



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y
Bioalimentaria

Kinetic and fluid dynamic modeling of a biomass combustor

Ana Álvarez Rodríguez

Tesis Doctoral



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Modelización cinética y fluidodinámica de un combustor de biomasa	Inglés: Kinetic and fluid dynamic modeling of a biomass combustor
2.- Autor	
Nombre: Ana Álvarez Rodríguez	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria	
Órgano responsable: Universidad de Oviedo	

RESUMEN (en español)

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral se divide en tres bloques temáticos en esta memoria que, en conjunto, contribuyen al desarrollo de la biomasa como fuente de energía alternativa necesaria para alcanzar los objetivos establecidos por la Unión Europea. Estos bloques se centran en la mejora de las características intrínsecas de la biomasa, el conocimiento de su composición y el desarrollo de modelos de simulación que ayuden a la mejora del diseño de equipos de combustión.

El primero de los bloques temáticos corresponde a la torrefacción seca como un pretratamiento viable que evita que se originen determinados problemas que están relacionados con algunas características de la biomasa como lo son la higroscopicidad o la grindabilidad. Además, también se consigue incrementar el poder calorífico, que se acerca a valores próximos a carbones de bajo rango.

El segundo bloque temático se centra en el análisis composicional de la biomasa y la composición de las cenizas. Se ha comprobado que el poder calorífico está afectado por la distribución de componentes en la biomasa teniendo mayor poder calorífico aquellas biomásas en las que la cantidad de lignina es más elevada. En cuanto al análisis de cenizas, se ha demostrado que algunas biomásas estudiadas tienen una composición que facilita su deposición, mientras que otras pueden producir corrosión.

En el último bloque temático se estudian las cinéticas de combustión y se realiza la simulación CFD de un combustor de biomasa en lecho fijo. Se han propuestos distintos mecanismos, inicialmente basados únicamente en la pérdida de masa y, posteriormente, se ha propuesto un modelo de pirólisis multicomponente para la simulación CFD con el objetivo que se pueda utilizar en un mayor número de biomásas sin necesidad de obtener los parámetros cinéticos para cada biomasa.

RESUMEN (en Inglés)

The work carried out in this Doctoral Thesis is divided into three thematic blocks or chapters that, together, contribute to the development of biomass as an alternative energy source necessary to achieve the objectives established by the European Union. Each one of the chapters focuses on improving the intrinsic characteristics of biomass, knowledge of its composition and the development of simulation models, which help to improve the design of combustion equipment.

The first thematic block corresponds to dry torrefaction as a viable pretreatment, which avoids the occurrence of certain problems related to some characteristics of the biomass, such as hygroscopicity or grindability. In addition, through torrefaction it is also possible to increase the heating value, which approaches values close to low-range coals.

The second thematic block focuses on the compositional analysis of biomass and ash composition. It has been proven that the heating value is affected by the distribution of components in biomass, showing higher heating value those biomass samples in which the amount of lignin is higher. Regarding ash composition, some biomass samples studied have a

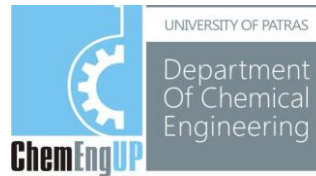


composition that facilitates their deposition, while others can cause corrosion.

In the last thematic block, the combustion kinetics are studied and the CFD simulation of a biomass combustor in a fixed bed is carried out. Different mechanisms have been proposed, initially based solely on mass loss and, subsequently, a multicomponent pyrolysis model has been proposed for the CFD simulation with the objective that it can be used in a greater number of biomass samples without the need to obtain the kinetic parameters for each biomass.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS



SCHOOL OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

Professor Dionissios Mantzavinos

Tel.: +30 2610996136

E-mail: mantzavinos@chemeng.upatras.gr

Website: www.chemeng.upatras.gr

Patras, 19 June 2018

Statement on Doctoral Thesis for the purpose of achievement of Doctorate Degree with the International Mention

Title of thesis: Kinetic and fluid dynamic modelling of a biomass combustor

Ph.D. candidate: Ana Álvarez Rodríguez

Institution: Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Spain

To whom it may concern

I read through the main results obtained by the Ph.D. candidate Ana Álvarez Rodríguez, who has prepared a formal Ph.D. thesis document, entitled “kinetic and fluid dynamic modelling of a biomass combustor”. The Ph.D. thesis deals with the characterization of biomass, kinetic study and modelling of combustion of biomass. The Ph.D. candidate has developed a novel method for compositional analysis in some important biomass samples, such as almond shell and olive stone, and the kinetic study has provided a wide database of different types of biomass. In addition, the multicomponent model approach yielded, indeed, very good results.

