más característicos de la bibliografía. Una vez que se tiene una visión general, se desarrolla un modelo de la conversión de la partícula basado en submodelos existentes. Los criterios de selección responden a la generalidad de su aplicación, dentro de las condiciones típicas en las que se desarrolla la combustión en lechos fluidos y que sea suficientemente detallado como para poder analizar las diferencias que se presentan al operar con distintas atmósferas.

- El modelo resultante permite estudiar las partículas de diferentes combustibles en TGAs o en lechos fluidos burbujeantes, simplemente indicando el modo de operación, y el modelo adapta la transferencia de calor y de masa para cada caso.
- Además con el modelo se pueden calcular los parámetros cinéticos y se presentan los valores obtenidos para la devolatilización y la conversión del “char” para seis carbones distintos.
- Los parámetros cinéticos se pueden mantener al cambiar de aire a condiciones de oxicomustión siempre y cuando el modelo de combustión sea incluya los efectos correspondientes de la nueva atmósfera como son la difusión de los gases, la capacidad calorífica, etc.
- El modelo tiene el valor añadido de modelar la fragmentación primaria y secundaria de una manera sencilla pero eficaz, factor crucial en el caso de los lechos fluidos.
- Por último, el trabajo experimental realizado para la validación del modelo ha permitido caracterizar el comportamiento de los combustibles con un tamaño de partícula mayor de lo convencional, adecuado para lechos fluidos, en condiciones de oxicomustión.

- La devolatilización prácticamente no se ve afectada por la nueva atmósfera.
- Se detecta una estructura diferente y una mayor área interna del “*char*”
- Las partículas que se queman en un régimen de conversión dominado por la difusión de los gases presentan una menor reactividad cuando el O₂ se diluye con CO₂ en lugar de con N₂.
- El índice de reactividad incrementa conforme aumenta la concentración de O₂, pero no de la misma manera para todos los combustibles, marcando diferencias según el contenido de volátiles del combustible y la porosidad del residuo carbonoso, cuanto mayor son éstos, más acentuada es el aumento de la reactividad con altas concentraciones de O₂.

Capítulo 4. Validación y simulación del modelo

En este capítulo se plantea el modelo global de lecho, en el cual se acoplan la fluidodinámica y la combustión de las partículas y se incorporan los balances de masa y energía en el lecho; la captura del azufre; la transferencia de calor en las diferentes partes del lecho; el movimiento de las partículas de combustible en el lecho; la metodología para resolver los balances en cada una de las celdas en las que se discretiza el lecho e incluye una opción para recircular los gases de escape.

Una vez presentado el modelo global del lecho se obtienen conclusiones relevantes de la planta piloto de estudio, comparando los casos de aire y de oxidación con diversos combustibles:

- Las mayores eficiencias se alcanzan con temperaturas mayores, tanto en aire como en oxidación.
- La captura directa presente en condiciones de oxidación necesita mayor cantidad de sorbente para poder igual la eficiencia de la captura indirecta.
- Los combustibles con mayor cantidad de volátiles se ven afectados en un mayor grado con la nueva atmósfera, cuanto mayor en la concentración de O₂, mayor es su eficiencia de combustión, porque la difusión gobierna su conversión y se ven más favorecidos.

Por último, se aborda la culminación del objetivo principal de la tesis: la validación del modelo en condiciones de oxidación. El modelo presenta una buena concordancia con los datos experimentales y además proporciona aspectos relacionados con la combustión de la partícula y algunos parámetros que actualmente no son medidos en la instalación.

Las principales aportaciones del modelo validado radican en:

- Es capaz de modelar diferentes combustibles en un amplio rango de condiciones de oxidación.
- La estructura modular permite ampliar y modificar fácilmente el programa.
- Posibilita el análisis de aspectos de la combustión que son muy costosos de medir, como el régimen de conversión de las partículas de combustible y el perfil de concentraciones de las especies en el interior del reactor.
- Facilita definir las condiciones de operación en función del objetivo buscado: una temperatura determinada, máxima concentración de CO_2 a la salida, eficiencia de combustión.
- Posibilita establecer las condiciones óptimas de operación de un combustible con distintas mezclas de O_2/CO_2 , y se concluye que fijar una velocidad de fluidización adecuada y conocer el régimen de conversión del combustible para una mezcla determinada de O_2/CO_2 , son determinantes para fijar el resto de parámetros de operación y obtener un buen funcionamiento del reactor.

5.3 TRABAJO FUTURO

El objetivo del modelo de la tesis se ha cumplido satisfactoriamente, pero en base al trabajo expuesto, surgen diferentes aspectos para futuras investigaciones. Algunas de ellas están relacionadas con las limitaciones de la experimentación y otras no eran el objetivo de esta tesis, por tanto, este trabajo futuro se puede dividir en dos categorías: mejoras en la experimentación y mejoras del modelo.

Mejoras en la experimentación

- La medición de las especies en distintos puntos del reactor ampliaría el conocimiento de las reacciones del interior del modelo y la validación de los perfiles de las especies a lo largo del lecho.
- Analizar la humedad que se recircula para poder estudiar en detalle su influencia en la oxidación, especialmente las reacciones de gasificación que se pueden presentar.
- Solventar el problema de la infiltración en los ventiladores abriría el campo de estudio a pruebas con recirculación, permitiendo caracterizar los combustibles en condiciones más semejantes a las de una planta real con la consecuente validación del modelo.

Mejoras en modelo

- Incluir la atrición de las partículas de combustible.
- Introducir un modelo más detallado de los volátiles que se forman y los mecanismos de reacción de las especies.
- Incluir más especies gaseosas con nitrógeno y azufre, tanto que puedan ser liberadas del combustible como sus consecuentes reacciones.
- Estudiar el orden de reacción en función del combustible, en el modelo actual se ha tomado la unidad en todas las reacciones de la conversión del “*char*”.
- Profundizar en el estudio de la transferencia de calor, en concreto la radiación, debido a la presencia de gases participativos.
- Estudiar la fragmentación en atmósferas de CO₂, hasta el momento solo se encuentran datos de la bibliografía para atmósferas formadas por N₂, que han sido las adoptadas en el modelo.
- Incluir un análisis más exhaustivo del área interna de los combustibles y cómo evoluciona durante su conversión.

Referencias

- [1] Intergovernmental panel on climate change, 2012, in <http://www.ipcc.ch>.
- [2] IPCC, Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation – Summary for Policy Makers, Cambridge University Press (Ed.), Cambridge, UK and New York, USA, 2011.
- [3] NOAA Research, Earth System Research Laboratory- Global Monitoring Division, 2012, in <http://www.esrl.noaa.gov/>.
- [4] International Energy Agency, BECCS: Aspects of Reporting and Accounting under the UNFCCC and the Kyoto Protocol, OECD/IEA(Ed.), Paris, France, 2011
- [5] European Commission, 2012, in <http://ec.europa.eu/>.
- [6] International Energy Agency, Technology Roadmap - Carbon capture and storage, in: OECD/IEA (Ed.), Paris, France, 2009.
- [7] EIA-860, Annual Electric Generator Report, in U.S. Energy Information Administration, 2010.
- [8] International Energy Agency, Energy Technology Perspectives 2010, in: OECD/IEA (Ed.), Paris, France, 2010a.
- [9] Air Liquide, Air separation units for coal power plants, Carbon Capture Journal, June 22 (2011).
- [10] D. Singh, E. Croiset, P.L. Douglas, M.A. Douglas, Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion, Energy Conversion and Management, 44 (2003) 3073-3091.
- [11] B.J.P. Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, Progress in Energy and Combustion Science, 31 (2005) 283-307.
- [12] L. Chen, S.Z. Yong, A.F. Ghoniem, Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling, Progress in Energy and Combustion Science, 38 (2012) 156-214.
- [13] Y. Tan, E. Croiset, M.A. Douglas, K.V. Thambimuthu, Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas, Fuel, 85 (2006) 507-512.
- [14] R. Tan, G. Corragio, S. Santos, Oxy-coal combustion with flue gas recycle for the power generation industry. A literature review, The Netherlands: International Flame Research Foundation (IFRF), Velsen Noord, 2005.
- [15] G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell, J. Maier, Oxy-fuel coal combustion. A review of the current state-of-the-art, International Journal of Greenhouse Gas Control, 5, Supplement 1 (2011) S16-S35.

- [16] C.S. Wang, G.F. Berry, K.C. Chang, A.M. Wolsky, Combustion of pulverized coal using waste carbon dioxide and oxygen, *Combustion and Flame*, 72 (1988) 301-310.
- [17] J.P. Smart, R. Patel, G.S. Riley, Oxy-fuel combustion of coal and biomass, the effect on radiative and convective heat transfer and burnout, *Combustion and Flame*, 157 (2010) 2230-2240.
- [18] T. Kiga, S. Takano, N. Kimura, K. Omata, M. Okawa, T. Mori, M. Kato, Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion, *Energy Conversion and Management*, 38, Supplement (1997) S129-S134.
- [19] N. Kimura, K. Omata, T. Kiga, S. Takano, S. Shikisima, The characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures for CO₂ recovery, *Energy Conversion and Management*, 36 (1995) 805-808.
- [20] E.H. Chui, M.A. Douglas, Y. Tan, Modeling of oxy-fuel combustion for a western Canadian sub-bituminous coal, *Fuel*, 82 (2003) 1201-1210.
- [21] E.H. Chui, A.J. Majeski, M.A. Douglas, Y. Tan, K.V. Thambimuthu, Numerical investigation of oxy-coal combustion to evaluate burner and combustor design concepts, *Energy*, 29 (2004) 1285-1296.
- [22] H. Liu, R. Zailani, B.M. Gibbs, Pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NO_x recycle, *Fuel*, 84 (2005) 2109-2115.
- [23] H. Liu, R. Zailani, B.M. Gibbs, Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂, *Fuel*, 84 (2005) 833-840.
- [24] F. Normann, K. Andersson, B. Leckner, F. Johnsson, High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion, *Fuel*, 87 (2008) 3579-3585.
- [25] R. Johansson, K. Andersson, B. Leckner, H. Thunman, Models for gaseous radiative heat transfer applied to oxy-fuel conditions in boilers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53 (2010) 220-230.
- [26] M. Müller, U. Schnell, S. Grathwohl, JörgMaier, G. Scheffknecht, Evaluation of Oxy-coal Combustion Modelling at Semi-industrial Scale, *Energy Procedia*, 23 (2012) 197-206.
- [27] G. Dunnu, J. Maier, G. Scheffknecht, Ash fusibility and compositional data of solid recovered fuels, *Fuel*, 89 (2010) 1534-1540.
- [28] G. Stein-Brzozowska, S. Babat, J. Maier, G. Scheffknecht, Influence of oxy-coal on fly ash transformations and corrosion behavior of heat-exchangers in: 2nd Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, Germany, 2010.
- [29] R. Porter, F. Liu, M. Pourkashanian, A. Williams, D. Smith, Evaluation of solution methods for radiative heat transfer in gaseous oxy-fuel combustion

environments, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111 (2010) 2084-2094.

[30] J.P. Smart, P. O'Nions, G.S. Riley, Radiation and convective heat transfer, and burnout in oxy-coal combustion, *Fuel*, 89 (2010) 2468-2476.

[31] T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, J. Yu, An overview on oxyfuel coal combustion--State of the art research and technology development, *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 1003-1016.

[32] F. Scala, R. Chirone, Fluidized bed combustion of single coal char particles at high CO₂ concentration, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 902-906.

[33] C. Lupiáñez, F. Scala, P. Salatino, L.M. Romeo, L.I. Díez, Primary fragmentation of limestone under oxy-firing conditions in a bubbling fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1449-1456.

[34] F. Scala, R. Chirone, P. Salatino, Recent Research on Fluidized bed Oxy-fuel combustion at Naples, in: 63rd IEA FBC meeting, Ponferrada, Spain, 2011.

[35] L.F. de Diego, M. de las Obras-LoCERTALES, F. García-Labiano, A. Rufas, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez, Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 1190-1198.

[36] L.F. de Diego, M. de las Obras-LoCERTALES, A. Rufas, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez, Pollutant emissions in a bubbling fluidized bed combustor working in oxy-fuel operating conditions: Effect of flue gas recirculation, *Applied Energy*, 102 (2013) 860-867.

[37] L. Jia, Y. Tan, C. Wang, A. E.J., Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Sulfur Capture in a Mini-CFBC, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 3160-3164.

[38] L. Jia, Y. Tan, D. McCalden, Y. Wu, I. He, R. Symonds, E.J. Anthony, Commissioning of a 0.8 MW_{th} CFBC for oxy-fuel combustion, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7 (2012) 240-243.

[39] L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Qu, X. Chen, O₂/CO₂ coal combustion characteristics in a 50 kW_{th} circulating fluidized bed, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 770-776.

[40] G. Tondl, S. Penthor, D. Wöß, T. Pröll, W. Hörtl, J. Rohovec, H. Hofbauer, From Oxygen enrichment to Oxyfuel combustion, in: 63rd IEA FBC meeting, Ponferrada, Spain, 2011.

[41] T. Pikkarainen, Small scale fluidized bed experiments under oxygen combustion conditions, in: International Conference on Coal Science and Technology, Nottingham, UK, 2007.

- [42] I. Guedea, L.I. Díez, J. Pallarés, L.M. Romeo, Influence of O₂/CO₂ mixtures on the fluid-dynamics of an oxy-fired fluidized bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 178 (2011) 129-137.
- [43] L.M. Romeo, L.I. Díez, I. Guedea, I. Bolea, C. Lupiáñez, A. González, J. Pallarés, E. Teruel, Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35 (2011) 477-484.
- [44] C. Lupiáñez, I. Guedea, I. Bolea, J. Pallarés, L.I. Díez, L.M. Romeo, Oxy-firing of high sulphur coal in CIRCE fluidized bed pilot plant, in: 5th International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza, Spain, 2011.
- [45] I. Bolea, L.M. Romeo, D. Pallarés, The role of external heat exchangers in oxy-fuel circulating fluidized bed, *Applied Energy*, 94 (2012) 215-223.
- [46] T. Czakiert, K. Sztekler, S. Karski, D. Markiewicz, W. Nowak, Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot-scale test rig, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1617-1623.
- [47] J. Krzywanski, T. Czakiert, W. Muskala, R. Sekret, W. Nowak, Modeling of solid fuel combustion in oxygen-enriched atmosphere in circulating fluidized bed boiler: Part 2. Numerical simulations of heat transfer and gaseous pollutant emissions associated with coal combustion in O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmospheres enriched with oxygen under circulating fluidized bed conditions, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 364-368.
- [48] T. Czakiert, Z. Bis, W. Muskala, W. Nowak, Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 531-538.
- [49] J. Ahn, R. Okerlund, A. Fry, E.G. Eddings, Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, Supplement 1 (2011) S127-S135.
- [50] E.G. Eddings, R. Okerlund, L.E. Bool, Pilot-scale evaluation of oxycoal firing in circulating fluidized bed and pulverized coal-fired test facilities, in: 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, Germany, 2009.
- [51] N. Nsakala, G.N. Liljedahl, D.G. Turek, Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in Circulating Fluidized Bed Boilers. Phase II-Pilot scale testing and updated performance and economics for oxygen fired CFB with CO₂ capture. Final Technical Progress Report, ALSTOM Power Inc., 2004.
- [52] M. Varonen, 4 MW_{th} Oxy-CFB Test Runs, in: 63rd IEA FBC meeting, Ponferrada, Spain, 2011.
- [53] S. Seddigh, D. Pallarès, F. Johnsson, M. Varonen, I. Hyytiäinen, V. Ylä-Outinen, M. Palonen, Assessment of Oxyfuel Circulating Fluidized Bed Boilers –Modeling and

Experiments in a 5 MW Pilot Plant, in: 2nd Oxyfuel Combustion Conference, IEG GHG, Queensland, Australia, 2011.

[54] J. Krzywanski, T. Czakiert, W. Muskala, W. Nowak, Modelling of CO₂, CO, SO₂, O₂ and NO_x emissions from the oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 590-596.

[55] W. Zhou, C. Zhao, L. Duan, D. Liu, X. Chen, CFD modeling of oxy-coal combustion in circulating fluidized bed, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 1489-1497.

[56] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, Butterworth-Heinemann, (1991).

[57] J.R. Grace, F. Taghipour, Verification and validation of CFD models and dynamic similarity for fluidized beds, *Powder Technology*, 139 (2004) 99-110.

[58] N. Herzog, M. Schreiber, C. Egbers, H.J. Krautz, A comparative study of different CFD-codes for numerical simulation of gas–solid fluidized bed hydrodynamics, *Computers & Chemical Engineering*, 39 (2012) 41-46.

[59] C.Y. Wen, L.H. Chen, *A fluidized bed combustor model*, (1980).

[60] J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, L. Armesto, A. Cabanillas, A model for prediction of carbon combustion efficiency in circulating fluidized bed combustors, *Fuel*, 74 (1995) 1049-1056.

[61] R.A. Srinivasan, S. Sriramulu, S. Kulasekaran, P.K. Agarwal, Mathematical modeling of fluidized bed combustion - 2: combustion of gases, *Fuel*, 77 (1998) 1033-1049.

[62] L. Marmo, G. Rovero, G. Baldi, Modelling of catalytic gas-solid fluidised bed reactors, *Catalysis Today*, 52 (1999) 235-247.

[63] Y.-M. Chang, C.-M. Chou, K.-T. Su, C.-Y. Hung, C.-H. Wu, Elutriation characteristics of fine particles from bubbling fluidized bed incineration for sludge cake treatment, *Waste Management*, 25 (2005) 249-263.

[64] D. Pallarès, F. Johnsson, Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32 (2006) 539-569.

[65] J.P. Constantineau, J.R. Grace, C.J. Lim, G.G. Richards, Generalized bubbling–slugging fluidized bed reactor model, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 70-81.

[66] F. Scala, Mass transfer around freely moving active particles in the dense phase of a gas fluidized bed of inert particles, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 4159-4176.

- [67] Y.B. Yang, L. Sliwinski, V. Sharifi, J. Swithenbank, Dynamic behaviour of sewage sludge incineration in a large-scale bubbling fluidised bed in relation to feeding-rate variations, *Fuel*, 87 (2008) 1552-1563.
- [68] A. Gungor, One dimensional numerical simulation of small scale CFB combustors, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009) 711-722.
- [69] A. Gungor, N. Eskin, Two-dimensional coal combustion modeling of CFB, *International Journal of Thermal Sciences*, 47 (2008) 157-174.
- [70] R. Wischniewski, L. Ratschow, E.-U. Hartge, J. Werther, Reactive gas–solids flows in large volumes-3D modeling of industrial circulating fluidized bed combustors, *Particuology*, 8 (2010) 67-77.
- [71] A. Gómez-Barea, B. Leckner, Modeling of biomass gasification in fluidized bed, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 444-509.
- [72] J.F. Davidson, D. Harrison, *Fluidized Particles*, Cambridge University Press, (1963) 29-35.
- [73] J.R. Howard, *Fluidized Bed Technology: Principles and Applications*, Taylor & Francis, 1989.
- [74] M. Rhodes, *Introduction to particle technology*, Second Edition ed., John Wiley & Sons, Ltd, Monash, 2008.
- [75] C. Yacono, P.N. Rowe, H. Angelino, An analysis of the distribution of flow between phases in a gas fluidised bed, *Chemical Engineering Science*, 34 (1979) 789-800.
- [76] D. Kunii, O. Levenspiel, Bubbling Bed Model. Model for Flow of Gas through a Fluidized Bed, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7 (1968) 446-452.
- [77] M.A. Gilbertson, J.G. Yates, The motion of particles near a bubble in a gas-fluidized bed, *Journal of Fluid Mechanics*, 323 (1996) 377-385.
- [78] M.C. Stewart, R.T. Symonds, V. Manovic, A. Macchi, E.J. Anthony, Effects of steam on the sulfation of limestone and NO_x formation in an air- and oxy-fired pilot-scale circulating fluidized bed combustor, *Fuel*, 92 (2012) 107-115.
- [79] A.J. Croxford, M.A. Gilbertson, Control of the state of a bubbling fluidised bed, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 6302-6315.
- [80] P.N. Rowe, B.A. Partridge, Gas flow through bubbles in a fluidized bed-I Flow through an ideal bubble, *Chemical Engineering Science*, 18 (1963) 511-524.
- [81] J.R. Grace, D. Harrison, The influence of bubble shape on the rising velocities of large bubbles, *Chemical Engineering Science*, 22 (1967) 1337-1347.