Due to the outstanding quality of the findings, an important fraction of the results has already been published in high impact factor SCI journals, namely: *Bioresource Technology* 216 (2016) 36–43; *Fuel* 148 (2015) 152–159; *Carbohydrate Polymers* 189 (2018) 250–256; *Industrial Crops and Products* 77 (2015) 983–991; *Energy*, in press (available online). Moreover, a conference paper has been published in the Scopus indexed journal *WIT Transactions on Ecology and The Environment* 224 (2017) 247–255.

It is, therefore, my pleasure to clearly state that the Ph.D. thesis of Ana Álvarez Rodríguez deserves the possibility of defense in front of the members of the committee with the purpose of achievement of a Doctorate Degree with International Mention. Eventually, it is with this intention that I sign this document.

Eurlng Dr. Dionissios Mantzavinos

Professor in Wastewater Engineering

PhD, MSc, DiplEng, DIC, MAChE, AMIChemE, CEng

Dear Sir/Madam

I have been selected as external referee for the thesis entitled “Kinetic and fluid dynamic modeling of a biomass combustor” by Ms. Ana Álvarez Rodríguez. The thesis presented for me consist of six scientific papers, whereof five are published in internationally well recognized peer review scientific journals. These publications are combined in a thesis, where the parts connecting the papers are written in Spanish, which I, therefore, haven’t been able to evaluate. Further I have got a report of Ms. Ana Álvarez Rodríguez contribution to the papers in relation to her co-writers.

After reading the material I can confirm that all the attached scientific papers are relevant and in line with the scope of the thesis and that Ms. Ana Álvarez Rodríguez has via her work provided a significant contribution to the scientific community. My judgement is that the quality and quantity of the work presented in the thesis fulfil the requirement for a PhD degree.

Gothenburg Sweden 12 June 2018,

Henrik Thunman

Professor/Head of Division
Division of Energy Technology
Department of Space, Earth and Environment
Chalmers University of Technology
Gothenburg/Sweden

DEPARTMENT OF SPACE, EARTH AND ENVIRONMENT
Chalmers University of Technology
SE-412 96 Gothenburg, Sweden

Visiting address: Hörsalsvägen 7b
Phone: +46 31-772 1451
E-mail: henrik.thunman@chalmers.se
Web: www.chalmers.se

Chalmers tekniska högskola AB
Reg.No: 556479-5598 VAT No: SE556479559801





The
University
Of
Sheffield.

Department
Of
Mechanical
Engineering.

16 December 2015

To whom this may concern;

I, undersigned Mohamed Pourkashanian, Head of Energy Research at the University of Sheffield, UK, certify that Miss Ana Alvarez Rodriguez was in attendance from 14th September to 16th December 2015. During her time with she, she developed a devolatilisation model of biomass in jet flames using structural composition of biomass which previously she got.

It was a pleasure to welcome Ana into our team during this time and we wish her luck for the future.

Best regards,

Prof Mohamed Pourkashanian
Head of Energy Research
University of Sheffield

Índice

Resumen	III
Abstract	V
Lista de publicaciones	VII
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. La cuestión energética como problema de fondo.....	1
1.2. Primer nivel de actuación: Retos científico-técnicos en el empleo de la biomasa como combustible	1
1.3. Segundo nivel: Concordancia con objetivos nacionales y supranacionales de la I+D+i en el sector energético	12
1.4. Tercer nivel: La línea de investigación ARFRISOL-TRIBIONOR-PROBIONOR.....	13
2. Objetivos y justificación de la tesis	19
3. Caracterización del combustible	23
3.1. Caracterización de la biomasa: Análisis composicional	23
3.1.1. Publicación I.....	27
3.2. Caracterización de la biomasa: Desarrollo de un método para determinación de holocelulosa	39
3.2.1. Publicación II	41
3.3. Caracterización de la biomasa: Análisis de cenizas	51
3.3.1. Publicación III	55