- [82] P.N. Rowe, B.A. Partridge, An x-ray study of bubbles in fluidised beds, *Chemical Engineering Research and Design*, 75 (1997) S116-S134.
- [83] K. Myöhänen, Modelling of combustion and sorbent reactions in three-dimensional flow environment of a circulating fluidized bed furnace, PhD. Thesis, Lappeenranta University of Technology, 2010.
- [84] S. Ravelli, A. Perdicizzi, G. Barigozzi, Description, applications and numerical modelling of bubbling fluidized bed combustion in waste-to-energy plants, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 224-253.
- [85] P. Darabi, K. Pougatch, M. Salcudean, D. Grecov, DEM investigations of fluidized beds in the presence of liquid coating, *Powder Technology*, 214 (2011) 365-374.
- [86] L. Huilin, H. Yurong, D. Gidaspow, Y. Lidan, Q. Yukun, Size segregation of binary mixture of solids in bubbling fluidized beds, *Powder Technology*, 134 (2003) 86-97.
- [87] H. Zhou, G. Flamant, D. Gauthier, DEM-LES of coal combustion in a bubbling fluidized bed. Part I: gas-particle turbulent flow structure, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 4193-4203.
- [88] J.C. Chen, J.R. Grace, M.R. Golriz, Heat transfer in fluidized beds: design methods, *Powder Technology*, 150 (2005) 123-132.
- [89] M. Chiesa, V. Mathiesen, J.A. Melheim, B. Halvorsen, Numerical simulation of particulate flow by the Eulerian–Lagrangian and the Eulerian–Eulerian approach with application to a fluidized bed, *Computers & Chemical Engineering*, 29 (2005) 291-304.
- [90] Y. Hua, G. Flamant, J. Lu, D. Gauthier, 3D modelling of radiative heat transfer in circulating fluidized bed combustors: influence of the particulate composition, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (2005) 1145-1154.
- [91] K. Myöhänen, T. Hyppänen, A. Vepsäläinen, Modelling of circulating fluidized bed combustion with a semi-empirical three-dimensional model, in: Juuso, E., ed., *SIMS: Proceedings of the 47th Conference on Simulation and Modelling*, Helsinki: Finnish Society of Automation, 2006, pp. 194-199.
- [92] E.-U. Hartge, L. Ratschow, R. Wischnewski, J. Werther, CFD-simulation of a circulating fluidized bed riser, *Particuology*, 7 (2009) 283-296.
- [93] N. Zhang, B. Lu, W. Wang, J. Li, 3D CFD simulation of hydrodynamics of a 150 MW_e circulating fluidized bed boiler, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 821-828.
- [94] B. Chalermsoonsuwan, D. Gidaspow, P. Piumsomboon, Two- and three-dimensional CFD modeling of Geldart A particles in a thin bubbling fluidized bed:

Comparison of turbulence and dispersion coefficients, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 301-313.

[95] S. Ergun, A.A. Orning, Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds, *Industrial & Engineering Chemistry*, 41 (1949) 1179-1184.

[96] C.Y. Wen, Y.H. Yu, Mechanics of fluidization, *Chemical Engineering Progress Symposium*, 62 (1966) 100-111.

[97] H. Cui, J.R. Grace, Fluidization of biomass particles: A review of experimental multiphase flow aspects, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 45-55.

[98] B.U. Kozanoglu, J. Welti Chanes, D. García Cuautle, J.P. Santos Jean, Hydrodynamics of large particle fluidization in reduced pressure operations: an experimental study, *Powder Technology*, 125 (2002) 55-60.

[99] J. Leboeiro, G.G. Joseph, C.M. Hrenya, Revisiting the standard drag law for bubbling, gas-fluidized beds, *Powder Technology*, 183 (2008) 385-400.

[100] D. Geldart, The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas-fluidised beds, *Powder Technology*, 6 (1972) 201-215.

[101] J.R. Grace, Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64 (1986) 353-363.

[102] R.M. Davies, G. Taylor, The Mechanics of Large Bubbles Rising through Extended Liquids and through Liquids in Tubes, in: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society, London, 1949, pp. 375-390.

[103] R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber, Stability of Bubbles in Fluidized Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13 (1974) 45-51.

[104] J.L.T. Azevedo, M.G. Carvalho, D.F.G. Durão, Mathematical modeling of coal-fired fluidized bed combustors, *Combustion and Flame*, 77 (1989) 91-100.

[105] K. Wittmann, H. Helmrich, K. Schügerl, Measurements of bubble properties in continuously operated fluidized bed reactors at elevated temperatures, *Chemical Engineering Science*, 36 (1981) 1673-1677.

[106] T.W. Asegehegn, M. Schreiber, H.J. Krautz, Investigation of bubble behavior in fluidized beds with and without immersed horizontal tubes using a digital image analysis technique, *Powder Technology*, 210 (2011) 248-260.

[107] J.F. Davidson, J.R.A. Pearson, V.A. Vanoni, Report on the I.U.T.A.M. Symposium on the flow of fluid-solid mixtures, 39 (1969) 375-405.

[108] R.C. Darton, R.D. La Nauze, J.F. Davidson, D. Harrison, Bubble growth due to coalescence in fluidised beds, *Trans IChemE*, 55 (1977) 274-280.

- [109] P.N. Rowe, Prediction of bubble size in a gas fluidised bed, *Chemical Engineering Science*, 31 (1976) 285-288.
- [110] S. Mori, C.Y. Wen, Estimation of Bubble Diameter in Gaseous Fluidized Beds, *AIChE Journal*, 21 (1975).
- [111] V. Jiradilok, D. Gidaspow, R.W. Breault, Computation of gas and solid dispersion coefficients in turbulent risers and bubbling beds, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 3397-3409.
- [112] D. Geldart, J. Baeyens, The design of distributors for gas-fluidized beds, *Power Technology*, 42 (1985) 67-78.
- [113] P.N. Rowe, A model for chemical reaction in the entry region of a gas fluidised-bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993) 2519-2524.
- [114] S.U. Sane, H.W. Haynes Jr, P.K. Agarwal, An experimental and modelling investigation of gas mixing in bubbling fluidized beds, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 1133-1147.
- [115] F. Johnsson, S. Andersson, B. Leckner, Expansion of a freely bubbling fluidized bed, *Powder Technology*, 68 (1991) 117-123.
- [116] R. Clift, *Hydrodynamics of Bubbling Fluidized Beds in Gas Fluidization Technology*, John Wiley & Sons, 1969.
- [117] F. Johnsson, R.C. Zijerveld, J.C. Schouten, C.M. van den Bleek, B. Leckner, Characterization of fluidization regimes by time-series analysis of pressure fluctuations, *International Journal of Multiphase Flow*, 26 (2000) 663-715.
- [118] V.E. Soroko, M.F. Mikhalev, I.P. Mukhlenov, Calculation of the Minimum Height of the Space above the Bed in Fluidized-Bed Contact Equipment, *International Chemical Engineering*, 9 (1969) 280-281.
- [119] S.E. George, J.R. Grace, Entrainment of particles from aggregative. Fluidized beds, *AIChE Symposium Series*, 74 (1976) 67-74.
- [120] M. Horio, C.Y. Wen, Simulation of Fluidized Bed Combustors: Part I. Combustion Efficiency and Temperature Profile, *AIChE Symposium Series*, 74 (1978) 101-109.
- [121] C.Y. Wen, L.H. Chen, Fluidized Bed Freeboard Phenomena: Entrainment and Elutriation, *AIChE Journal*, 28 (1982) 117-128.
- [122] K. Smolders, J. Baeyens, Elutriation of fines from gas fluidized beds: mechanisms of elutriation and effect of freeboard geometry, *Powder Technology*, 92 (1997) 35-46.
- [123] T.P. Chen, S.C. Saxena, A mechanistic model applicable to coal combustion in fluidized bed, *AIChE Symposium Series*, 74 (1978) 149-161.

- [124] D.C. Chitester, R.M. Kornosky, L.-S. Fan, J.P. Danko, Characteristics of Fluidization at High Pressure, *Chemical Engineering Science*, 39 (1984) 253-261.
- [125] K.K. Pillai, The influence of coal type on devolatilization and combustion in fluidized beds, *Journal of the Institute Energy*, (1981).
- [126] S. Seddighi, D. Pallarès, F. Johnsson, M. Varonen, I. Hyytiäinen, V. Y. Outinenb, M. Palonen, Assessment of Oxyfuel Circulating Fluidized Bed Boilers – Modeling and Experiments in a 5 MW Pilot Plant, 2nd IEA GHG International Oxyfuel Combustion Conference, (2011).
- [127] C.Y. Wen, R.F. Hashinger, Elutriation of solid particle from a dense phase fluidized bed, *AIChE Journal*, June (1960) 220-226.
- [128] J. van der Schaaf, J.C. Schouten, F. Johnsson, C.M. van den Bleek, Non-intrusive determination of bubble and slug length scales in fluidized beds by decomposition of the power spectral density of pressure time series, *International Journal of Multiphase Flow*, 28 (2002) 865-880.
- [129] J.R. van Ommen, S. Sasic, J. van der Schaaf, S. Gheorghiu, F. Johnsson, M.-O. Coppens, Time-series analysis of pressure fluctuations in gas-solid fluidized beds - A review, *International Journal of Multiphase Flow*, 37 (2011) 403-428.
- [130] J. van der Schaaf, J.R. van Ommen, F. Takens, J.C. Schouten, C.M. van den Bleek, Similarity between chaos analysis and frequency analysis of pressure fluctuations in fluidized beds, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 1829-1840.
- [131] J. van der Schaaf, J.C. Schouten, C.M. van den Bleek, Origin, propagation and attenuation of pressure waves in gas-solid fluidized beds, *Powder Technology*, 95 (1998) 220-233.
- [132] N.S. Oka, *Fluidized Bed Combustion*, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004.
- [133] E.M. Suuberg, W.A. Peters, J.B. Howard, Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal-Implications for combustion, *Symposium (International) on Combustion*, 17 (1979) 117-130.
- [134] D.B. Anthony, J.B. Howard, H.C. Hottel, H.P. Meissner, Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal, *Fuel*, 55 (1976) 121-128.
- [135] E. Biagini, L. Tognotti, Comparison of Devolatilization/Char Oxidation and Direct Oxidation of Solid Fuels at Low Heating Rate, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 986-992.
- [136] R. Jovanovic, A. Milewska, B. Swiatkowski, A. Goanta, H. Spliethoff, Sensitivity analysis of different devolatilisation models on predicting ignition point position during pulverized coal combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres, *Fuel*, 101 (2012) 23-27.

- [137] C.A. Gurgel Veras, J. Saastamoinen, J.A. Carvalho Jr, M. Aho, Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles, *Combustion and Flame*, 116 (1999) 567-579.
- [138] D.B. Anthony, J.B. Howard, H.C. Hottel, H.P. Meissner, Rapid devolatilization of pulverized coal, *Symposium (International) on Combustion* 15 (1975) 1303-1317.
- [139] L.M. Romeo, C. Cortés, Simulation of a full-scale pressurized fluidized bed combustor by using semi-empirical pilot plant correlations, *Revue Générale de Thermique*, 37 (1998) 862-873.
- [140] P. Basu, Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: a review, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 5547-5557.
- [141] P. Gayan, J. Adanez, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Cabanillas, A. Bahillo, M. Aho, K. Veijonen, Circulating fluidised bed co-combustion of coal and biomass, *Fuel*, 83 (2004) 277-286.
- [142] M. Van de Velden, J. Baeyens, B. Dougan, A. McMurdo, Investigation of operational parameters for an industrial CFB combustor of coal, biomass and sludge, *China Particuology*, 5 (2007) 247-254.
- [143] I. Bolea, L.M. Romeo, D. Pallarés, The role of external heat exchangers in oxy-fuel circulating fluidized bed, *Applied Energy*, 94 (2012) 215-223.
- [144] K.K. Pillai, Devolatilization and combustion of large coal particles in a fluidized bed, *Journal of the Institute Energy*, (1982).
- [145] A. Arenillas, F. Rubiera, C. Pevida, J.J. Pis, A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59 (2001) 685-701.
- [146] T.R. Nunn, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters, Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24 (1985) 844-852.
- [147] J.F. Stubington, T.M. Linjewile, The effects of fragmentation on devolatilization of large coal particles, *Fuel*, 68 (1989) 155-160.
- [148] M.L. de Souza-Santos, *Solid Fuels Combustion and Gasification*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [149] G.R. Gavalas, *Coal Pyrolysis*, Elsevier, New York, 1982.
- [150] P.R. Solomon, D.G. Hamblen, R.M. Carangelo, M.A. Serio, G.V. Deshpande, General Model of Coal Devolatilization, *Energy & Fuels*, 2 (1988) 405-422.
- [151] S. Niksa, FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. 5. Interpreting Rates of Devolatilization for Various Coal Types and Operating Conditions, *Energy & Fuels*, 8 (1994) 671-679.

- [152] S. Niksa, A.R. Kerstein, FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation, *Energy & Fuels*, 5 (1991) 647-665.
- [153] D.M. Grant, R.J. Pugmire, T.H. Fletcher, A.R. Kerstein, Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics, *Energy & Fuels*, 3 (1989) 175-186.
- [154] P.K. Agarwal, W.E. Genetti, Y.Y. Lee, Model for devolatilization of coal particles in fluidized beds, *Fuel*, 63 (1984) 1157-1165.
- [155] R.D.L. Nauze, Coal devolatilization in fluidized bed-combustors, *Fuel*, 8 (1982) 771-773.
- [156] D.L. Pyle, C.A. Zaror, Heat Transfer and Kinetics in the Low Temperature Pyrolysis of Solids, *Chemical Engineering Science*, 39 (1984) 147-158.
- [157] K.W. Ragland, T.C. Jehn, J.T. Yang, Coal combustion at high reynolds number, *Symposium (International) on Combustion*, 18 (1981) 1295-1303.
- [158] D. Sasongko, J.F. Stubington, Significant factors affecting devolatilization of fragmenting, non-swelling coals in fluidized bed combustion, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 3909-3918.
- [159] J.J. Saastamoinen, Simplified model for calculation of devolatilization in fluidized beds, *Fuel*, 85 (2006) 2388-2395.
- [160] D. Dakic, G. van der Honing, M. Valk, Fragmentation and swelling of various coals during devolatilization in a fluidized bed, *Fuel*, 68 (1989) 911-916.
- [161] H. Zhang, K. Cen, J. Yan, M. Ni, The fragmentation of coal particles during the coal combustion in a fluidized bed, *Fuel*, 81 (2002) 1835-1840.
- [162] P. Dacombe, M. Pourkashanian, A. Williams, L. Yap, Combustion-induced fragmentation behavior of isolated coal particles, *Fuel*, 78 (1999) 1847-1857.
- [163] K.W. Ragland, F.A. Pecson, Coal fragmentation in a fluidized bed combustor, *Symposium (International) on Combustion*, 22 (1989) 259-265.
- [164] J.E.L. Fuller, Characterization of porous carbon, in, United States Department of Energy, OAK Ridge National Laboratory, 1996.
- [165] S.M.A. Ibrahim, Pyrolysis of Egyptian Maghara pulverized coal particles, *Fuel Processing Technology*, 50 (1997) 1-17.
- [166] R.R.Rajan, C.Y.Wen, A comprehensive model for fluidized bed coal combustors, *AIChE Journal*, 26 (1980) 642-655.
- [167] Y. Chen, G. Xiaolong, Dynamic modeling and simulation of a 410 t/h Pyroflow CFB boiler, *Computers & Chemical Engineering*, 31 (2006) 21-31.

- [168] D.H. Fine, S.M. Slater, A.F. Sarofim, G.C. Williams, Nitrogen in coal as a source of nitrogen oxide emission from furnaces, *Fuel*, 53 (1974) 120-125.
- [169] M. R. Hajaligol, J.B. Howard, J.P. Longwell, W. A. Peters, Willam A. Peters, Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1982 (1982) 457-465.
- [170] P. Kaushal, J. Abedi, N. Mahinpey, A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor, *Fuel*, 89 (2010) 3650-3661.
- [171] H. Thunman, F. Niklasson, F. Johnsson, B. Leckner, Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1488-1497.
- [172] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, A. Gómez-Barea, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 (2011) 611-630.
- [173] Y. Geng, D. Che, An extended DEM-CFD model for char combustion in a bubbling fluidized bed combustor of inert sand, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 207-219.
- [174] A.K. Sharma, Modeling and simulation of a downdraft biomass gasifier 1. Model development and validation, *Energy Conversion and Management*, 52 (2011) 1386-1396.
- [175] I.W. Smith, The combustion rates of coal chars: A review, *Symposium (International) on Combustion*, 19 (1982) 1045-1065.
- [176] D. Kunii, O. Levenspiel, Bubbling Bed Model for Kinetic Processes in Fluidized Beds. Gas-Solid Mass and Heat Transfer and Catalytic Reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7 (1968) 481-492.
- [177] Y. Cengel, *Transferencia de calor y masa*, Interamericana de Mexico, Mexico, 2007.
- [178] H. Thunman, B. Leckner, *Thermo Chemical Conversion of Biomass and Wastes*, Göteborg, 2007.
- [179] L.T. Fan, K. Tojo, C.C. Chang, Modeling of Shallow Fluidized Bed Combustion of Coal Particles, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18 (1979) 333-337.
- [180] R. Everson, H. Neomagus, R. Kaitano, The modeling of the combustion of high-ash coal-char particles suitable for pressurised fluidized bed combustion: shrinking reacted core model, *Fuel*, 84 (2005) 1136-1143.
- [181] R.E. Mitchell, An intrinsic kinetics-based, particle-population balance model for char oxidation during pulverized coal combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (2000) 2261-2270.

- [182] A.D. Jensen, Solid Combustion Course, in Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2001.
- [183] J.R. Arthur, Reactions between carbon and oxygen, *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 164-178.
- [184] T.M. Linjewile, P.K. Agarwal, The influence of product CO/CO₂ ratio on the ignition and temperature history of petroleum coke particles in incipiently gas-fluidized beds, *Fuel*, 74 (1995) 12-16.
- [185] Y. Cui, J.F. Stubington, A mathematical model of in-bed char combustion of Australian coals in PFBC, *Fuel*, 80 (2001) 2049-2056.
- [186] A.D. Salman, G.K. Reynolds, H.S. Tan, I. Gabbott, M.J. Hounslow, Chapter 21 Breakage in granulation, in: *Handbook of Powder Technology*, Elsevier Science B.V., 2007, pp. 979-1040.
- [187] U. Arena, A. Cammarota, R. Chirone, L. Massimilla, Secondary fragmentation of a char in a circulating fluidized bed combustor, *Symposium (International) on Combustion*, 24 (1992) 1341-1348.
- [188] R. Chirone, P. Salatino, L. Massimilla, Secondary fragmentation of char particles during combustion in a fluidized bed, *Combustion and Flame*, 77 (1989) 79-90.
- [189] Y. Cui, J.F. Stubington, In-bed char combustion of Australian coals in PFBC. 3. Secondary fragmentation, *Fuel*, 80 (2001) 2245-2251.
- [190] M.B. Toftegaard, J. Brix, P.A. Jensen, P. Glarborg, A.D. Jensen, Oxy-fuel combustion of solids fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 581-625.
- [191] J.G. Pohlmann, E. Osorio, A.C.F. Vilela, A.G. Borrego, Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics, *International Journal of Coal Geology*, 84 (2010) 293-300.
- [192] R.K. Rathnam, L.K. Elliott, T.F. Wall, Y. Liu, B. Moghtaderi, Differences in reactivity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 797-802.
- [193] J. Brix, P.A. Jensen, A.D. Jensen, Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres, *Fuel*, 89 (2010) 3373-3380.
- [194] A. Molina, C.R. Shaddix, Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2007) 1905-1912.

- [195] C.R. Shaddix, A. Molina, Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 (2009) 2091-2098.
- [196] Y. Qiao, L. Zhang, E. Binner, M. Xu, C.-Z. Li, An investigation of the causes of the difference in coal particle ignition temperature between combustion in air and in O₂/CO₂, *Fuel*, 89 (2010) 3381-3387.
- [197] N. Selcuk, N.S. Yuzbasi, Combustion behaviour of Turkish lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures by using TGA-FTIR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90 (2011) 133-139.
- [198] P.A. Bejarano, Y.A. Levendis, Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments, *Combustion and Flame*, 153 (2008) 270-287.
- [199] X. Li, R.K. Rathnam, J. Yu, Q. Wang, T. Wall, C. Meesri, Pyrolysis and Combustion Characteristics of an Indonesian Low-Rank Coal under O₂/N₂ and O₂/CO₂ Conditions *Energy & Fuels*, 24 (2009) 160-164.
- [200] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, B. Lin, Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49 (2010) 449-459.
- [201] G. Palchonok, V.I. Dikalenko, V.I. Kovensky, B. Leckner, Mechanisms of drying and pyrolysis in combustion of wood cylinders, in: *Proceedings of Nordic Seminar of Thermochemical Conversion of Solid Fuels*, Gothenburg, Sweden, 1997.
- [202] G. Palchonok, Heat and mass transfer to a single particle in fluidized bed, in: *Department of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1998.*
- [203] H. Thunman, K. Davidsson, B. Leckner, Separation of drying and devolatilization during conversion of solid fuels, *Combustion and Flame*, 137 (2004) 242-250.
- [204] J. Laine, High Speed Digital imaging of solid fuel fragmentation under fluidized bed combustion conditions, in: *Master's Degree Programme in Automation Technology, Tampere University of Technology, 2008, pp. 59.*
- [205] A. Williams, R. Backreedy, R. Habib, J.M. Jones, M. Pourkashanian, Modelling coal combustion: the current position, *Fuel*, 81 (2002) 605-618.
- [206] P. Basu, *Combustion and gasification in fluidized beds*, CRC Press, 2006.
- [207] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, in *Sandia Report SAND89-8009B*, 1991.
- [208] A.I. Tamarin, Model of coal combustion in a fluidized bed and its experimental identification, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 60 (1991) 693-697.

- [209] L.L. Amir Eghlimi, Veena Sahajwalla, David Harris, Computational modeling of char combustion based on the structure of char particles, in: CSIRO (Ed.) Second International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, Melbourne, Australia, 1999.
- [210] O. Senneca, L. Cortese, Kinetics of coal oxy-combustion by means of different experimental techniques, *Fuel*, 102 (2012) 751-759.
- [211] H.Thunman, B. Leckner, Thermo Chemical Conversion of Biomass and Wastes, Göteborg, 2007.
- [212] V. Manovic, M. Komatina, S. Oka, Modeling the temperature in coal char particle during fluidized bed combustion, *Fuel*, 87 (2008) 905-914.
- [213] F. Scala, R. Chirone, Fluidized bed combustion of alternative solid fuels, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28 (2004) 691-699.
- [214] Y. Cui, J.F. Stubington, In-bed char combustion of Australian coals in PFBC. 2. Char combustion without secondary fragmentation, *Fuel*, 80 (2001) 2235-2243.
- [215] A.F. Rojas, J.M. Barraza, J.L. Piñeres, Índice de reactividad intrínseco de carbones concentrados ricos en vitrinita, *Revista de Ingeniería e Investigación*, 27 (2007) 45-51.
- [216] A.G. Borrego, D. Alvarez, Comparison of Chars Obtained under Oxy-Fuel and Conventional Pulverized Coal Combustion Atmospheres, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 3171-3179.
- [217] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, Y. Li, Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (2009) 521-528.
- [218] L.M. García-Gutierrez, A. Soria-Verdugo, N. García-Hernando, U. Ruiz-Vivas, Simulation of object motion in a bubbling fluidized bed using a Monte Carlo method, *Chemical Engineering Science*, 96 (2013) 26-27.
- [219] M.J.H. Snow, J.P. Longwell, A.F. Sarofim, Direct Sulfation of Calcium Carbonate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 (1988) 268-273.
- [220] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, New York, 1981.
- [221] K.E. Zanganeh, A. Shafeen, A novel process integration, optimization and design approach for large-scale implementation of oxy-fired coal power plants with CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1 (2007) 47-54.
- [222] F.P. Incropera, DeWitt, D. P., *Fundamentos de Transferencia de Calor*, 1999.
- [223] J.S.M. Botterill, *Fluidized Bed Behaviour. Fluidized Beds. Combustion and Applications.*, Applied Science Publishers, 1989.

[224] A.P. Baskakov, B.V. Berg, O.K. Vitt, N.F. Filippovsky, V.A. Kirakosyan, J.M. Goldobin, V.K. Maskaev, Heat Transfer to Objects Immersed in Fluidized Beds, Powder Technology, 8 (1973) 273-282.

[225] C. Beeby, O.E. Potter, Heat Transfer between a Horizontal Tube Bundle and Fine Particles with Air or Steam, AIChE Journal, 30 (1984) 977-980.

[226] P. Kaushal, T. Pröll, H. Hofbauer, Model for biomass char combustion in the riser of a dual fluidized bed gasification unit: Part 1 — Model development and sensitivity analysis, Fuel Processing Technology, 89 (2008) 651-659.

Nomenclatura

Acrónimos

AP	Alquitranes Pesados
ASU	<i>Air Separation Unit</i>
BFB	<i>Bubbling Fluidized Bed</i>
CAC	Captura y Almacenamiento de CO ₂
CCS	<i>CO₂ Capture and Storage</i>
CFC	Clorofluorocarbono
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CIUDEN	Ciudad de la Energía
CMNUCC	Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
DEM	Modelado Elementos Discretos
EHE	<i>External Heat Exchanger</i>
ETS	<i>Emissions Trading Systems</i>
FBC	<i>Fluidized Bed Combustor</i>
FGR	<i>Flue Gas Recirculation</i>
GS	Gas secundario
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IFRF	<i>International Flame Research Foundation</i>
IGCC	<i>Integrated gasification combined cycle</i>
IHI	<i>Ishikawajima-Harima Heavy Industries</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel Climate Change</i>
LFB	Lecho Fluido Burbujeante
LFC	Lecho Fluido Circulante
LFP	Lecho Fluido Presurizado
MEA	<i>Monoethanolamine</i>
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
PC	<i>Pulverized Coal</i>
PCI	Poder Calórico Inferior
PRN	<i>Pore Resistance Number</i>
SET	<i>Strategic Energy Technology</i>
SFOR	<i>Simple First Order Reaction Model</i>

TDH	<i>Transport Disengagement Height</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
USA	Unidad de Separación de Aire
ZEP	<i>Zero Emission Platform</i>

Letras romanas

a_k	m^2	Coefficiente de Kee [207]
a_p	m^2/s	Difusividad térmica de la partícula
A	m^2	Área
A_{int}	m^2/m^3	Área interna
b	-	Coefficiente de penetración de los gases en la partícula
B	$1/s$	Índice de reactividad
c	J/kgK	Calor específico
c_p	J/kgK	Calor específico a presión constante
C	mol/m^3	Concentración molar
C_d	-	Coefficiente de descarga
C_s	kg/m^2	Concentración de sólidos
d	m	Diámetro
$D_{i,eff}$	m^2/s	Difusividad molecular de la especie i en una mezcla de gases en el interior de una estructura porosa
D_{ij}	m^2/s	Difusividad molecular de la especie i en j
D_{kn}	m^2/s	Difusividad molecular de Knudsen
D_{sr}	m^2/s	Coefficiente de dispersión radial
D_{sv}	m^2/s	Coefficiente de dispersión vertical
D^{m_i}	m^2/s	Difusividad molecular de la especie i en una mezcla de gases
E	% o J/mol	Expansión (Capítulo 2); energía de activación (Capítulos 3 y 4)
f	-	Fracción
F	kg/s	Caudal de sólidos en el "freeboard"
g	m^2/s	Gravedad

h	W/Km^2	Coeficiente de transferencia de calor
h_m	m/s	Coeficiente de transferencia de masa
H	m	Altura del lecho
H_i	J/kg	Entalpía (Capítulo 3)
H_m	J/kg	Calor de evaporación
I	-	Índice de reactividad (Capítulo 3); entrada del modelo (Capítulo 4)
k	$1/s$	Parámetro cinético
k_0	$1/s$	Factor pre-exponencial
k_{elutr}	kg/m^2s	Parámetro de elutriación
K_{bc}	$1/s$	Coeficiente de transferencia entre la nube y la burbuja
K_{be}	$1/s$	Coeficiente de transferencia entre la emulsión y la burbuja
K_{ce}	$1/s$	Coeficiente de transferencia entre la emulsión y la estela
K_s	m^3/m^3s	Volumen de sólidos transferido desde la emulsión hasta la estela por volumen de burbuja y tiempo
L	m	Longitud
m	kg	Masa
\dot{m}	kg/s	Caudal
M_i	kg/mol	Peso molecular de la especie i
n	-	Parámetro geométrico u orden de reacción
N	-	Número de muestras
N_m	-	Número de partículas en las que se rompe la partícula madre
N_{or}	-	Número de orificios
O	-	Salida del modelo
P	Pa	Presión
Q	W	Calor
r	m	Radio
r_i	mol/m^3s	Velocidad de reacción del gas i
r_m	$1/s$	Velocidad de secado
R	$J/molK$	Constante ideal de los gases
S	-	Coeficiente de sensibilidad

S_{frag}	-	Probabilidad de fragmentación primaria
t	s	Tiempo
T	K	Temperatura
u	m/s	Velocidad del gas
u_{br}	m/s	Velocidad de una burbuja
V	m^3 o %	Volumen (Capítulo 2); volátiles (Capítulos 3 y 4)
\dot{V}	m^3/s	Caudal volumétrico
W	kg o %	Peso (Capítulo 2); humedad (Capítulo 3)
X	-	Fracción molar (Capítulo 3); conversión de la partícula (Capítulo 4)
Y	-	Factor de corrección (Capítulo 2); fracción másica (Capítulos 3 y 4)
z	m	Altura de la celda en la que se divide el lecho
Z_{frag}	-	Factor de la fragmentación primaria

Letras griegas

α		Coefficiente experimental (Capítulo 2); parámetro adimensional (Capítulo 3)
β	-	Gradiente de temperatura adimensional (Capítulo 3); ratio Ca:S (Capítulo 4)
γ	-	Coefficiente estequiométrico
Γ	-	Factor de forma
δ	-	Desviación estándar
ΔP	Pa	Pérdida de carga
ε	-	Emisividad o Porosidad
η	-	Eficiencia
θ	-	Ángulo de la estela (Capítulo 2); temperatura adimensional (Capítulo 3)
λ	-	Conductividad (Capítulo 3); exceso de oxígeno (Capítulo 4)
μ	Pa s	Viscosidad dinámica

ξ	-	Longitud adimensional (Capítulo 3); factor de eficiencia (Capítulo 4)
ρ	kg/m ³	Densidad
σ	W/m ² K ⁴	Constante de Stefan-Boltzmann
τ	-	Tiempo característico adimensional
φ	-	Tortuosidad
ϕ	-	Esfericidad
ψ	-	Concentración adimensional
Ω	-	Resistencia

Subíndices

0	Estado inicial
∞	Condiciones del ambiente
ap	Aparente
b	Burbuja o lecho
bm	Burbuja de tamaño máximo
c	Nube (Capítulo 2); <i>Char</i> (Capítulos 3 y 4)
cap	Captura
comb	Combustible
conv	Convección
d	Base seca
dev	Devolatilización
e	Emulsión (Capítulo 2 y 4); Frontera (Capítulo 3)
eff	Efectivo
elutr	Elutriación
eq	Equilibrio
esf	Esfera
exp	Experimental
ext	Exterior
f	Final

fb	<i>Freeboard</i>
frag	Fragmentación
g	Gas
gc	Convección del gas
gen	Generado
h	Hidrodinámico
i	Contador o inerte
in	Entrada
int	Interior
j	Contador
k	Contador
loss	Pérdida
m	Humedad
max	Máxima
mf	Mínima fluidización
mod	Modelo
net	Neto
out	Salida
oxi	Oxidación
p	Partícula
pc	Conducción de las partículas
rad	Radiación
rc	Reacción del “ <i>char</i> ”
recirc	Recirculación
res	Residencia
R	Reactor
s	Sólidos
S	Sauter
t	Total o terminal
v	Volátiles
w	Estela

wall	Pared
z	Contador para la altura del reactor

Números adimensionales

Ar	Arquímedes , $L^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) \rho_g / \mu_g^2$
Bi _m	Biot másico $h_m L / D_{i,eff}^{m_i}$
Bi _t	Biot térmico, hL / λ_p
Dr	Drying, r_m / r_{dev}
Nu	Nusselt, $h_{conv} \lambda_g / L$
Pr	Prandtl number, $c_p \mu_g / \lambda_p$
Py	Pyrolysis, $\lambda_p / (k_p c_s L^2)$
Ra	Rayleigh, $g \beta \Delta T \rho_g / (\mu_g a L^3)$
Re	Reynolds, $u L \rho / \mu$
Sc	Schmidt , $\mu / \rho D_{ij}$
Sh	Sherwood, $h_m L / D_{ij}$
Th	Módulo de Thiele, $L(r_i / D_{ij})^{1/2}$

ANEXO 1. Descripción de la planta piloto

ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO	231
A1.1 DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES	235
A1.1.1 La planta piloto	235
A1.2 RANGOS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	241
A1.3 INSTRUMENTACIÓN Y CONTROL.....	243
A1.3.1 Instrumentación de la planta	243
A1.3.2 Sistema de control.....	245
A1.3.3 Sistema de visualización	248

A1.1 DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES

A1.1.1 La planta piloto

La instalación de oxidación de CIRCE consiste en un reactor de lecho fluido burbujeante diseñado para una potencia de 90 kW_t. Una característica fundamental del diseño de la planta es su versatilidad, que facilita la experimentación con una gran variedad de combustibles, en un amplio rango de condiciones de oxidación. Esta característica posibilita el estudio del comportamiento de diferentes carbones con diversas velocidades de fluidización, concentraciones de oxígeno, tipos de caliza, ratios de gas secundario y temperaturas. El tamaño de la planta permite analizar de una manera más real la respuesta del reactor ante los cambios de operación pero, con el inconveniente de que los costes de operación y de espacio son elevados.

La planta experimental tiene su emplazamiento en las instalaciones de CEEI ARAGON. (Centro Europeo de Empresas e Innovación de Aragón). La nave tiene 200 m² de superficie y una altura de 8 m.

Los equipos e instrumentos necesarios en una planta piloto experimental para operar estacionariamente según las condiciones deseadas son muy numerosos. A continuación, se van a exponer los diferentes componentes de la planta, para dar una visión clara de la operación de la planta, sus posibilidades y sus limitaciones.

En la Figura A1.1, se muestra un esquema general de la planta experimental donde se pueden observar los principales equipos que la constituyen.

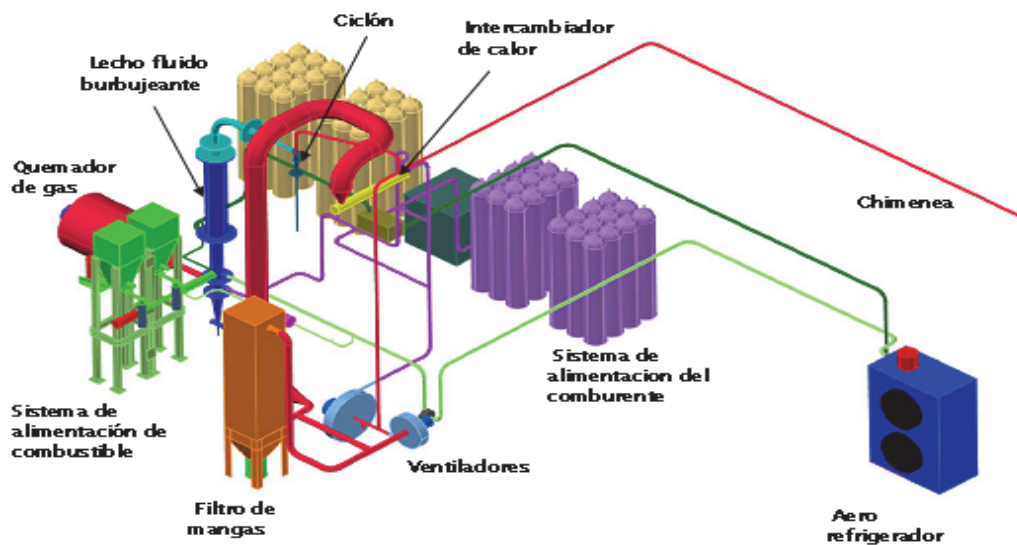


Figura A1. 1. Esquema en 3D de la planta de oxidación de CIRCE.

Los equipos que componen la planta se pueden dividir en siete subsistemas menores dependiendo de su funcionalidad:

I. Sistema de alimentación de combustible

El sistema de alimentación está formado por dos tolvas destinadas al almacenamiento de los combustibles, sorbente o material inerte, dos tornillos sinfín dosificadores y un tornillo mezclador. Las tolvas para el almacenamiento del combustible y los aditivos, con una capacidad de 200 litros cada una, permiten disponer de una autonomía de 6-8 horas. Cada tolva posee un removedor que impide la formación de bóvedas que bloqueen la descarga de material sobre los sinfines, especialmente pensado para el caso de alimentar biomasa.

La distribución de los materiales en las tolvas depende directamente de su naturaleza y el tipo de pruebas a realizar. Cuando se opera con dos combustibles, es decir cocombustión, una de las tolvas contiene una mezcla de carbón y caliza (sorbente), mientras que en la otra se almacena la biomasa u otro carbón. Si por el contrario se llevan a cabo pruebas con un solo combustible, una tolva almacena carbón y la otra el sorbente.

Las tolvas descargan el material en unos tornillos sinfín que lo llevan hasta el tornillo mezclador que opera a altas revoluciones y descarga por gravedad en el interior del lecho. El tornillo mezclador opera a revoluciones constantes y dispone de una cámara de refrigeración en la parte más cercana al lecho para evitar un exceso de temperatura en su interior que pueda provocar una combustión del material en la zona más cerca al lecho del tornillo.

Los caudales alimentados vienen definidos por las curvas de descarga de cada uno de los combustibles, oscilando entre 5 kg/h y 15 kg/h en cada tornillo dosificador, en función de las revoluciones y el combustible seleccionados.

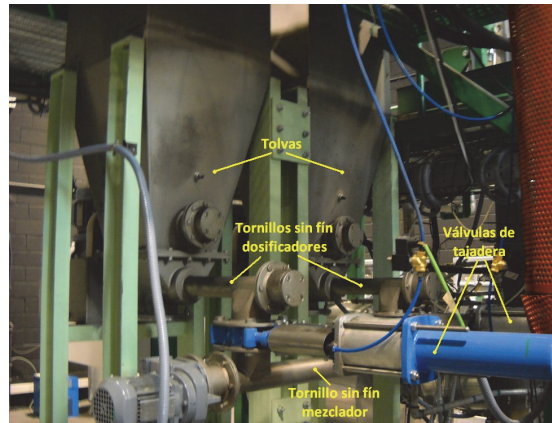


Figura A1. 2. Fotografía del sistema de almacenamiento.

II. Sistema de alimentación de comburente

La planta piloto puede operar con aire y mezclas de gases de O_2 y CO_2 , procedente de las botellas o de la recirculación. Cuando la combustión se realiza con aire se opera con el tiro equilibrado gracias al ventilador forzado y al inducido. En el caso de la oxicomustión, cuando el comburente procede en su totalidad de las botellas, el ventilador inducido está en funcionamiento tan solo para asegurar una correcta evacuación de los gases formados. Por el contrario, cuando se recircula parte de la corriente de los gases de escape, el ventilador forzado es el principal actuador. Un punto clave en esta operación es la regulación de la presión a la salida de los gases procedentes de las botellas, para que se iguale a la presión a la salida del ventilador forzado y, de este modo, la mezcla con los gases de la recirculación sea posible.

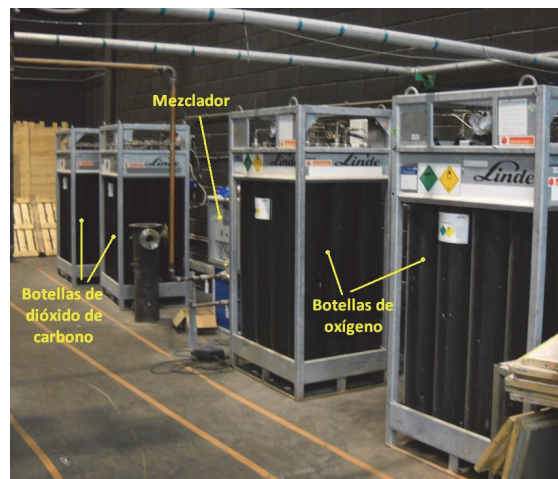


Figura A1. 3. Fotografía del sistema de alimentación del comburente.

Se dispone de dos baterías dobles de 12 botellas cada una de O_2 y de CO_2 , ver Figura A1.3, a una presión de 200 bar y una pureza del 99 %, un mezclador de gases y un depósito de mezclado. Estos son los equipos encargados de suministrar a la instalación el O_2 y el CO_2 necesario. El sistema puede proporcionar un máximo de $200 \text{ m}^3/\text{h}$ de la mezcla que se desee.

Los ventiladores forzado e inducido, ver Figura A1.4, tienen una potencia de 4 kW y 1,1 kW respectivamente, y un sistema de válvulas en las tuberías de aspiración y expulsión para poder modificar el circuito de los gases según el modo de operación.



Figura A1. 4. Fotografía de la planta de oxidación de CIRCE.

III. Lecho fluido burbujeante

El lecho consiste en un reactor donde se lleva a cabo la combustión, tanto bajo condiciones de aire como de oxidación. El lecho tiene un diámetro interno de 0,21 m y una altura de 2,5 m, incluyendo un "freeboard" (zona libre por encima

del lecho) de 1,8 m. El sistema de extracción de cenizas son dos picajes laterales a 0,1 y 0,4 m de altura de los cuales sale una tubería inclinada hacia el suelo con un juego de válvulas que controlan la extracción de sólidos. En la parte inferior está situado el distribuidor, el cual es atravesado por el comburente. El combustible es introducido a través del tornillo mezclador a una altura de 0,09 m sobre el distribuidor. Esta altura fue escogida con el fin de no alterar la fluidodinámica de los gases que atraviesan el distribuidor, al mismo tiempo que se mantiene el punto de alimentación en la parte densa del lecho y se aumenta el tiempo de residencia de las partículas de combustible pequeñas en el reactor.