4. Mejora de la biomasa mediante torrefacción.....	65
4.1. Torrefacción no oxidativa.....	66
4.1.1. Publicación IV	69
4.2. Torrefacción oxidativa vs. Torrefacción no oxidativa	79
4.2.1. Publicación V	81
5. Estudio cinético y simulación del proceso de combustión.....	93
5.1. Cinéticas de combustión.....	93
5.1.1. Publicación VI	97
5.2. Modelización de un combustor de biomasa.....	107
5.2.1. Procedimiento experimental	109
5.2.2. Resultados experimentales.....	111
6. Conclusiones.....	113
7. Conclusions.....	117
Referencias	121

Resumen

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral pretende ser una aportación al desarrollo de la biomasa agroforestal como una fuente de energía alternativa necesaria para alcanzar los objetivos establecidos por la Unión Europea en los diferentes escenarios de futuro previstos para 2020 y 2030. La presente memoria se divide en tres bloques temáticos que, en conjunto, se centran en el conocimiento de su composición como materia prima, en la mejora de sus características intrínsecas como combustible, y en el desarrollo de modelos de simulación que ayuden a la mejora y control del diseño de equipos de combustión.

El primer bloque temático desarrolla el análisis composicional de la biomasa y la composición química de las cenizas. Se ha comprobado que el poder calorífico está afectado por la distribución de componentes en la biomasa teniendo mayor poder calorífico aquellas biomásas en las que la cantidad de lignina es más elevada. En cuanto al análisis de cenizas, se ha demostrado que algunas biomásas estudiadas tienen una composición que facilita su deposición, mientras que otras pueden producir corrosión.

El segundo de los bloques temáticos corresponde a la torrefacción seca como un pretratamiento viable que, además de incrementar su poder calorífico hasta valores cercanos a los de carbones de bajo rango, evita que se originen determinados problemas derivados de algunas características negativas de la biomasa como lo son la higroscopicidad o la grindabilidad.

En el tercer bloque temático se estudian las cinéticas de combustión y se realiza la simulación CFD de un combustor de biomasa en lecho fijo. Se

han propuestos distintos mecanismos, inicialmente basados únicamente en la pérdida de masa y, posteriormente, se ha propuesto un modelo de pirólisis multicomponente para la simulación CFD con el objetivo que se pueda utilizar en un mayor número de biomásas sin necesidad de obtener los parámetros cinéticos para cada biomasa.

Abstract

The work carried out in this Doctoral Thesis is divided into three thematic blocks or chapters that, together, contribute to the development of biomass as an alternative energy source necessary to achieve the objectives established by the European Union. Each one of the chapters focuses on improving the intrinsic characteristics of biomass, knowledge of its composition and the development of simulation models, which help to improve the design of combustion equipment.

The first thematic block focuses on the compositional analysis of biomass and ash composition. It has been proven that the heating value is affected by the distribution of components in biomass, showing higher heating value those biomass samples in which the amount of lignin is higher. Regarding ash composition, some biomass samples studied have a composition that facilitates their deposition, while others can cause corrosion.

The second thematic block corresponds to dry torrefaction as a viable pretreatment, which avoids the occurrence of certain problems related to some characteristics of the biomass, such as hygroscopicity or grindability. In addition, through torrefaction it is also possible to increase the heating value, which approaches values close to low-range coals.

In the last thematic block, the combustion kinetics are studied and the CFD simulation of a biomass combustor in a fixed bed is carried out. Different mechanisms have been proposed, initially based solely on mass loss and, subsequently, a multicomponent pyrolysis model has been proposed for the CFD simulation with the objective that it can be used in

a greater number of biomass samples without the need to obtain the kinetic parameters for each biomass.

Lista de publicaciones

Las publicaciones en que se basa esta memoria de Tesis Doctoral se indican a continuación y la referencia a las mismas se realizará siempre mediante números romanos:

- I. Álvarez, A., Pizarro, C., García, R., Bueno, J.L., 2015. Spanish biofuels heating value estimation based on structural analysis. *Ind. Crops Prod.* 77, 983–991. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.078>
- II. Álvarez, A., Cachero, S., González-Sánchez, C., Montejo-Bernardo, J., Pizarro, C., Bueno, J.L., 2018. Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes. *Carbohydr. Polym.* 189, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.043>
- III. García, R., Pizarro, C., Álvarez, A., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2015. Study of biomass combustion wastes. *Fuel* 148, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>
- IV. Álvarez, A., Nogueiro, D., Pizarro, C., Matos, M., Bueno, J.L., 2018. Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. *Energy* 158, 1-8
- V. Álvarez, A., Gutiérrez, I., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2017. Comparison between oxidative and non-oxidative torrefaction pretreatment as alternatives to enhance properties of biomass, in: *WIT Transaction on Ecology and the Environment*. Presented at the 7th International Conference on Energy and Sustainability, pp. 247–255. <https://doi.org/10.2495/ESUS170231>
- VI. Álvarez, A., Pizarro, C., García, R., Bueno, J.L., Lavín, A.G., 2016. Determination of kinetic parameters for biomass combustion.

Bioresour. Technol. 216, 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.039>

Lista de figuras

Figura 1. Procesos y ámbitos de aplicación de la biomasa (Bueno et al., 2012).....	2
Figura 2. Suministro de energía primaria mundial (International Energy Agency, 2017b).....	3
Figura 3. Suministro de energía primaria de fuentes de biomasa en 2013 (World Energy Council, 2016)	5
Figura 4. Principales análisis para la caracterización de la biomasa	7
Figura 5. Evolución de la celulosa, hemicelulosa y lignina durante la torrefacción. Adaptada de(Bergman et al., 2005)	9
Figura 6. Modelo unicomponente (Shafizadeh and Chin, 1977) (a) y modelo multicomponente (Miller and Bellan, 1997) (b)	10
Figura 7. Esta Tesis Doctoral en su contexto: a. Esquema organizativo; b.Esquema temático.	16
Figura 8. Mecanismo de pirólisis de la biomasa propuesto.....	109
Figura 9. Temperatura en cada termopar con el tiempo.	112

Lista de tablas

Tabla 1. Biomasa potencial disponible en España (IDAE, 2011)	4
Tabla 2. Parámetros cinéticos para el mecanismo propuesto en la Figura 8.....	109
Tabla 3. Características y análisis del combustible utilizado en la validación del modelo de pirólisis.....	111

1. Introducción

1.1. La cuestión energética como problema de fondo

El sector energético es el principal responsable del impacto debido a las emisiones a la atmósfera de gases causantes de efecto invernadero antropogénico, representando el 80 % de las emisiones de CO₂ a nivel mundial. En España, este sector está caracterizado, entre otros, por la dependencia de los combustibles fósiles y la dependencia del exterior. A partir de 1970, debido a la conocida crisis del petróleo y otros problemas en los sectores del carbón y la energía nuclear, se empieza a hablar de energías alternativas, que hoy en día se conocen más como energías renovables debido a la viabilidad demostrada de algunas de ellas.

Un cambio en el modelo energético nacional con un mayor peso de las energías renovables en el mix energético es clave en la reducción de gases de efecto invernadero y la disminución de la dependencia energética exterior.

1.2. Primer nivel de actuación: Retos científico-técnicos en el empleo de la biomasa como combustible

La biomasa es una materia prima susceptible de distintas formas de aprovechamiento directo o de extracción y transformación con fines energéticos o de biorrefinado, Figura 1.