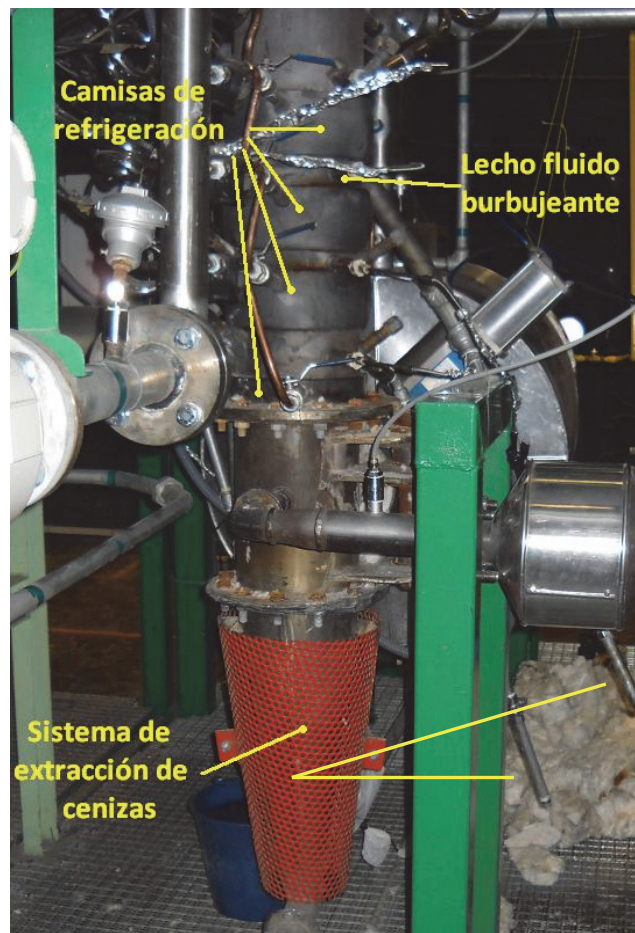


Figura A1. 5. Fotografía del lecho fluido burbujeante.

El distribuidor es de tipo plato perforado. La caída de presión del distribuidor está diseñada en función de la caída de presión del lecho, un porcentaje del mismo. Se estimó una caída de presión del 40 % para las condiciones de diseño nominales de la Tabla A1.1 y un ratio de área abierta de un 3 % con el fin de tener una velocidad en los orificios alrededor de 40 m/s, que es adecuada para obtener un burbujeo homogéneo en el reactor.

IV. Circuito de gases

En el circuito de gases se puede distinguir entre el circuito de los gases salida, el circuito de los gases entrada o alimentación y el circuito de recirculación de los gases de salida. El circuito de gases de salida consta de diversos equipos necesarios para la limpieza de los mismos que abandonan el lecho fluido y que pueden arrastrar partículas. En primer lugar, hay una caja de sedimentación para partículas entre 100 μm y 400 μm , seguida de un ciclón diseñado con un diámetro de corte (eficiencia del 50 %) de 2 μm y, por último, un filtro de mangas encargado de eliminar las partículas más finas. Este equipo consta de cuatro mangas de PTFE, material que soporta una temperatura de hasta 250 °C, y cuya limpieza se realiza mediante pulsos de aire comprimido. Los gases tras circular por estos equipos de limpieza, son conducidos al ventilador de impulsión y son entonces recirculados; o bien, son evacuados a través del ventilador inducido de la planta.

El comburente, procedente de las botellas o del ventilador forzado, atraviesa un intercambiador antes de entrar al lecho. De este modo, se precalienta gracias al calor cedido por los gases de combustión. Para controlar la temperatura de los gases de alimentación, existe un “*by-pass*” que permite regular la cantidad de gases desviado al intercambiador.

V. Sistema de refrigeración

En la planta piloto se dispone un circuito de refrigeración cuya finalidad es controlar la temperatura en el tornillo mezclador y en el lecho. El circuito está formado por una bomba de 0,5 kW, un aerorefrigerador capaz de disipar 65 kW y diversas válvulas para controlar el caudal que circula por cada zona. En el lecho se disponen cuatro camisas de agua, las cuales pueden ponerse en funcionamiento de manera individual, dotando de más flexibilidad al sistema de refrigeración que regula la temperatura del lecho.

VI. Sistema de precalentamiento

Antes de alimentar de combustible, es necesario precalentar la instalación, y especialmente el lecho hasta la temperatura de ignición que corresponde. El sistema de precalentamiento del lecho está formado por una pequeña cámara de combustión donde el gas propano se quema para obtener gases calientes a 900 °C, los cuales circulan por la instalación hasta alcanzar la temperatura deseada en ella. El quemador tiene una potencia de 20 kW.

VII. Circuito de aire comprimido

Algunas de las válvulas que existen en la instalación están automatizadas mediante accionamiento neumático, por lo que también existe un circuito de aire comprimido. Además, la limpieza del filtro de mangas se realiza por pulsos de aire comprimido. Se dispone de un compresor de 5,5 kW que almacena el aire comprimido en un depósito a 8 bares.

A1.2 RANGOS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

La planta está diseñada para operar bajo condiciones de combustión con aire o de oxidación. La alimentación de diferentes combustibles con un rango de O_2 amplio permite operar la planta con potencias desde 30 kW_t hasta 100 kW_t . Este amplio rango produce cambios en la velocidad de fluidización, la cantidad de gases circulante, la temperatura del lecho, etc. En la Tabla A1.1 se exponen los valores típicos de las principales variables.

Tabla A1. 1. Valores de los parámetros de operación.

Composición gas de la entrada	Aire			O_2 (%)	
		20%	30%	30%	40%
Velocidad de fluidización (m/s)		0,6-1,4			
Potencia térmica (kW_t)	30	30-95			
Combustible (% w.b.)					
Carbón fijo (%)		16-80			
Volátiles (%)		7-73			
Humedad (%)		2-20			
Cenizas (%)		1-35			
Composición de gases a la salida (% vol.)					
CO_2 (%)	10-20	80-90			
O_2 (%)	3-6	3-6			
N_2 (%)	70	1-2			
H_2O (%)	5-10	5-10			
Gases a la salida (kg/h)	60-75	75-155	75-140	75-120	
Temperatura del lecho ($^{\circ}C$)		750-900			
Tamaño de partícula (μm)		Caliza: 350-700 Combustible: 500-1200			

Como muestra la Tabla A1.1, son varios los parámetros a seleccionar para realizar las pruebas:

I. Tipo, características y proporciones del combustible

El sistema de alimentación puede operar con carbón y biomasa lo que permite variar la potencia. El diámetro medio de los carbones alimentado varía entre 700 μm y 1200 μm en función de la fragmentación que experimenta durante su conversión. La biomasa forestal empleada, en forma de astilla, alcanza los 2 mm. El tipo de combustible utilizado, así como la proporción de carbón/biomasa en caso de llevar a cabo oxidación son variables muy influyentes en el proceso, tanto en la potencia como en el perfil de temperatura final del lecho, la necesidad de refrigeración y las emisiones que se obtienen.

II. Características de la materia inerte

La materia inerte del lecho está formada por cenizas y arena y/o caliza, la cual permite retener el azufre del combustible introducido. El diámetro medio de la caliza y la arena es cercano a 550 μm .

III. Exceso de oxígeno

El exceso de oxígeno es determinante en la eficiencia de la combustión y, por tanto, en las concentraciones de las especies a la salida y en los gases que van a circular por la planta, se intenta mantener en todo momento entre un 10 % y un 25 % respecto al oxígeno estequiométrico a la entrada.

IV. Proporción de recirculación

La cantidad de gases que se recirculan es un parámetro muy influyente en la concentración de las especies a la salida. La planta piloto está diseñada para operar con una recirculación húmeda de los gases de combustión, es decir, no dispone de un condensador, y su rango varía entre un 0 % y un 60 %.

Un factor indirecto que aparece durante la recirculación es la infiltración de aire, aumentando considerablemente conforme se incrementa la proporción de recirculación por la escasa estanqueidad de los ventiladores.

V. Proporción de O_2 en la entrada

El porcentaje de O_2 respecto al flujo de gases total a la entrada es un parámetro a elegir, el cual influye apreciablemente en el caudal total que circula por la planta, la velocidad de fluidización, la concentración de CO_2 a la salida, la temperatura adiabática de la combustión y el ratio de recirculación con el que se

puede operar. El diseño de la planta permite que tome valores entre un 21 % y un 60 %.

A1.3 INSTRUMENTACIÓN Y CONTROL

En este apartado vamos a detallar como se registran y se controlan las principales variables de la planta. La validación del modelo de esta tesis está basada en ellas; por lo que se ha considerado imprescindible aclarar el sistema de adquisición de datos implementados y el tipo de instrumentación distribuida a lo largo de la planta experimental.

A1.3.1 Instrumentación de la planta

El conjunto de instrumentos de medida integrados en la planta piloto de oxidación permite obtener información acerca del desarrollo de las pruebas y controlar el funcionamiento de los distintos equipos mediante la medición, transmisión, almacenamiento y visualización en un ordenador de las variables de interés. Las variables medidas y sus correspondientes instrumentos empleados en la planta para ello son:

I. Presión

La presión es una medida mediante transmisores de presión diferencial en el circuito de gases y mediante un medidor de presión piezorresistivo en el circuito de refrigeración.

Los transmisores del circuito de gases constan de una membrana, la cual se deforma debido a la presión ejercida por los gases. El transmisor convierte la deformación de la membrana en una señal eléctrica (4-20 mA). Dependiendo de la situación en la planta, los transmisores operan en sobrepresión o depresión entre -50 mbar y 150 mbar. Su precisión es del 2 % sobre fondo de escala y su tiempo de respuesta está alrededor de los 20 ms. Se han instalado ocho sensores en el reactor de lecho fluido que distan entre sí 15 cm en la fase densa y 1 m en el “*freeboard*”, y cuatro adicionales por el resto del circuito de gases.

II. Temperatura

La temperatura es medida con termopares situados en distintos puntos del sistema que permiten conocer la temperatura tanto del circuito de gases como del agua. Todos ellos consisten en vainas de acero, con aislamiento mineral y salida 4-20 mA, sin embargo los termopares instalados en el circuito de gases son de tipo K y los del

circuito de agua de tipo T, debido a la diferencia en el rango de medida necesario para cada caso. Los rangos varían desde 50 °C hasta 1200 °C en el lecho. La precisión de los termopares es 0,1 % sobre el fondo de escala.

En el circuito de gases hay un termopar instalado junto a cada transmisor de presión y seis más distribuidos por el circuito de gases (Ver Figura A1.9).

En el circuito de agua, hay termopares colocados a la entrada y a la salida de cada una de las camisas de refrigeración del lecho, a la salida del aerorefrigerador y a la salida de la camisa de refrigeración del tornillo. Este último es fundamental para detectar retroceso de llama y forma parte de un lazo de control de seguridad.

III. Caudal

El caudal en el circuito de gases es medido en tres lugares distintos de la instalación de oxidación. Estas medidas proporcionan datos sobre el caudal de los gases a la entrada (C1 en la Figura A1.7), a la salida del lecho (C2 en la Figura A1.7), y sobre el caudal recirculado (C3 en la Figura A1.7). Debido a la gran variación de la composición de los gases, los caudalímetros instalados son tubos de Pitot, los cuales permiten conocer el caudal de gases mediante la medición de la presión estática y dinámica en un punto determinado y calculando la velocidad de circulación de los gases. Aunque estos dispositivos no reflejan el caudal de manera precisa, se presentan como adecuados en esta planta debido a las variaciones en la densidad y la composición de los gases del comburente. Los medidores de presión conectados a los tubos de Pitot son idénticos a los de presión del circuito.

En el circuito de agua se dispone de un caudalímetro electromagnético el cual proporciona el caudal global existente en las camisas de agua y verifica la medición de los cuatro caudalímetros de turbina colocados a la entrada de cada una de ellas.

IV. Analizador de gases

El analizador de gases consiste en un armario fijo con tratamiento de muestras y módulos independientes para cada compuesto que permiten, dentro de los objetivos del análisis de oxidación de esta planta, conocer no solo la composición de los gases a la salida, sino también cómo ha tenido lugar la combustión.

El analizador de gases consta de un sistema de extracción, de transporte y de acondicionamiento de la muestra además de 3 módulos para CO₂/CO, O₂ y NO_x/SO₂ respectivamente, que analizan los gases:

- Ultramat 23: medida por efecto de absorción de infrarrojos: CO₂: mín. 0-20 %; máx. 0-100 %; CO: mín. 0-1000 ppm; máx. 0-5000 ppm.
- Ultramat 6E: medida por efecto de absorción de infrarrojos: NO_x: mín. 0-100 ppm; máx. 0-1000 ppm; SO₂: mín. 0-50 ppm; máx. 0-1000 ppm.
- Oxyamat 61: se analiza el O₂ por efecto paramagnético: O₂: mín. 0-2 %; máx. 0-100 %.

Los puntos donde se mide la concentración de las especies de forma alternativa son a la entrada del reactor, es decir tras la mezcla de los gases de recirculación con los gases de las botellas, y en la tubería de los gases de escape, antes de ser recirculados. Ambos puntos facilitan la información necesaria para evaluar el proceso de combustión bajo los modos de operación.

V. Valvulería

Las válvulas son un punto fundamental para operar la instalación y están presentes en los tres circuitos de la planta de oxicombustión (gases, agua de refrigeración y aire comprimido). Se tienen 32 válvulas distribuidas, cuya principal función es “*bypasear*” los equipos en ciertos momentos, evitar el retorno de los gases a zonas no deseadas y reconducir los gases para poder operar bajo los diferentes modos. Siete de ellas están automatizadas con actuadores neumáticos por ser claves en algunos momentos de operación (experimentos con recirculación de gases de combustión) y proporcionar una mayor seguridad al operario.

A1.3.2 Sistema de control

El control de la instalación de oxicombustión se lleva a cabo a través de un PLC, *Programmable Logical Controller*, de la marca Telemecanique (modelo M340). Es un equipo electrónico programable diseñado para controlar, en tiempo real y en ambiente industrial, procesos secuenciales. Es el dispositivo encargado de monitorizar, controlar y gestionar todas las variables que forman sistema. Por otro lado, el PLC a través de Ethernet se conecta a un ordenador donde se ha desarrollado un SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*) para la visualización y control de las variables de la planta.

En el esquema que se muestra más adelante en la Figura A1.6 aparece el PLC en primer lugar, seguido de los distintos módulos subordinados. La comunicación entre ellos se realiza por medio de CanOpen. Los cuatro módulos semejantes son los variadores de frecuencia (ALTV31) que controlan el funcionamiento de cuatro equipos de la planta: los motores de los tornillos sinfín de las dos tolvas del sistema de

alimentación, permitiendo así la regulación del caudal de los combustibles; el ventilador inducido y el ventilador de recirculación/forzado, facilitando modificar los caudales que circulan por la planta en cada etapa.

Seguidamente, se tienen tres arrancadores (Arrancador Tesys Avanzado) acoplados a una soplante que opera con el quemador del sistema de precalentamiento, al motor del tornillo sinfín mezclador que introduce el combustible en el lecho y a la bomba del circuito de agua de refrigeración.

Por último, aparecen las islas Advantys, sistemas de adquisición distribuida. Las señales analógicas y digitales, es decir, las de termopares, medidores de presión, caudal, humedad, del analizador de gases, etc. son recogidas en ellas. El sistema consta de tres de ellas, aunque en el diagrama figuren dos, y recopilan un total de 56 señales.

Todo este conjunto de equipos forma la arquitectura de control de la planta de oxicomcombustión.

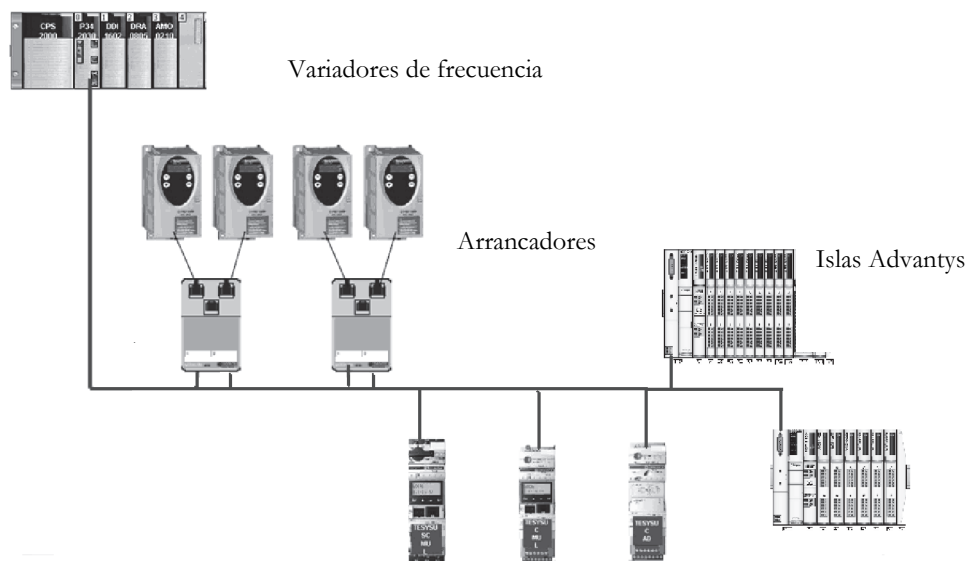


Figura A1. 6. Red de CanOpen del sistema de control.

El software de programación es Unity Pro y representa el nexo de unión entre el programador y el autómatas Modicon M340. No hay complejas secuencias de operación programadas, tan solo acciones de emergencia para proteger a los equipos en caso de que se presente algún fallo y un lazo de control para la recirculación, ya que resulta ser el momento más crítico en la operación de la planta.

Hay que tener en consideración que, a la hora de aplicar la técnica de la recirculación deben variarse distintos parámetros en la planta respecto al estado de oxicomcombustión

sin recirculación. Sin embargo, el caudal de gases a la entrada del lecho, debe permanecer constante para:

- Asegurar una correcta velocidad de fluidización.
- La máxima cantidad de oxígeno contenido en los gases de escape debe ser reutilizado en la instalación con el fin de reducir el consumo de las botellas.
- Y por último el porcentaje del mezclador de gases a la salida reajustado para proporcionar el nuevo caudal y concentración adecuados, que con los gases recirculados proporcionen la mezcla buscada para la fluidización de la planta.

Con el objetivo de mantener estas premisas, y además realizar un ajuste rápido y sin fluctuaciones, se hace necesario el diseño e implementación de un control automático de la recirculación.

En el esquema presentado en la Figura A1.7 se puede observar los distintos dispositivos involucrados en la recirculación, así como el lazo de control implementado:

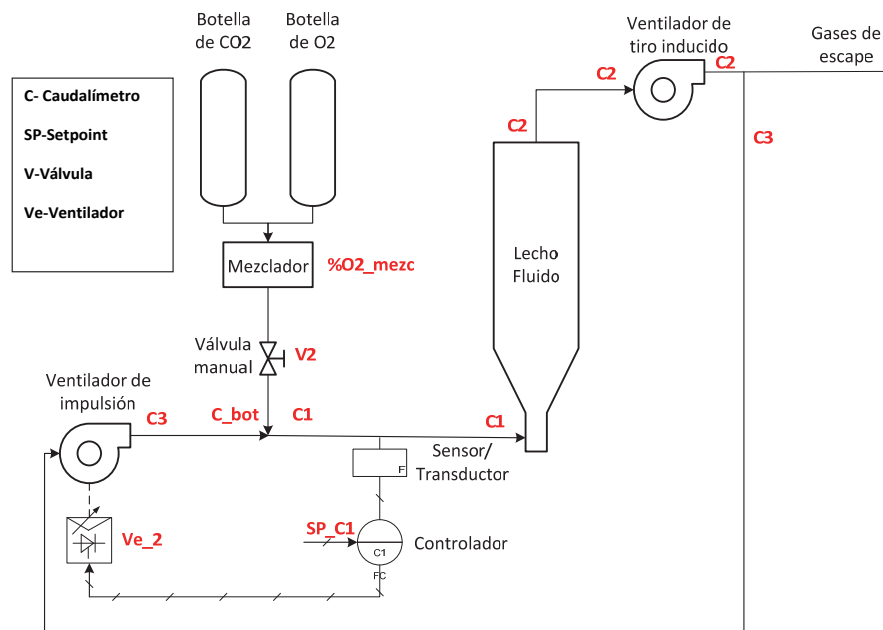


Figura A1. 7. Esquema de control de la recirculación.

Durante la puesta en marcha, se realizaron una serie de pruebas para identificar el proceso. El controlador PI diseñado consta de una ganancia de 5 (%TO/%CO) y una constante de tiempo integral de 1 s, como se puede ver en la Figura A1.8, donde se muestra el esquema de control con realimentación propuesto y validado.

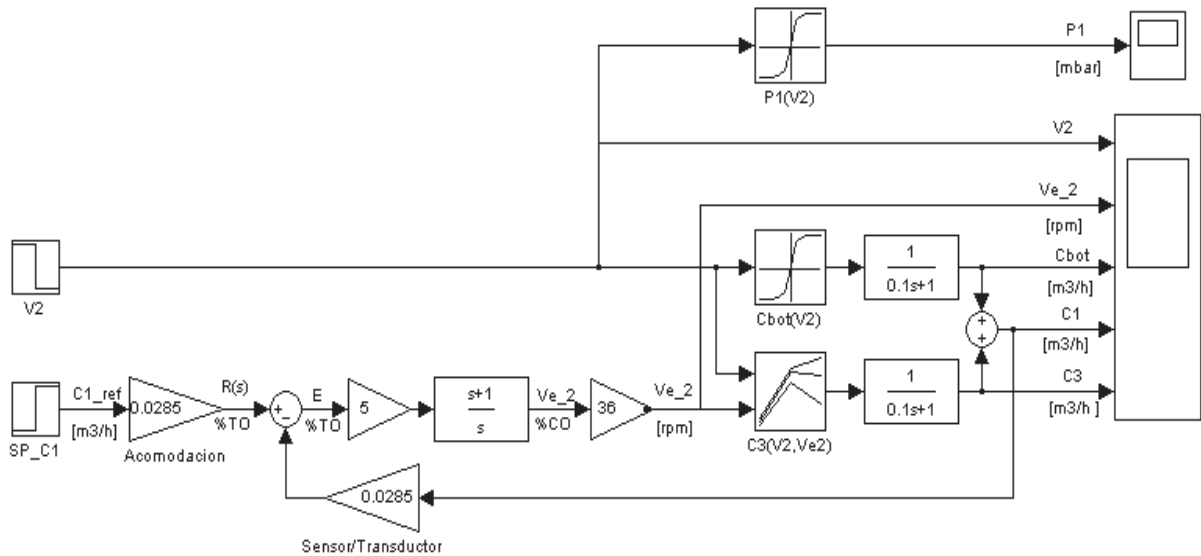


Figura A1. 8. Diagrama de bloques diseñado para la automatización de la recirculación.

A1.3.3 Sistema de visualización

El programa Vijeo Citect V6.1 es un software HMI/SCADA (*Human Machine Interface/Supervisory Control and Data Acquisition*) para la supervisión y el control de aplicaciones industriales. Sus principales características son que se pueden aprovechar las variables definidas en un proyecto de software del PLC y utilizarlas directamente en una aplicación SCADA para visualizarlas y registrarlas. Para almacenar grandes cantidades de datos dispone de bases de datos como SQL. Además incluye el lenguaje de programación Cicode para las propiedades de las pantallas, tendencias de variables, alarmas etc. Este software también fue implementado para facilitar, de nuevo, el estudio de esta planta piloto.

El SCADA actual posee dos sinópticos que muestran la instalación al completo. Además de pantallas específicas para el reactor, el circuito de agua, el circuito de aire comprimido y el sistema de alimentación.

La frecuencia de muestreo de las variables se puede cambiar desde pocos milisegundos hasta minutos.

ANEXO 2. Caracterización experimental de la oxicombustión

ANEXO 2. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA OXICOMBUSTIÓN	251
A2.1 INTRODUCCIÓN.....	255
A2.2 SELECCIÓN DE COMBUSTIBLES Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	255
A2.3 PRUEBAS REALIZADAS	259
A2.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	266
A2.4.1 Temperatura	266
A2.4.2 Emisiones de CO.....	268
A2.4.3 Eficiencia de la combustión.....	273

A2.1 INTRODUCCIÓN

En el conjunto de pruebas realizadas en la planta piloto de combustión se ha dispuesto de diversos combustibles: antracita, bituminoso, lignito y biomasa forestal. Todos ellos han sido experimentados bajo condiciones convencionales de aire y mezclas de O_2/CO_2 y han contribuido a la caracterización de la oxicomcombustión en un lecho fluido burbujeante.

A2.2 SELECCIÓN DE COMBUSTIBLES Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

En esta sección se presenta la composición de los combustibles, su distribución de tamaños, seguida de la misma información para el sorbente y el material inerte utilizado en las pruebas. Estos datos son los que se han incluido en la librería del programa de simulación del modelo de esta tesis.

La siguiente Tabla A2.1 muestra el análisis elemental e inmediato de los combustibles empleados en las pruebas de la planta piloto.

Tabla A2. 1. Análisis elemental e inmediato de los combustibles.

	BITUMINOSO	LIGNITO	ANTRACITA	BIOMASA
Análisis inmediato (% b.h.)				
Humedad	2,04	19,98	2,05	8,57
Cenizas	12,04	28,05	26	1,51
Volátiles	17,1	23,81	10,84	73,04
Carbono Fijo	68,82	28,15	61,11	16,88
Análisis elemental (% b.h.)				
C	75,86	37,52	64,46	45,23
H	3,44	3,77	2,32	5,4
N	1,95	0,26	1,2	0,48
S	0,38	6,16	1,04	0,06
PCS (kcal/kg)	7124	3420	5744	4284
Diámetro medio de partícula (mm)	0,8	1	0,7	1,2

La distribución de tamaños de los combustibles fue escogida en función de sus propiedades siendo las que se muestran en las siguientes Figuras A2.1-A2.4, las que se han utilizado:

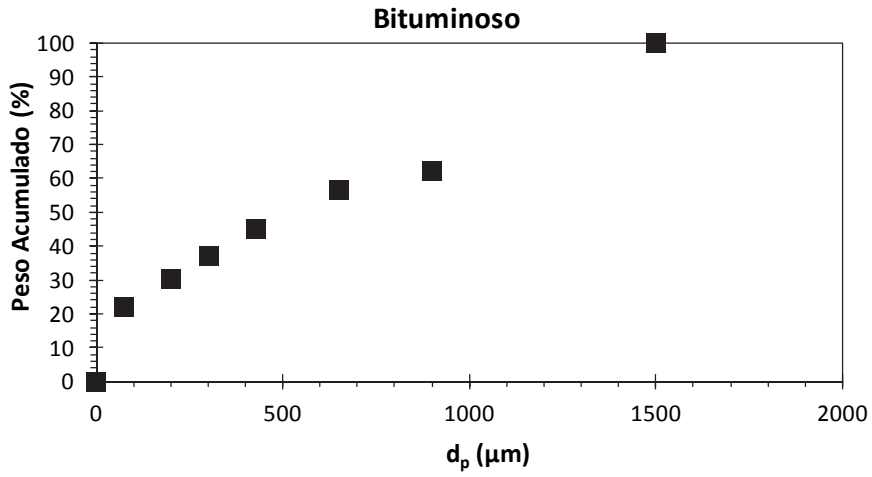


Figura A2. 1. Distribución de tamaño del carbón bituminoso.

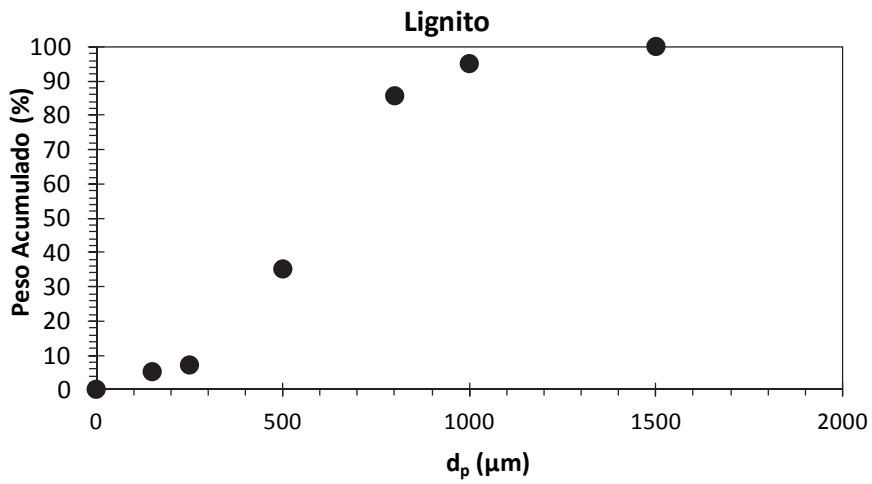


Figura A2. 2. Distribución de tamaño del lignito.

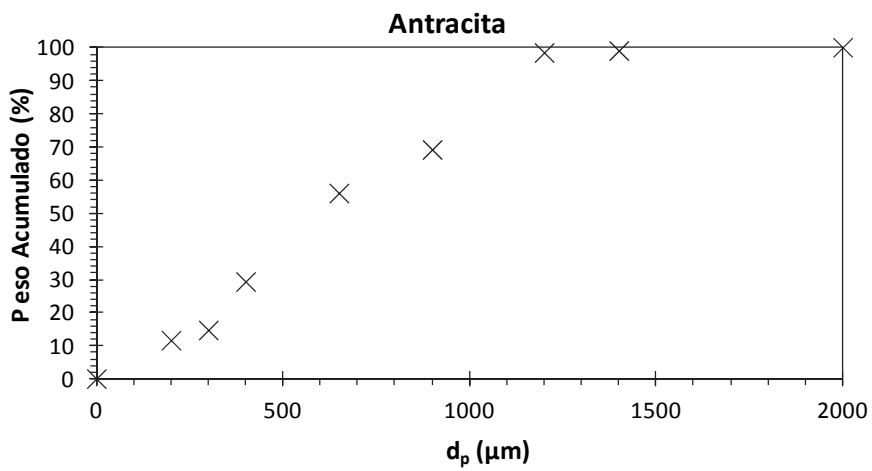


Figura A2. 3. Distribución de tamaño de la antracita.

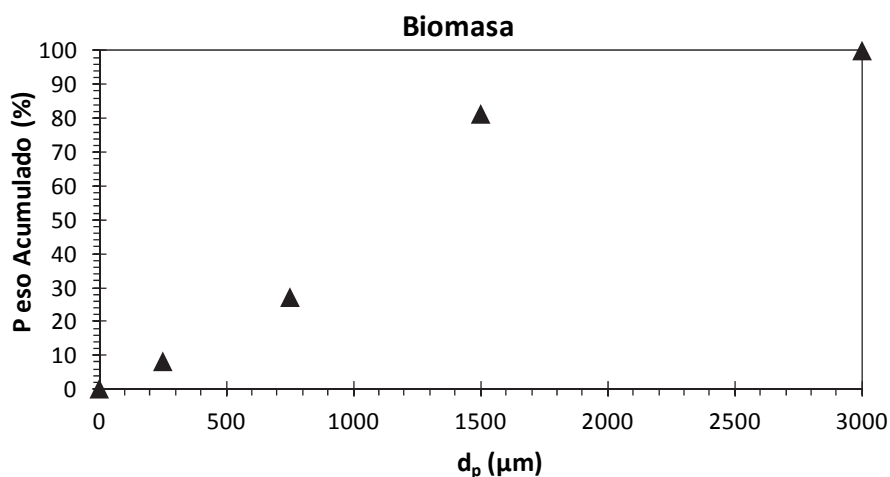


Figura A2. 4. Distribución de tamaño de la biomasa.

En la Tabla A2.2 se expone la composición de los dos tipos de caliza con los que se ha experimentado. En los primeros experimentos el lecho estuvo formado por caliza de Belchite. Su diámetro medio estaba cerca de las 700 μm . Su densidad de partícula era de 2400 kg/m^3 y su densidad aparente de 1450 kg/m^3 . Se encontraba dentro del grupo B según la clasificación de Geldart. Posteriormente, ambas calizas se utilizaron como aditivo sorbente y no como parte del lecho, con un diámetro medio inferior. La distribución de tamaño de las calizas de Belchite y León aparece en las Figuras A2.5 y A2.6.

Tabla A2. 2. Composición de las calizas.

Caliza	Belchite	León
CaCO_3 (%)	$\geq 99,0$	99,6
MgCO_3 (%)	$< 0,3$	$< 0,1$
Fe_2O_3 (%)	$< 0,02$	0,11
Sulfatos (%)	0,001	0,05

En la mayoría de las pruebas el lecho era de arena. Su distribución se muestra a continuación en la Figura A2.7. Su diámetro medio estaba cerca de las 550 μm . Su densidad de partícula era de 2700 kg/m^3 y su densidad aparente de 1650 kg/m^3 . Se encuentra también dentro del grupo B según la clasificación de Geldart.

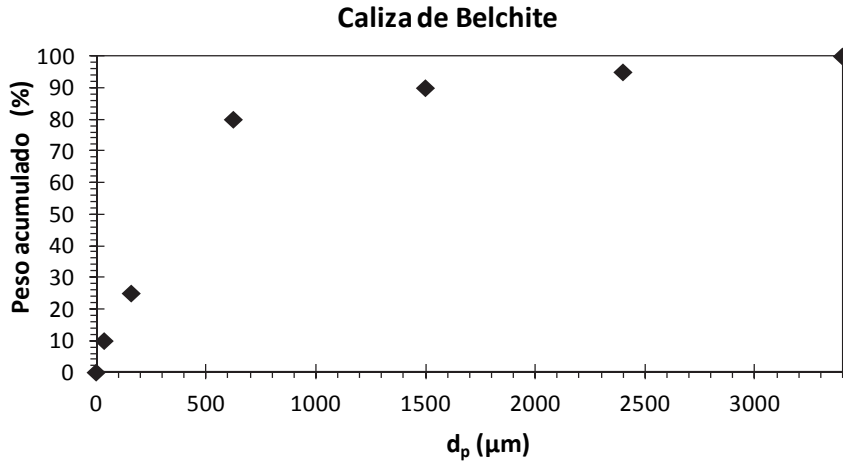


Figura A2. 5. Distribución de tamaño de la caliza de Belchite.

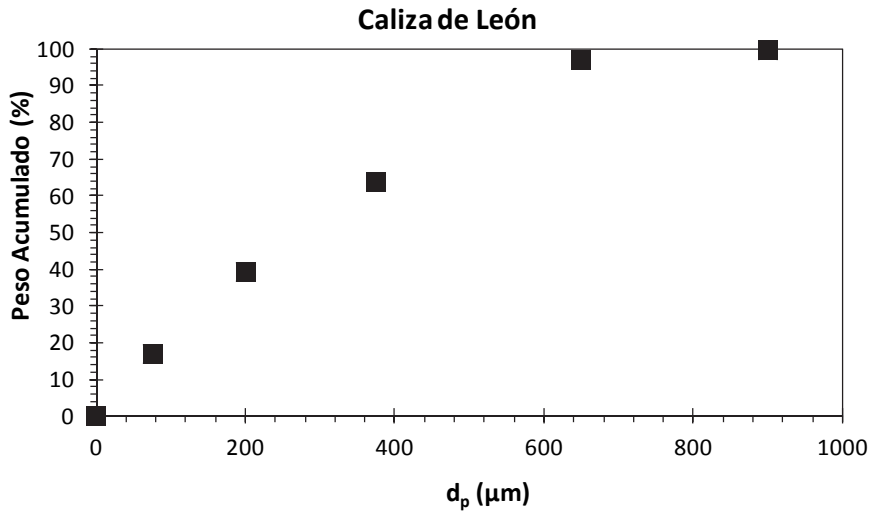


Figura A2. 6. Distribución de tamaño de caliza de León.

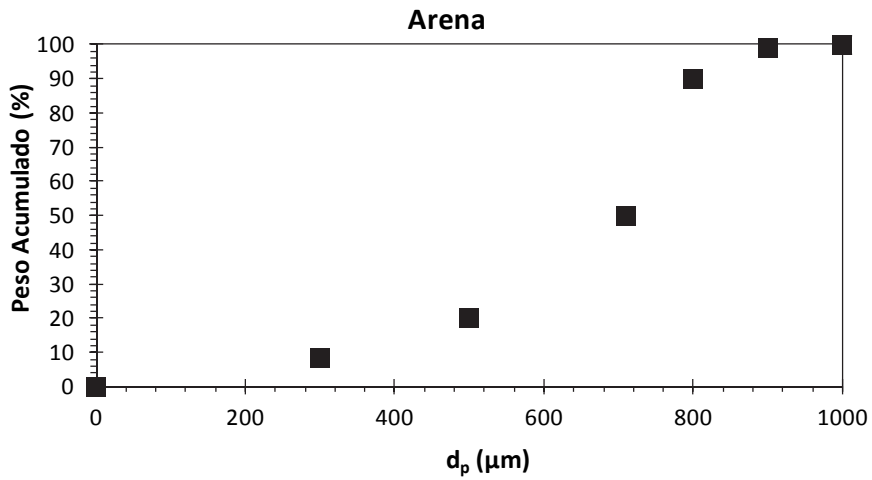


Figura A2. 7. Distribución de tamaño de la arena.

A2.3 PRUEBAS REALIZADAS

Las pruebas se pueden dividir en pruebas llevadas a cabo en **frío** y pruebas con combustión. Las primeras se muestran en la Tabla A2.3 y su objetivo fue caracterizar la fluidodinámica y validar el modelo en frío. Respecto a las pruebas con combustión, se utilizó en su comienzo **antracita** de León, un carbón de alto rango con una alta temperatura de ignición, Tabla A2.4. En las primeras pruebas con combustión el lecho estuvo formando por caliza para evitar las condensaciones ácidas en el circuito de salida de los gases. Una vez caracterizadas las temperaturas en el circuito, el lecho de caliza fue sustituido por arena. En estos momentos se probaron dos distintos ratios de Ca:S para las dos calizas mencionadas. En esta fase de pruebas se incluyó la oxicomcombustión alimentando **antracita con biomasa** forestal, caracterizada por su alto contenido en volátiles, lo que facilita su combustión. Posteriormente, se utilizó carbón **bituminoso**, que permitió operar la planta bajo un amplio rango de condiciones, Tabla A2.5, y **lignito** de Teruel, un combustible de baja calidad debido a su alto contenido de azufre, Tabla A2.6. Éste permitió realizar un estudio de la desulfuración en el lecho gracias a la acción de la caliza alimentada. Por último, se muestran unas pocas pruebas con **recirculación**, Tabla A2.7.

Tabla A2. 3. Pruebas en frío.

Prueba #	O ₂ /CO ₂ (% v.)	Altura inicial (m)	Tipo de lecho	Temperatura (°C)	Densidad del gas (kg/m ³)
1	Aire	0,40	Metacrilato	7,5	1,249
2	Aire	0,40	Acero AISI 310	13	1,225
3	Aire	0,40	Acero AISI 310	21	1,191
4	Aire	0,28	Acero AISI 310	17	1,208
5	Aire	0,28	Metacrilato	7,5	1,249
6	41/59	0,40	Acero AISI 310	11	1,579
7	40/60	0,40	Metacrilato	7,5	1,697
8	40/60	0,28	Metacrilato	7,5	1,697
9	36/64	0,40	Metacrilato	11	1,691
10	30/70	0,40	Acero AISI 310	9,5	1,530
11	27/73	0,28	Acero AISI 310	20	1,689
12	19/81	0,40	Acero AISI 310	17	1,747
13	17/83	0,40	Acero AISI 310	13	1,782
14	10/90	0,40	Metacrilato	11	1,856
15	3/97	0,28	Acero AISI 310	18	1,821

Nota: En las siguientes tablas, la columna de la Figura hace referencia a la primera figura en la que aparecen representados datos de esa prueba en la tesis, sin embargo, eso no excluye a la prueba para ser utilizada posteriormente en gráficas en las cumpla las especificaciones.

Tabla A2. 4. Datos experimentales de las pruebas con antracita y caliza de Belchite y CIUDEN.

∞=lecho formado por caliza. *: Antracita y biomasa (73/27 % en peso)

Figura	Prueba	Aire O ₂ /CO ₂	Sec. (%)	u (m/s)	H (m)	Ca:S	Potencia (kW)	NO _x (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	T ^a media (°C)	Infiltración (%)
16	aire	0	0,8	0,3	∞ (B)	43	522	16	890	7,7	7,4	818	-	
2.20	32/68	0	0,6	0,3	∞ (B)	72	278	88	580	9	0	775	3	
18	43/57	10	0,87	0,48	∞ (B)	51	369	71	259	15	0	826	14	
19	aire	0	1	0,4	∞ (B)	73	78	21	3634	4	0	846	-	
2.21	40/60	0	0,89	0,37	∞ (B)	34	404	79	1701	6	0	810	14	
21	aire	0	1	0,49	∞ (B)	73	236	17,9	762	5,8	0	802	-	
2.22	45/55	0	1,1	0,59	∞ (B)	64	68	68	436	0	0	804	16	
23	aire	0	0,65	0,6	∞ (B)	31	359	13,9	230	9,3	0	825	-	
24	aire	0	1,1	0,28	∞ (B)	31	298	15,5	812	7,6	0	890	-	
25	aire	0	1,6	0,39	∞ (B)	31	168	20	1791	5,5	0	825	-	
2.23	aire	0	1,4	0,42	∞ (B)	51	200	14,4	1700	4,8	0	850	-	
27	27/73	0	1,4	0,46	∞ (B)	51	580	18	992	5,3	0	783	-	
28	30/70	0	1,1	0,5	∞ (B)	92	508	75	598	7,9	0	850	19	
29	31/69	0	0,81	0,32	∞ (B)	91	846	90	3069	4,2	0	890	5	

Desarrollo de un modelo semiempírico para LFBs en condiciones de oxicomustión

30	32/68	0	0,5	0,46	∞ (B)	47	121	82	-	2,8	30	888	15
31	34/66	0	0,65	0,31	∞ (B)	31	375	80	2026	8,99	86	800	11
32	34/66	0	0,8	0,5	∞ (B)	50	521	84	1700	5,3	15	850	10
33	35/65	0	1,2	0,5	∞ (B)	67	520	82	388	15	0	850	3
34	45/55	0	0,91	0,49	∞ (B)	57	337	70	347	14	0	897	16
35	Aire	0	0,87	0,32	4 (C)	31	224	18	220	5	198	842	-
36	30/70	0	0,97	0,33	4 (C)	66	344	83	163	7	149	878	19
37	31/69	10	0,86	0,34	4 (C)	66	352	88	220	6	396	881	11
38	32/68	20	0,81	0,38	4 (C)	66	365	90	209	7	557	879	11
A2.8	aire	0	1,3	0,27	4 (C)	31	182	12	376	5	798	834	-
A2.10	aire	10	1,4	0,28	4 (C)	31	189	14	1197	4	1213	894	-
41	aire	20	1,3	0,27	4 (C)	31	167	12	271	6	809	850	-
42	50/50	0	1	0,38	4 (C)	76	146	67	307	17	161	917	15
43	50/50	10	0,91	0,4	4 (C)	74	476	71	247	14	230	928	15
44	50/50	20	0,74	0,34	4 (C)	80	479	70	305	13	234	937	16
45	55/45	20	0,75	0,54	4 (C)	94	265	71	411	13	1504	888	16
46*	aire	0	0,96	0,39	∞	43	450	17	400	7	0	825	-
47*	34/66	0	0,75	0,41	∞	63	590	92	2900	7	0	905	16
48*	aire	0	1,6	0,37	∞	34	360	15	500	8,9	0	811	-
49*	45/55	0	0,60	0,52	∞	70	107	83,7	5000	1,9	31,2	899	14

Tabla A2. 5. Datos experimentales de las pruebas con carbón bituminoso y caliza de Belchite.