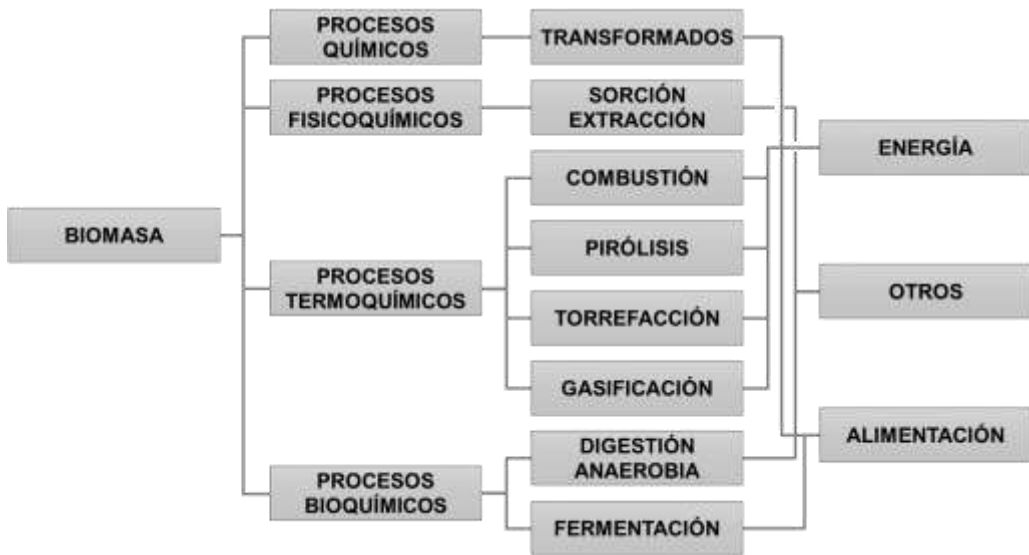


Figura 1. Procesos y ámbitos de aplicación de la biomasa (Bueno et al., 2012).

La importancia de los residuos de biomasa como fuente de energía está en crecimiento debido a los objetivos de la política energética europea (European Environment Agency (EEA), 2010). Dentro de las energías renovables, actualmente la bioenergía es la principal fuente de energía renovable, como muestra la Figura 2. En 2015, la biomasa sólida y los residuos contribuyeron en más de un 70 % a la capacidad eléctrica de la bioenergía en los países miembros de la OCDE (International Energy Agency, 2017a).

La biomasa tiene la ventaja de que está disponible globalmente con las diferencias propias de cada región. En China, por ejemplo, el mayor potencial corresponde a los residuos agrícolas (pajas de cultivos), mientras que en los países nórdicos son más abundantes los residuos forestales. La biomasa energética potencial de las masas forestales existentes en España supera los 18 millones de toneladas, mientras que el total de biomasa potencial anual para España es del orden de 88 millones de toneladas, según detalle por regiones, sectores y especies

la Encuesta de Superficies y Rendimientos de Cultivos en España (Secretaría General Técnica y Subdirección General de Estadística, 2016). En España, la producción anual de biomasa susceptible de aprovechamiento energético asciende a 50 millones de toneladas, de las que solo el 20 % se destina a la producción de energía. Las astillas y los pellets suponen el 58 % de esta biomasa destinada a la producción de energía, seguidos del orujillo, 16 %, y las leñas, 15 %. El hueso de aceituna, los restos agrícolas de origen herbáceo y las cáscaras de frutos completan la lista con el 6 %, 4 % y 1 % respectivamente (IDAE, 2017). Esta producción se podría incrementar hasta más de 88 millones de toneladas anuales según la evaluación del potencial de biomasa realizado con motivo del Plan de Energías Renovables 2011-2020 como se observa en la Tabla 1 (IDAE, 2011).

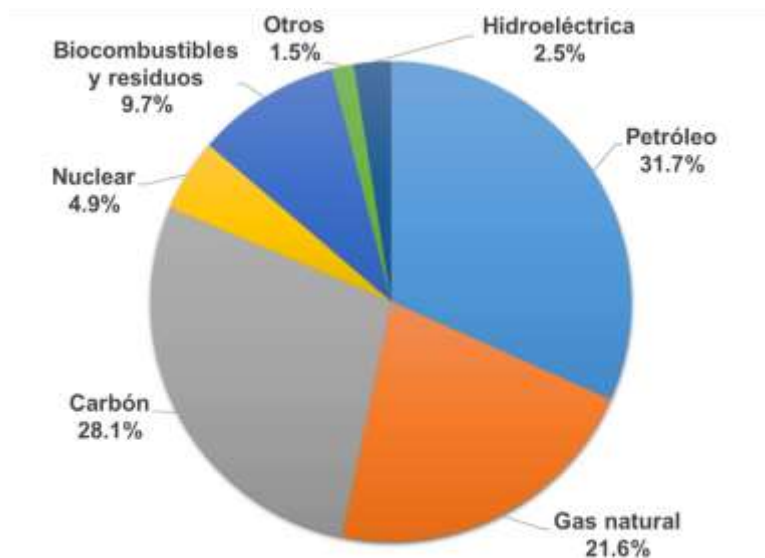


Figura 2. Suministro de energía primaria mundial (International Energy Agency, 2017b)

Tabla 1. Biomasa potencial disponible en España (IDAE, 2011)

Tipo biomasa	Biomasa potencial	
	t/año	tep/año
Masas forestales existentes	18715358	4050432
Masas leñosas susceptibles de implantación en terreno forestal	15072320	1782467
Restos agrícolas	30552785	6392631
Masas herbáceas y leñosas susceptibles de implantación en terreno agrícola	24336729	5061321
Total	88677192	17286851