Figura	Prueba	Aire Sec.	u	H	Ca:S	Potencia (kW)	NO _x (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	T ^a media (°C)	Infiltración (%)
		O ₂ /CO ₂ (%)	(m/s)	(m)			(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(°C)	(%)
	50	aire	1,3	0,28	2,5	42	250	13	1300	7	120	865	-
4.5	51	35/65	0,9	0,31	2,5	63	550	87	900	8	115	880	3
	52	40/60	0,83	0,35	2,5	62	557	82	758	9	152	862	4
A2.9	53	aire	1,2	0,25	2,5	42	144	11	1647	8,6	0	885	-
	54	55/45	0,93	0,35	∞	62	621	62	1136	3	8	865	22
A2.10	55	aire	0,81	0,45	∞	42	566	18	3744	5,2	0	828	-
	56	30/70	1,6	0,43	∞	83	549	92	1262	5,1	0	845	3,5

Tabla A2. 6. Datos experimentales de las pruebas con lignito y caliza de Belchite.

Figura	Prueba	Aire		u (m/s)	H (m)	Ca:S		Potencia (kW)	NO _x (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	T ^a media (°C)	Infiltración (%)
		CO ₂ /O ₂ (%)	Sec. (%)												
57	aire	10	aire	0,86	0,3	2,5	30	174	11	769	8	414	801	-	
4.5	58	25/75	10	0,9	0,33	4	32	203	75	314	9	1802	826	15	
59	40/60	10	aire	0,84	0,42	4	31	190	75	330	10	1181	887	14	
A2.9	60	32/68	0	0,8	0,6	2,5	45	300	80	601	18	1014	856	15	
A2.10	61	aire	0	0,8	0,2	2,5	35	158	11	197	8	898	854	-	
62	aire	20	aire	0,65	0,22	2,5	30	111	11	312	9	858	885	-	
63	25/75	0	aire	0,86	0,29	4	31	237	75	242	10	1056	841	14	
A2.11	64	25/75	20	0,7	0,4	4	31	177	75	488	10	1626	835	15	
65	40/60	0	aire	0,87	0,6	4	35	261	71	104	14	637	882	15	
66	40/60	20	aire	0,7	0,5	4	30	162	73	641	12	1103	885	14	

Tabla A2. 7. Datos experimentales de las pruebas con recirculación y caliza de Belchite.

Figura	Prueba	Aire		FGR	u (m/s)	H (m)	Ca:S	Potencia (kW)	NOx (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	T (°C)	Infiltración (%)
		O ₂ /CO ₂	Combust.												
4.8	67	45/FGR	Antracita	41	1,1	0,59	2,5	64	258	56	630	14	1440	843	29
	68	28/FGR	Antracita	50	1,4	0,32	∞	80	534	57	2300	9,8	7,6	860	40
A2.10	69	30/FGR	Bituminoso	54	1,2	0,32	2,5	43	100	66,3	3917	6,3	0	803	28
	70	32/FGR	Lignito	50	0,8	0,52	4	60	213	30	949	15	1231	823	55

A2.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección se van comentar brevemente los resultados experimentales de las pruebas de las Tablas A2.4-2.8 que han permitido caracterizar el comportamiento de distintos combustibles en oxicomcombustión en un lecho fluido con especial atención en la temperatura, el CO emitido y la eficiencia de combustión.

A2.4.1 Temperatura

La temperatura media del lecho resultante depende de varios factores de operación, principalmente de la concentración de O_2 a la entrada y del combustible alimentado, es decir, de la potencia térmica. Con potencias altas o concentraciones de O_2 elevadas junto con el hecho de que la cantidad de gases que circula por la instalación disminuye, se promueven temperaturas elevadas y, en algunas ocasiones, la refrigeración del lecho puede ser necesaria.

En la siguiente Figura A2.8 se muestran los resultados de perfiles de temperatura para la antracita con aire y distintas concentraciones de oxígeno en la corriente del comburente, para potencias comprendidas entre 30 kW_t y 90 kW_t . Observando esta Figura A2.8, casi todos los perfiles revelan un incremento de temperatura en la zona localizada por encima del punto de alimentación, es decir, en el segundo termopar a 0,2 m, donde se han liberado los volátiles del combustible y se han encontrado con una corriente rica en oxígeno. Este incremento es característico tanto en aire como en mezclas O_2/CO_2 . Otra zona con particular interés es la “*splash zone*”, donde las burbujas del lecho explotan, tiene lugar una gran turbulencia y hay un gran contacto entre el oxígeno y el combustible provocando la rápida combustión de las partículas y los gases que llegan a esa zona. Viendo las alturas del lecho en las tablas de este Anexo 2.3 de las pruebas, se confirma que, en la mayoría de los casos, la “*splash zone*” está cercana a una altura de 0,4 m, que es donde tiene lugar otro aumento de la temperatura como se ve en la Figura A2.8.

No obstante, si se comparan los perfiles resultantes con aire y con O_2/CO_2 se puede observar como la menor difusión del O_2 en CO_2 , retrasa la combustión y atenúa la caída de temperaturas por encima de la “*splash zone*”, además de tener una mayor potencia en estos casos. Conforme aumenta el porcentaje O_2 en la entrada, incluso hay una inversión en la curvatura de la temperatura (líneas punteadas). La influencia del secundario se observa justo en el último termopar, a 0,8 m, para los casos en los que la desviación es del 20 %, repuntando de nuevo las temperaturas en este punto conforme el caudal desviado a esta altura aumenta.

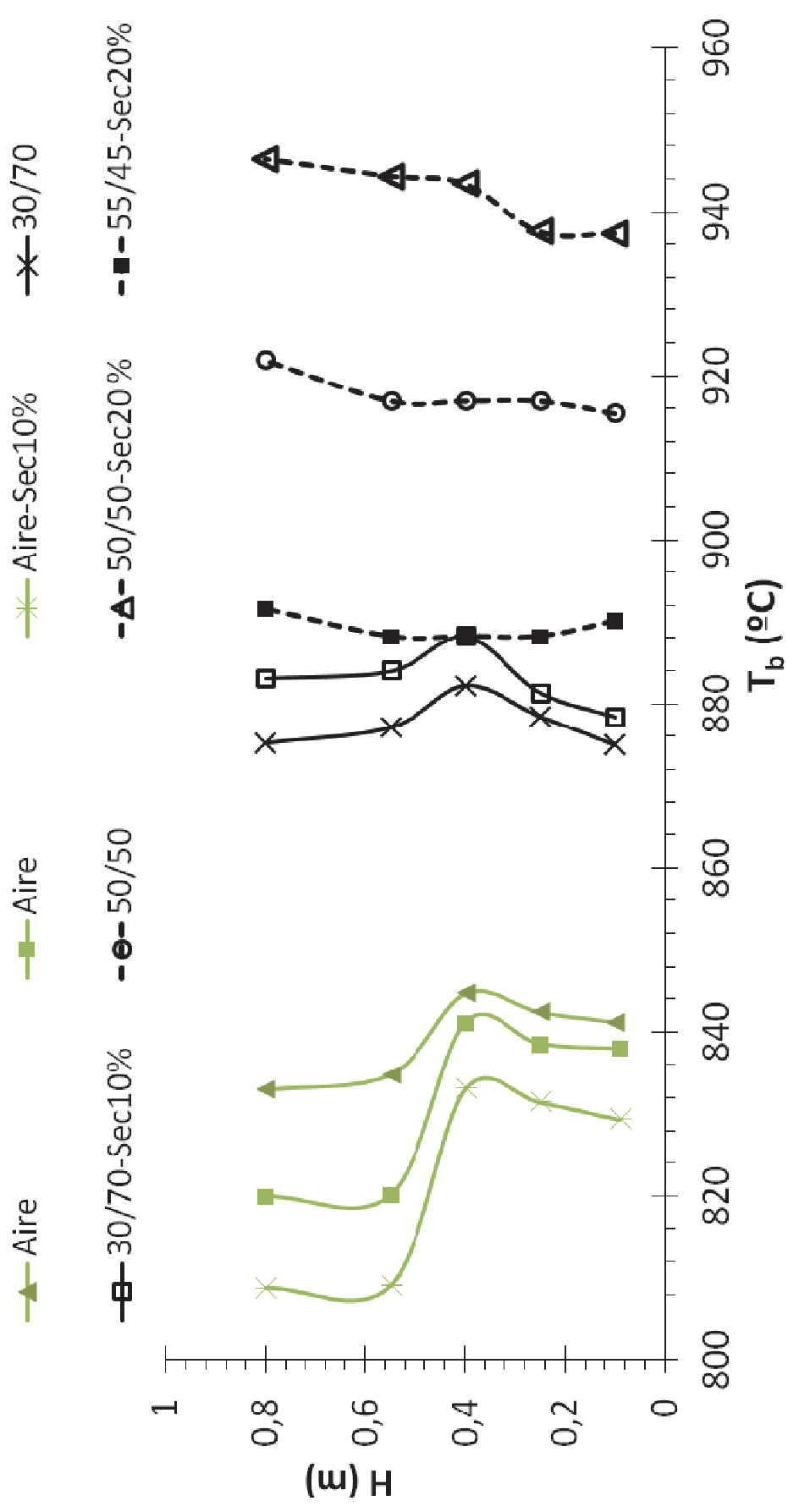


Figura A2. 8. Perfiles de temperatura del lecho de la combustión de antracita con aire, mezclas O_2/CO_2 y de diferentes porcentajes de gas secundario.

En la Figura A2.9 se muestran los perfiles para el lignito y el carbón bituminoso con respuesta similar a los perfiles de la Figura A2.8 ante cambios de atmósferas de aire a mezclas de O_2/CO_2 . En el caso de la combustión de lignito con aire, el perfil de temperaturas es más uniforme que para la antracita o el carbón bituminoso, debido a que una mayor cantidad de volátiles alcanzará la zona libre del lecho y a su vez, ambos combustibles presentan una mayor uniformidad en oxidación.

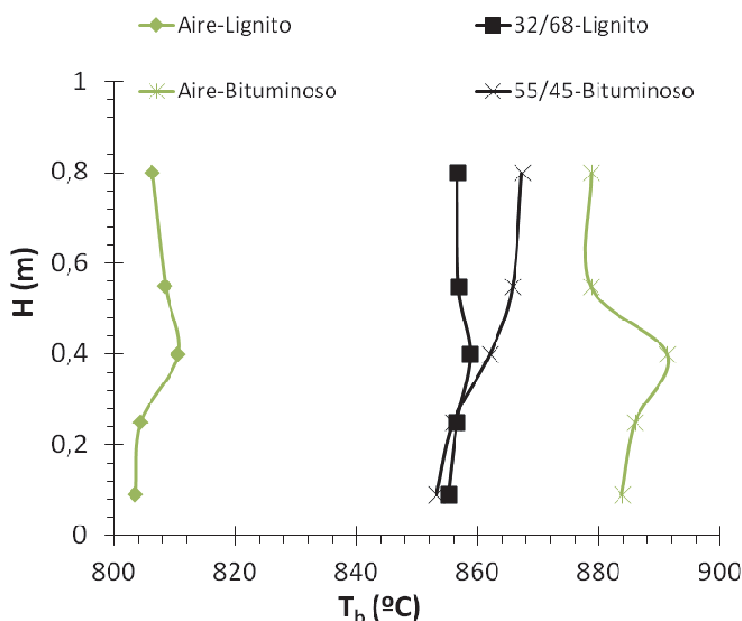


Figura A2. 9. Perfiles de temperatura del lecho de la combustión del carbón bituminoso y lignito con aire y mezclas de O_2/CO_2 .

A2.4.2 Emisiones de CO

La formación de CO se ve afectada por múltiples factores como la temperatura de operación, el tamaño de las partículas, la cantidad de volátiles del combustible, la velocidad de fluidización. No es sencilla su predicción en condiciones convencionales de aire y en el caso de la oxidación hay que añadir que la menor difusividad del O_2 en CO_2 y las reacciones de gasificación que se promueven con elevadas concentraciones de CO_2 y H_2O potencian su formación, frente a las mayores concentraciones de O_2 que tiene el efecto contrario, hechos que dificultan todavía más la predicción de su valor.

Además, en el caso particular de este lecho, existe un promotor añadido para su formación que es la baja temperatura del “freeboard”.

Para poder comparar la formación de CO en diferentes condiciones y para distintos combustibles se usa el ratio propuesto por Czakiert et al. [48]. En primer lugar, en la Figura A2.10 se compara el CO emitido para condiciones de combustión con aire, mezclas de O₂ y CO₂ procedente de las botellas y con gases recirculación. El resultado para todos los combustibles es que el CO es mayor para la fluidización con aire, excepto cuando se recirculan los gases de escape, momento en el que se ha detectado que la presencia de H₂O favorece las reacciones de gasificación y por tanto vuelve a aumentar su presencia a la salida.

En las siguientes gráficas se puede observar también el efecto de la temperatura del lecho (cuadrados rojos) y la del “freeboard” (triángulos verdes), dado que es un parámetro que no se puede obviar. Los dos puntos con mayor cantidad de CO formado a la salida de las pruebas presentadas en las Figura A2.10a y A2.10b se corresponden con las temperaturas de “freeboard” más bajas.

La influencia del gas secundario es muy positiva para todos los combustibles. Un claro ejemplo aparece en la siguiente Figuras A2.11a y A2.11b. El gas secundario varía entre un 0 y un 20 %. En la Figura A2.11b, en los tres primeros casos presentados, el porcentaje de O₂ a la entrada es del 30 % y se verifica que aumentado el gas secundario disminuye el CO. Sin embargo, cuando el oxígeno representa la mitad del gas de fluidización, con un 10 % de gas secundario disminuye el CO, no así con un 20 %, porque la velocidad de fluidización resulta demasiado baja para tener un buen contacto entre los sólidos y gases. La misma tendencia se puede apreciar en la Figura A2.11c y A2.11d para el lignito.

Respecto a la influencia de las mezclas de O₂/CO₂, para mayores concentraciones de CO₂, el ratio de conversión a CO es mayor, ver Figuras A2.11b y A2.11d. Si se compara con aire se puede observar que, con una relación de O₂/CO₂ cercana a las concentraciones de O₂/N₂ del aire, la oxicomcombustión presenta mayores emisiones de CO que con aire, tendencia que se invierte cuando en oxicomcombustión se opera con elevadas concentraciones de oxígeno, ya que mayores concentraciones de O₂ favorecen que las partículas alcancen una mayor temperatura y, por lo tanto, se ve potenciada la conversión de C→CO₂. Además, una mayor concentración de O₂ en la entrada, supone una mayor potencia en esta planta piloto y, por tanto, una mayor temperatura media resultante en el lecho.

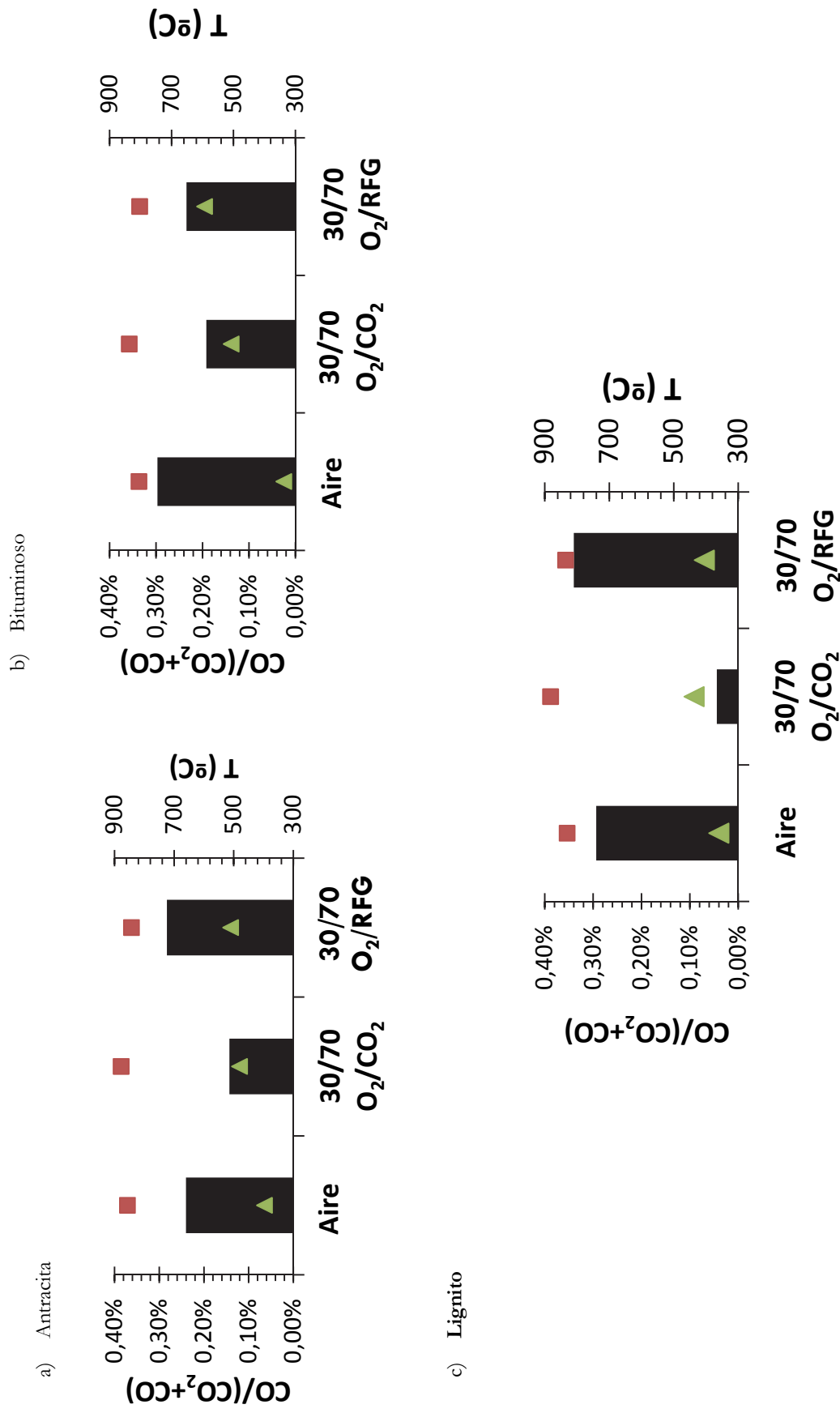
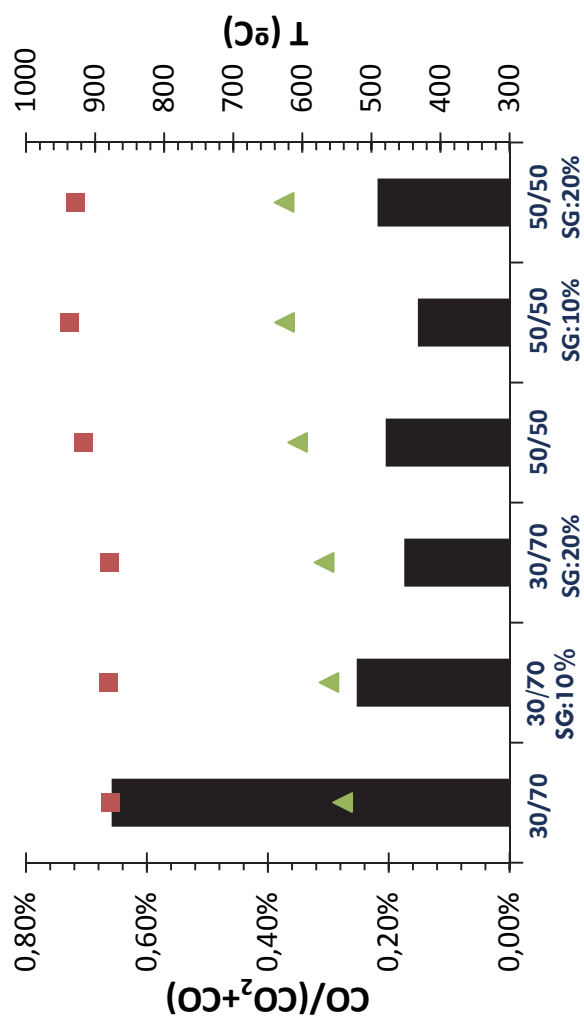
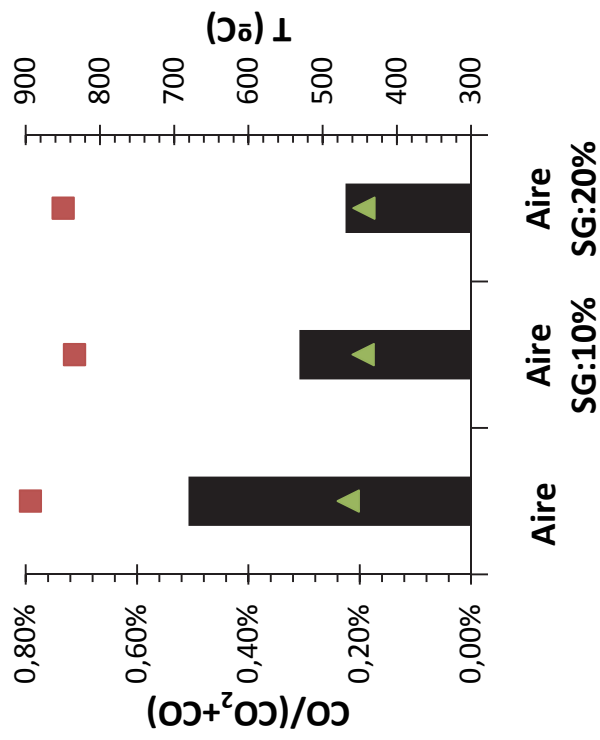


Figura A2. 10. Ratio de conversión del carbono alimentado a CO para diferentes gases de fluidización: a) antracita, b) bituminoso, c) lignito.

e) Antracita O₂/CO₂



d) Antracita – Aire



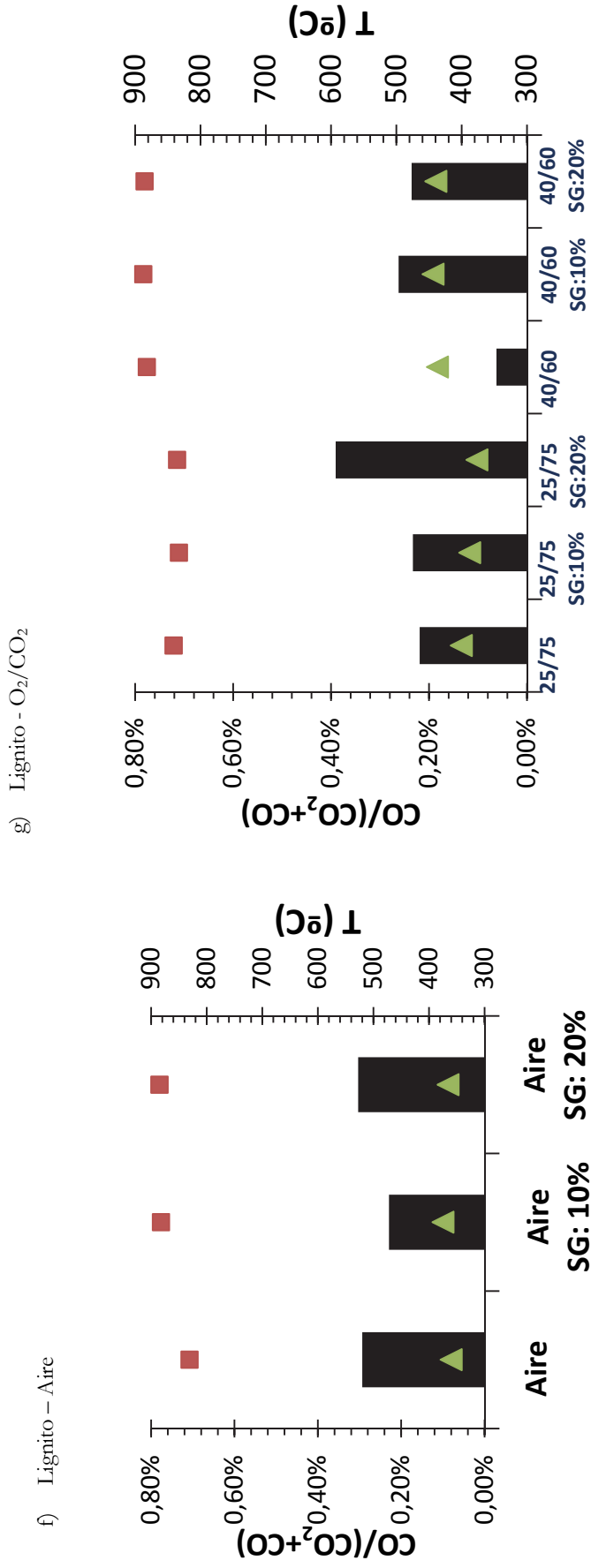


Figura A2. 11. Ratio de conversión del carbono alimentado a CO para diferentes gases de fluidización y gas secundario: a) antracita-aire, b) antracita-O₂/CO₂, c) lignito-aire, d) lignito-O₂/CO₂.

Por último, diversos autores [69, 132] estudian la influencia de la velocidad de fluidización para analizar la formación de CO: con mayores velocidades, mayor formación de CO se obtiene, debido al menor tiempo de residencia. En la Figura A2.12 se puede apreciar esta influencia. En esta planta, las velocidades altas se corresponden con las pruebas de aire. Existe un compromiso entre una mayor velocidad que favorece el contacto entre el gas y el sólido, pero puede reducir el tiempo de residencia más de lo conveniente. Se puede observar como a bajas velocidades la cantidad de CO formada vuelve a aumentar, especialmente para los combustibles con mayor cantidad de volátiles como el lignito o la biomasa. Cada combustible tiene su velocidad óptima generalmente cercana a la 0,9 m/s para los diámetros de partícula utilizados en este trabajo experimental.

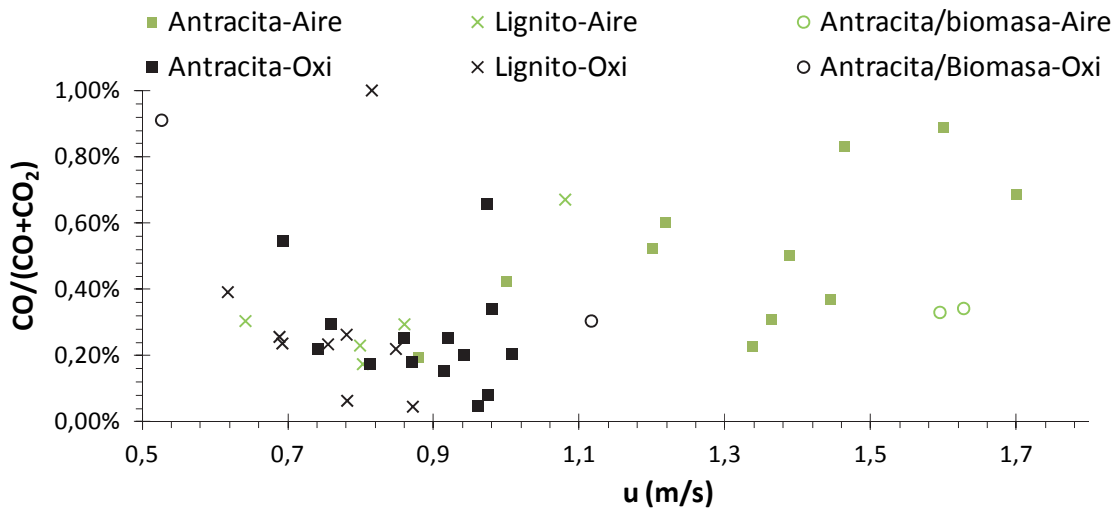


Figura A2. 12. Ratio de conversión de carbono a monóxido de carbono para distintas velocidades de fluidización.

A2.4.3 Eficiencia de la combustión

La concentración de oxígeno en la corriente de entrada, el exceso de oxígeno y la velocidad de fluidización son parámetros que han cambiado a lo largo de la experimentación e influyen en la eficiencia de combustión. La cantidad de elutriado y sus inquemados son lo que verdaderamente determina cual va a ser esta eficiencia de la combustión. Para su cálculo, se mide la cantidad de carbono inquemado de las cenizas arrastradas hasta el ciclón y la cámara de sedimentación.

En todas las pruebas se realizó una evaluación de los sólidos arrastrados con el fin de evaluar la eficiencia del lecho. Estas partículas inquemadas se recogen en la cámara de sedimentación y el ciclón. El correspondiente análisis se lleva a cabo en un horno

mufla según la norma ASME D3174 correspondiente para carbón y coque, cada muestra por duplicado. De esta manera, se obtiene la cantidad de carbono inquemado en los sólidos elutriados. Durante los experimentos iniciales, la metodología que se sigue es la evaluación de los inquemados promedios obtenidos durante una prueba, que representan tanto los sólidos arrastrados durante el precalentamiento, la combustión con aire y con las mezclas de O_2/CO_2 . Posteriormente, se instalan unos toma-muestras que permiten evaluar la cantidad de arrastrados y los inquemados en un momento determinado de operación, lo que ayuda a determinar de una manera más exacta la eficiencia de combustión instantánea.

La distribución de las partículas que precipitan en la caja de sedimentación tiene un diámetro medio entre $100\ \mu m$ y $200\ \mu m$, donde se encuentra la mayoría del carbono inquemado; e inferior a $45\ \mu m$ en el ciclón, en su mayor parte cenizas. No se detectan cambios significativos en la distribución de partículas para distintas atmósferas, aunque si se desplaza el diámetro medio medido en función de la velocidad de operación.

Los valores para la eficiencia obtenidos están comprendidos entre el 84 % y el 98 %. Como es de esperar, las eficiencias instantáneas alcanzan mayores valores que las globales y, en la Figura A2.13 se representan las mismas para la antracita y el lignito. Los resultados muestran una mejora de la combustión aumentando la temperatura o la concentración de O_2 a la entrada, lo que en realidad, implica también un incremento de la temperatura tanto en la partícula que se está quemando, como en el lecho, debido a que la potencia es mayor al operar con más O_2 a la entrada.

Observando la Figura A2.13, se detecta que la temperatura mejora la combustión siendo los valores del lignito los más elevados. Esta gráfica se asemeja enormemente en su tendencia y su forma a la de Oka [132]. También se descubrió como con una menor temperatura, el lignito alcanza eficiencias similares a los experimentos de antracita que tienen lugar a más de 50 grados, gracias a la naturaleza reactiva de este combustible. En el caso de la Figura A2.13b, donde se analiza la concentración de O_2 , ambos combustibles mejoran con las mezclas de O_2 que contienen más de un 30 % frente al aire con un 21 %, confirmando la mayor eficiencia para las mezclas de oxidación con alto porcentaje de O_2 en la corriente del comburente. Por último, en la Figura A2.13c, se plantea la influencia de la velocidad de fluidización, obteniendo los mejores valores alrededor de 1 m/s y disminuyendo la eficiencia conforme aumenta esta velocidad, ya que se incrementa la probabilidad de que las pequeñas partículas de "char" sean arrastradas fuera del reactor sin completar la combustión. La influencia de este factor viene también marcada por la reactividad del combustible o por la probabilidad de que las partículas se fragmenten. Así, se puede

observar una bajada más pronunciada para el caso del lignito que para la antracita, que tiene una menor probabilidad de fragmentarse (en el Capítulo 3 se aborda esta última cuestión).

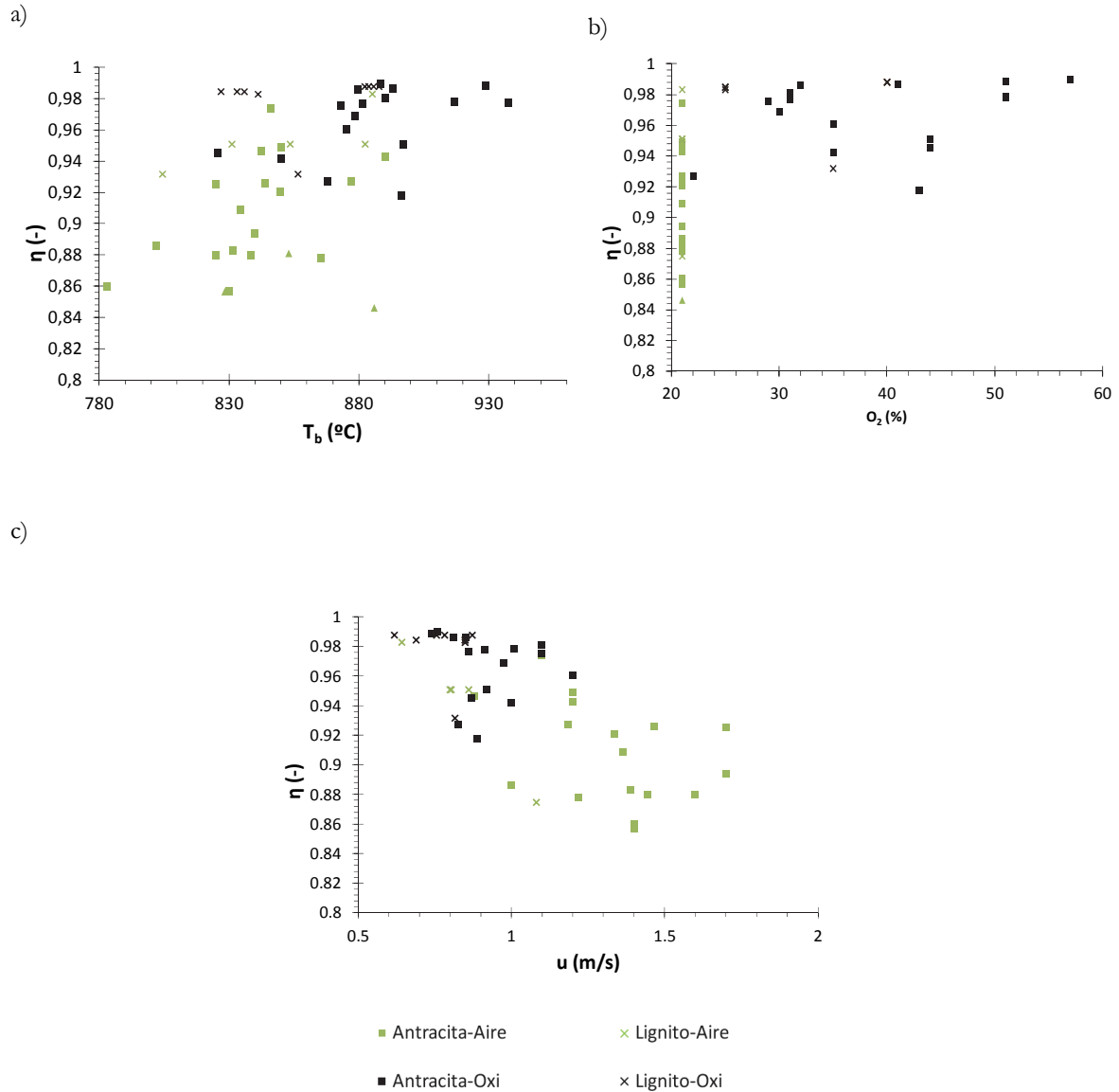


Figura A2. 13. Eficiencia de la combustión vs temperatura media del lecho (a), concentración de O_2 a la entrada (b) y velocidad de fluidización (c).

ANEXO 3. Experimentación en la termobalanza

ANEXO 3. EXPERIMENTACIÓN EN LA TERMOBALANZA	277
A3.1 INTRODUCCIÓN	281
A3.2 DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES	281
A3.3 RANGOS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	282
A3.4 RESULTADOS	282
A3.4.1. Devolatilización.....	283
A3.4.2. Conversión del “char”	284

A3.1 INTRODUCCIÓN

El trabajo experimental presentado en el Capítulo 3 se realizó en la Universidad de Chalmers, Göteborg. El departamento de energía de esta universidad tiene un horno termogravimétrico provisto de una balanza de alta precisión, que permite medir la pérdida de peso de partículas de combustible bajo unas condiciones controladas.

El objetivo del estudio fue caracterizar la devolatilización y la oxidación del “*char*” de algunos combustibles con los que se había experimentado en condiciones de oxicomustión en la planta piloto de CIRCE y tres adicionales proporcionados por la Universidad de Chalmers. Además, en esta instalación se validó el modelo desarrollado de la conversión de la partícula adaptándolo a las condiciones del horno.

A3.2 DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES

La termobalanza, donde tuvieron lugar los experimentos, ver Figura A3.1., era un horno cilíndrico calentado por resistencias eléctricas en forma de U localizadas alrededor del plato donde la muestra se depositaba. El horno también disponía de termopares colocados 360° alrededor del plato de muestra de tipo K y de mirillas para visualizar la partícula. El gas era regulado por unos caudalímetros, (El-Flow Bronkhorst High-Tech), que permitían operar con las mezclas de gases que se deseaba, en este caso O₂, N₂ y CO₂. El sistema de alimentación de las partículas se realizaba a través de un tubo a temperatura ambiente, por el cual la partícula caía hasta alcanzar un plato de muestra en el interior del horno, donde se comenzaba a medir su pérdida de peso. El plato de muestra estaba conectado a una balanza de alta precisión, Sartorius BP 211 D, cuya medida se registra con una frecuencia de 5 Hz. El horno estaba bien aislado y la temperatura de la partícula no se medía.

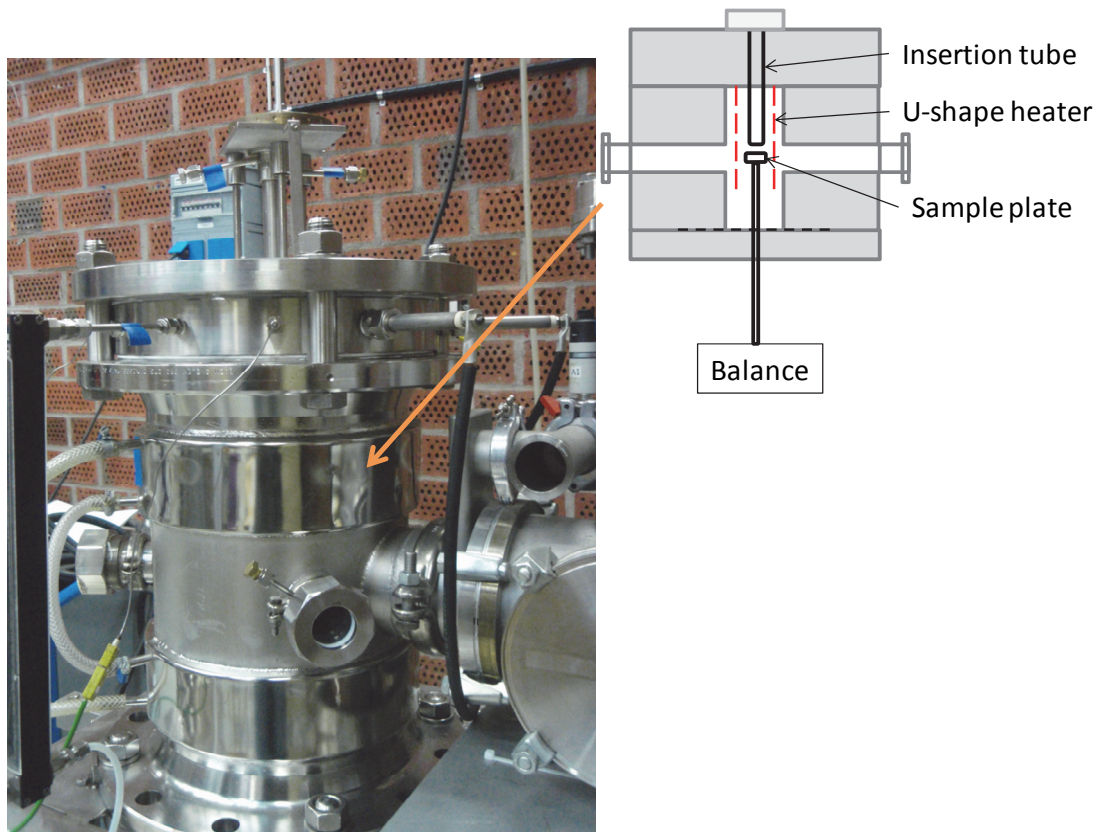


Figura A3. 1 Fotografía y esquema del horno termogravimétrico de la Universidad Tecnológica de Chalmers.