Por su parte, la gestión de los cultivos agrícolas leñosos, tales como, frutales, olivares y viñedos implica la producción de grandes cantidades de residuos. También en España, el mayor porcentaje de biomasa potencial corresponde a Andalucía y Castilla La-Mancha, que juntas producen cerca del 50 % de los residuos de biomasa de los cultivos leñosos de vid, olivo y frutales. Cabe destacar que los residuos de las industrias olivarera y vitivinícola en este país debido a la elevada producción son muy abundantes y se encuentran actualmente poco valorizados. Estas dos industrias producen una gran cantidad de biomasa de diversas variedades con diferentes características. Además de estos cultivos leñosos, existen otras fuentes de biomasa tales como las limpiezas de los bosques y del monte bajo y las podas en predios comunales y familiares, que ayudan a combatir las plagas y a prevenir los frecuentes incendios forestales y las quemadas domésticas, con su subsidiario y desordenado impacto ambiental. Asturias es un caso particular que aúna problemas generales y las peculiaridades de su minifundismo, simultáneo abandono de la actividad rural y dispersión en la gestión de residuos agroforestales.

La biomasa leñosa aporta entorno al 90 % de la energía primaria anual proveniente de biomasa (Figura 3), por este motivo, esta Tesis Doctoral se centra en este tipo de biomasa junto con los residuos industriales de mayor importancia, distinguiéndose, por tanto, entre biomasa forestal, biomasa agrícola, biomasa residual industrial y cultivos energéticos.

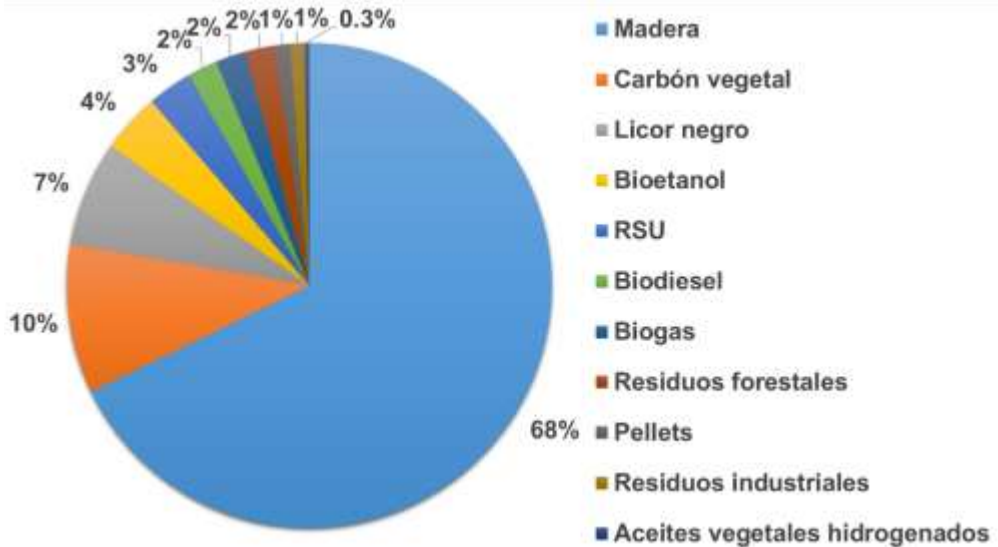


Figura 3. Suministro de energía primaria de fuentes de biomasa en 2013 (World Energy Council, 2016)

El aprovechamiento energético de la biomasa forestal residual no sólo contribuye a la producción de energía renovable, sino que también induce la correcta gestión de los residuos en el lugar mismo de su generación, la necesidad de desarrollar un sistema logístico capaz de adaptarse a las infraestructuras existentes. Estas medidas, asegurarían el suministro de la materia prima y un precio con poca variabilidad, condición necesaria para la amortización y rentabilidad de las inversiones efectuadas. Cabría incluir pues el conjunto de actividades comprendidas entre el punto de origen de la biomasa y su punto de consumo (la recogida, el transporte, el almacenamiento, la manipulación y el tratamiento previo) que asegure

el suministro de la cantidad requerida de biomasa a la central consumidora, ya que la producción de biomasa energética puede ser estacional y su disponibilidad puede no coincidir con los periodos de mayor demanda. A estos condicionamientos se une frecuentemente el minifundismo y una dificultosa accesibilidad a una carga voluminosa y dispersa, de baja densidad energética y cuyas características físicas, particularmente la humedad, evolucionan en el tiempo.