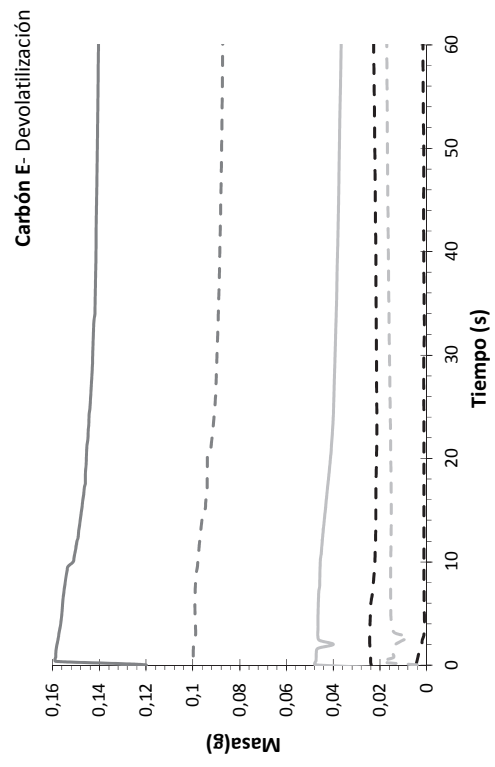
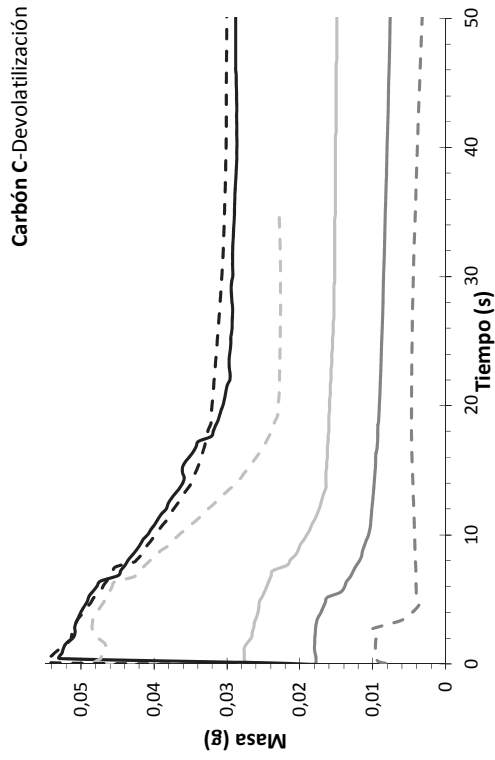
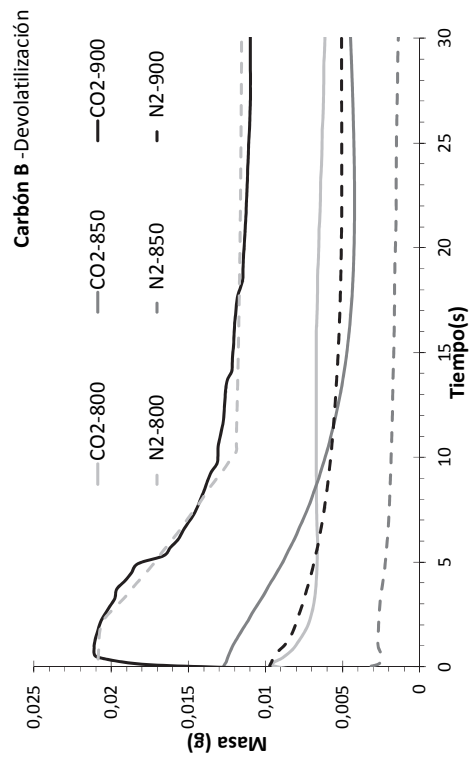
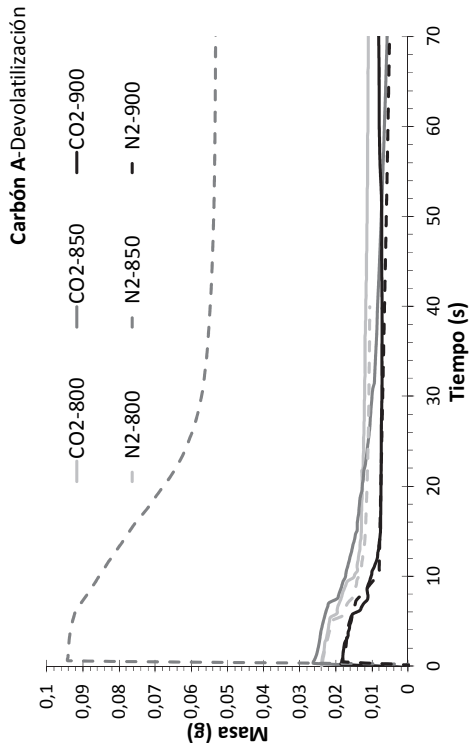
A3.3 RANGOS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Para los seis combustibles se hicieron experimentos de devolatilización en atmósferas CO_2 y N_2 , para tres temperaturas (800 °C/850 °C/900 °C) y dos diámetros de partícula en cada caso. Para el estudio de la conversión del “char”, se fijó la temperatura en 850 °C y se realizaron experimentos en atmósferas de 7,5-21-30-40-50 % de O_2 diluido con CO_2 o N_2 .

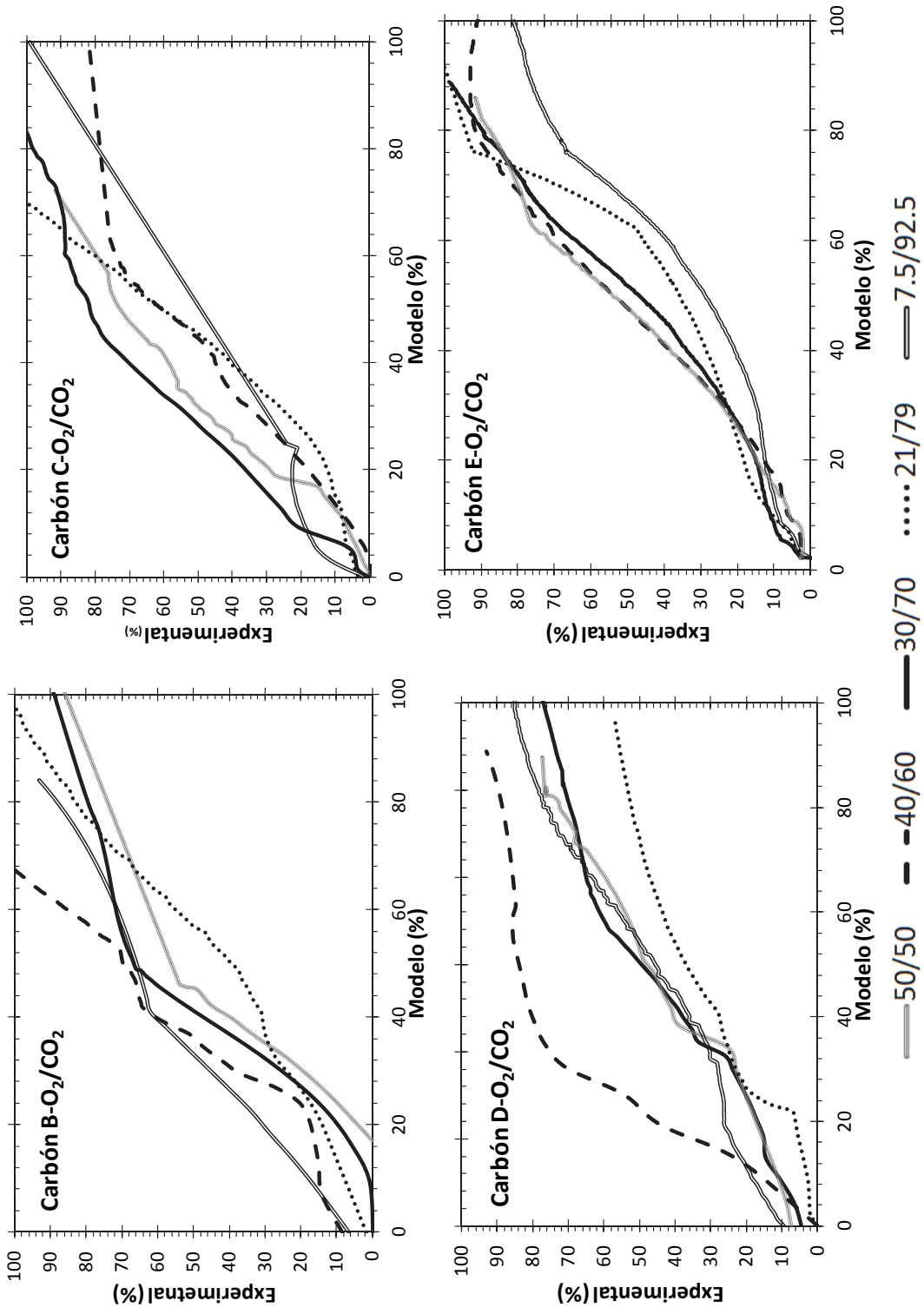
A3.4 RESULTADOS

Algunas curvas adicionales a las expuestas en el Capítulo 3 se muestran en esta sección. En primer lugar, se presentan los resultados de los experimentos de devolatilización realizados con atmósferas de N_2 y CO_2 , y a continuación, los correspondientes a la conversión del combustible en ambientes oxidantes.

A3.4.1 Devolatilización



A3.4.2 Conversión del “char”



ANEXO 4. Artículos

ANEXO 4. ARTÍCULOS.....	285
A4.1 INFLUENCE OF O ₂ /CO ₂ MIXTURES ON THE FLUID-DYNAMICS OF AN OXY-FIRED FLUIDIZED BED REACTOR.....	289
A4.2 CONVERSION OF LARGE COAL PARTICLES UNDER O ₂ /N ₂ AND O ₂ /CO ₂ ATMOSPHERES-EXPERIMENTS AND MODELING.....	301
A4.3 ON THE MODELING OF OXY-COAL COMBUSTION IN A FLUIDIZED BED	315

A4.1 INFLUENCE OF O₂/CO₂ MIXTURES ON THE FLUID-DYNAMICS OF AN OXY-FIRED FLUIDIZED BED REACTOR



Influence of O₂/CO₂ mixtures on the fluid-dynamics of an oxy-fired fluidized bed reactor

Isabel Guedea, Luis I. Díez, Javier Pallarés, Luis M. Romeo*

CIRCE, Research Center on Energy Resources and Consumptions, Mariano Esquillor, 15 – 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2011

Received in revised form 5 October 2011

Accepted 8 October 2011

Keywords:

Oxy-fuel

Fluidized bed

Fluid-dynamics

CO₂ capture

ABSTRACT

This paper addresses the mathematical development and the experimental validation of a semi-empirical model designed to characterize the fluid-dynamic response of a fluidized bed reactor under oxy-fuel operation. The objective is to survey the main differences between a conventional air operation and a novel O₂/CO₂ operation, as for the interactions of solid-phase and gas-phase. The model provides all the relevant variables describing the fluid-dynamics, and it is conceived to simulate the performance of a lab-scale facility. Data gathered from the cold- and hot-operation of a 90 kW_{th} oxy-fired fluidized bed are used for validation purposes. Bed porosity, minimum fluidization velocity and bubbles' size are detected to change under oxy-firing conditions. Once validated, the tool will be used to predict the performance under new fluidizing atmospheres and will be integrated within an entire model coupling fluid-dynamics, combustion and heat transfer phenomena.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, global warming is a worldwide concern that is being faced by governments, international institutions, companies and research centres. The increase of CO₂ concentration in the atmosphere is to be mitigated in upcoming years in order to avoid irreversible, extremely harmful effects. A significant fraction of those emissions comes from large power plants firing carbon-based, non-renewable fossil resources. One of the alternatives aiming at the achievement of an efficient CO₂ capture in the context of large-scale power plants is the so-called oxy-fuel technologies, where boilers are fed by oxygen, free of nitrogen, instead of air. In this way, an enriched CO₂ stream is produced as flue gases that can be adequately conveyed to a further disposal. In order to keep reasonable figures for temperature in the furnaces, a fraction of flue gases are recirculated to the combustion zone, then diluting the oxygen supplied.

On the other hand, fluidized bed boilers have found a wide range of applications in electricity generation, CHP, district heating and diverse industrial applications. Fluidized bed boilers have experienced a quick development and scale-up in recent years, due to their flexibility to efficiently burn a large variety of coals, but also coke, biomass, plastics and waste residues, maintaining low records for SO₂ and NO_x emissions. The integration of both concepts, oxy-fuel and fluidized bed combustion, is expected to lead to

an environmental friendly coal-based power generation, that along with low prices and fuels availability, turns it up as an attractive technology for a short-term CCS implementation.

Most of available literature about oxy-fuel power generation is focused on PF applications, covering aspects like heat transfer rates [1–4], flame stability [5,6] and emissions [1,7,8]. But oxy-combustion in FB boiler is far away from the conditions occurring in conventional pulverized fuel units [9]: lower temperature levels but largely homogenized, great solids mixing leading to enhanced heat transfer rates, but not so depending on thermal radiation, low NO_x emissions and maximum sulphur retention. Furthermore, the supplied O₂/CO₂ stream also serves as the fluidizing media, thus modification of oxygen percentage aiming at the improvement of efficiencies or size reductions can alter the fluid-dynamics in the reactor. Scarce papers are available dealing with research of oxy-fuel in FB units, being mainly focused on emissions. The works by Czakiert et al. [10,11] have studied the performance of a 100 kW_{th} CFB with increased inlet oxygen concentration, at different temperatures and fuel loads, reporting a decrease on fuel conversion and a limitation of NO_x emissions. A reduction of NO_x emissions has also been found out in the oxy-fired 300 kW_{th} CFB at Utah University [12]. Pikkarainen [13] has carried out some tests in a CFB combustor with a thermal input in the range of 30–100 kW_{th}, aiming at the NO_x and SO₂ characterization under different oxygen concentrations, bed temperatures and flue gas recirculation ratios. The research at the 100 kW_{th} oxy-fuel CFB at CETC-Ottawa is focused in the emissions characterization: CO, NO_x and, mainly, sulphur capture [14,15]. In these works, O₂ concentrations were around 30–45% and recycled ratios of 55–60%. They concluded

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762 570.

E-mail address: luismi@unizar.es (L.M. Romeo).

**A4.2 CONVERSION OF LARGE COAL PARTICLES UNDER O₂/N₂
AND O₂/CO₂ ATMOSPHERES-EXPERIMENTS AND MODELING**



Conversion of large coal particles under O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres—Experiments and modeling



Isabel Guedea^a, David Pallarès^b, Luis I. Díez^{a,*}, Filip Johnsson^b

^a CIRCE, Research Center of Energy Resources and Consumptions, University of Zaragoza, Mariano Esquillor 15, 50018 Zaragoza, Spain

^b Department of Energy and Environment, Energy Conversion, Chalmers University of Technology, SE 412 96 Göteborg, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2012

Received in revised form 22 February 2013

Accepted 23 February 2013

Available online 28 March 2013

Keywords:

Coal conversion

TGA

Combustion modeling

Oxy-coal

ABSTRACT

Conversion under O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres of coal particles of sizes typically used in fluidized bed combustion is studied by means of experiments and modeling. Experiments are conducted for six different fuels in a thermo-gravimetric oven, for different gas atmospheres and temperatures, providing empirical data on devolatilization and char conversion. A model is developed to predict coal conversion (drying, devolatilization, and char conversion), coupling mass and heat transfer and accounting for primary and secondary fragmentation. The validation of the model yields satisfactory agreement between experimental and modeled mass loss curves and conversion rates during devolatilization and char conversion. It is shown that O₂/CO₂ mixtures give slightly longer devolatilization times and a decrease of char reactivity compared to O₂/N₂ mixtures.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the increased use of coal worldwide, carbon capture and storage (CCS) technologies have been identified as key for reducing CO₂ emissions from large scale emission sources such as power plants and energy-intensive industries [1,2]. Oxy-fuel combustion is one of the main carbon capture technologies which yields a flue gas mainly consisting of CO₂ and water, from which the water can be condensed out to provide CO₂ ready for transport and storage. In oxy-fuel combustion, the fuel is burnt in a mixture of O₂ and recycled flue gas, i.e. the N₂ is replaced by CO₂ with the O₂ supplied from an air separation unit. Diluting the O₂ with flue gas aims at controlling and limiting the combustion temperature in the furnace (around 2/3 of the flue gas is typically recycled in pulverized coal combustion under oxy-fuel conditions to mimic air firing temperature conditions).

The first large pilot-scale pulverized coal oxy-fuel plant was commissioned in Germany by Vattenfall AB in 2008 [3]. This unit, as the major part of oxy-fuel research and development activities so far, concerns pulverized coal combustion (flame combustion). Yet, two oxy-fired circulating fluidized bed pilot plants have been commissioned recently: a 4 MW unit in Finland [4] and a 30 MW unit in Spain [5].

Mass and heat transfer in oxy-fuel combustion differs significantly from air firing. By studying the kinetics of fuel conversion in lab-scale facilities, models can be developed and utilized in the design of new utility boilers. So far, there are limited data in the open literature from experiences in oxy-fuel fired fluidized beds [5–9], with focus

on combustion efficiency and pollutant emissions. The combination of oxy-fuel combustion and fluidized-bed technologies offers potential advantages, such as fuel flexibility, in-situ SO₂ capture, low NO_x emissions, and the potential of high O₂ inlet concentrations and, consequently, more compact furnace designs. Provided that the temperature in oxy-fuel fluidized bed boilers can be kept in the range between 850 and 900 °C to avoid agglomeration, O₂ concentration can be increased considerably beyond 21%.

Devolatilization is an endothermic process whose rate influences the progress of combustion in the furnace [10]. The dynamic release rate of volatile matter from a fuel is governed by the heat transfer to and within the fuel particle, which determines the temperature field inside the particle and thereby the devolatilization kinetics. There are several models describing devolatilization at different complexity levels: kinetic models representing the process by one or more independent first-order reactions [11], models assuming that the kinetic constants of the reactions differ in the activation energy and that the number of reactions is high enough to calculate the activation energy as a continuous distribution function [12] and, the most complex, structural models studying the formation and composition of tar and char at a detailed scale [13]. One first-order reaction is implemented in our study to model the devolatilization process.

Char conversion can be modeled by so-called global and intrinsic models. The first type (also called Baum and Street models) relates char conversion to the properties of the particle surface and thus makes use of apparent kinetic constant and activation energy [14,15], which include char conversion occurring within the particle. This simplification is not used in the intrinsic models like that adopted in the present work, which describe char conversion accounting for the oxygen concentration profile inside the particle and the active

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762 564; fax: +34 976 732 078.
E-mail address: luisig@unizar.es (L.I. Díez).

A4.3 ON THE MODELING OF OXY-COAL COMBUSTION IN A FLUIDIZED BED



On the modeling of oxy-coal combustion in a fluidized bed



Isabel Guedea, Luis I. Díez, Javier Pallarés, Luis M. Romeo*

Center of Research of Energy Resources and Consumptions, University of Zaragoza, Mariano Esquillor 15, 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- A model has been developed to predict oxy-coal combustion in fluidized beds.
- Model comprises fluid-dynamics, coal combustion, sulfur capture and heat transfer.
- Validation is accomplished for three coals, under a variety of operating conditions.
- Pressure, temperature and emissions patterns are simulated.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 December 2012
Received in revised form 26 March 2013
Accepted 25 April 2013
Available online 30 April 2013

Keywords:

Combustion modeling
Oxy-fuel
Fluidized bed
Coal

ABSTRACT

This paper addresses the modeling of oxy-coal combustion and its validation for a 90 kW fluidized bed unit. The one-dimensional model is based on semi-empirical approaches, which assumptions are presented and discussed in the paper. Model predictions comprise fluid dynamics, combustion and heat transfer rates under oxy-coal combustion conditions. The model is experimentally fitted to the fired coals, and validation is accomplished by comparing simulations with experimental measurements, when firing three different coals for a wide range of O₂ concentrations. Results demonstrate that the model is able to adequately simulate the phenomena occurring in the reactor, showing good agreements and well capturing all the trends observed during the experiments. The model can then be used to analyze the facility performance in a reliable and inexpensive way.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon Capture and Storage (CCS) comprises a set of bridging technologies favoring the use of fossil fuels in a more sustainable way, moving forward a lower carbon-based energy future. The IEA Energy Technology Perspectives Report 2010 [1] remarks the decarbonisation of the power sector as a key point to achieve a low-intensity carbon scenario; CCS applied to conventional power plants could reduce CO₂ emissions to the atmosphere by 80–90% compared to a plant without CCS. Among the different technologic alternatives to get carbon capture in solid-fired power plants, oxy-coal combustion in fluidized bed boilers arises as a quite promising solution. Fluidized bed combustion offers outstanding advantages in comparison to pulverized coal combustion, like wider fuel/operation flexibility and larger control of SO₂ and NO_x emissions.

Initially, most of oxy-fuel research was devoted to gas and pulverized-coal combustion, but now the focus is being increasingly turned to fluidized bed combustion. Different issues are addressed in the literature: pollutant emissions under oxy-fuel conditions [2,3], fuel conversion rates [4–6], combustion efficiency depen-

dency on O₂ concentration [7], or characterization of ashes and sulfur capture processes [8]. Nevertheless, there are still scarce publications reporting coal models specifically developed to predict the performance of oxy-fuel combustion fluidized bed units. It is clear the need of mathematical models to support the design of new facilities and the diagnosis of existing units.

At the Czestochowa University of Technology, a model has been designed to characterize emissions in a fluidized bed [9], but no details are reported about a global coal conversion model. They have also modeled a large-scale oxy-CFB boiler (670 t/h lignite), simulating different O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres and confirming higher heat transfer rates to furnace walls when increasing O₂ concentration at the inlet [10]. Seddighi et al. [11] have presented 1.5- and 3-dimensional models able to describe fluid dynamics, chemistry conversion and heat transfer in the furnace of a 5 MW_{th} fluidized bed boiler. Saastamoinen et al. [12] and Bolea et al. [13] have suggested some re-design concepts for new oxy-fuel CFB boilers, based on semi-empirical simulations of heat transfer rates. Under a quite different approach, Zhou et al. [14] completed a CFD model of a 50 kW_{th} oxy-fuel CFB rig, although the results are only validated under air conditions and the kinetics are not modified accounting for the different combustion atmospheres.

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762 570; fax: +34 976 732 078.
E-mail address: luismi@unizar.es (L.M. Romeo).