La variabilidad de propiedades físicas, químicas, energéticas y de componentes que presenta la biomasa hace que su caracterización como combustible sea de gran importancia. Esta variabilidad no solo se debe al gran número de especies existente, sino que también existen diferencias entre las distintas partes de la planta. Una caracterización detallada del combustible es fundamental para comprender, predecir y evaluar su comportamiento en combustión, así como decidir el tipo de sistema de combustión óptimo para un combustible con unas características, físicas, químicas y energéticas dadas. La caracterización del combustible también aporta la información necesaria para seleccionar la forma de transporte y almacenamiento más adecuada para cada combustible. Los principales análisis para determinar las propiedades de la biomasa como combustible se muestran en la Figura 4.

La caracterización física es de interés especialmente para la recolección, el transporte y el tratamiento. Por ejemplo, en el transporte de biomasa interesa que su densidad aparente sea elevada y, por tanto, es preferible que los residuos forestales se transporten en pacas o astillados que en ramas sueltas. También es importante el contenido en humedad debido a que cuanto más seca esté la biomasa se facilita la molienda y el coste

de transporte se reduce, además la degradación mediante procesos biológicos de la biomasa se reduce.



Figura 4. Principales análisis para la caracterización de la biomasa

La caracterización química es de gran importancia y tiene diversas finalidades en función del tipo de análisis. El análisis elemental permite conocer el aire estequiométrico para la combustión, además existen ecuaciones de estimación del poder calorífico en función del análisis elemental, también permite conocer el contenido en azufre y nitrógeno y, por tanto, la posible formación de gases contaminantes durante su combustión. Con el análisis inmediato se distingue entre las fracciones de la biomasa en las que se almacena la energía (volátiles y carbono fijo) y las fracciones inertes (humedad y cenizas). El análisis de componentes de la biomasa tiene influencia principalmente en el poder calorífico, presentando mayor poder calorífico aquellas biomásas con mayor contenido en lignina. El comportamiento de las cenizas depende de su

composición y se puede predecir la facilidad con la que pueden depositarse o sinterizar y, por tanto, causar problemas en el equipo de valorización energética. La caracterización por componentes estructurales y la composición de cenizas se explican en detalle en el Capítulo 4 por ser los análisis de interés en esta Tesis Doctoral.

El poder calorífico superior permite conocer la cantidad de energía disponible a la entrada del sistema de valorización y también permite determinar la densidad energética de un combustible junto con la densidad aparente.

Debido a su naturaleza, la biomasa presenta ciertas características que pueden afectar negativamente a su utilización puesto que se trata de un material higroscópico que puede causar problemas en su almacenamiento, transporte y combustión. Además, la biomasa tiene un poder calorífico bajo (inferior al carbón) y su carácter fibroso dificulta la molienda, lo que implica mayores costes de molienda que el carbón.

Para superar todos estos problemas, existe una opción que está tomando impulso en los últimos años que es el proceso de torrefacción. Se distingue entre torrefacción seca y húmeda. La torrefacción húmeda se divide, a su vez, en tratamiento por ácido diluido y *steam explosion* (explosión de vapor). La torrefacción seca se subdivide en torrefacción no oxidativa, que es la opción más habitualmente seleccionada, y torrefacción oxidativa, ambos procesos se estudian en esta Tesis Doctoral. La torrefacción seca consiste en un calentamiento de la biomasa, bien en presencia o en ausencia de oxígeno, a temperaturas comprendidas entre 200 °C y 300 °C (Chen, 2015). Como resultados se obtiene una biomasa con mejores características que la no torrefactada

y se acerca, por tanto, al carbón. Entre los cambios producidos durante la torrefacción cabe destacar el aumento de la hidrofobicidad y del Poder Calorífico Superior o PCS (Chen and Kuo, 2011) así como la mejora de la grindabilidad (Chen and Kuo, 2010). La hemicelulosa es el componente que más cambios sufre en la torrefacción y, en el otro extremo, la lignina es el componente menos afectado. En la Figura 5, se observa la evolución de los tres componentes mayoritarios de la biomasa en función de la temperatura de torrefacción.

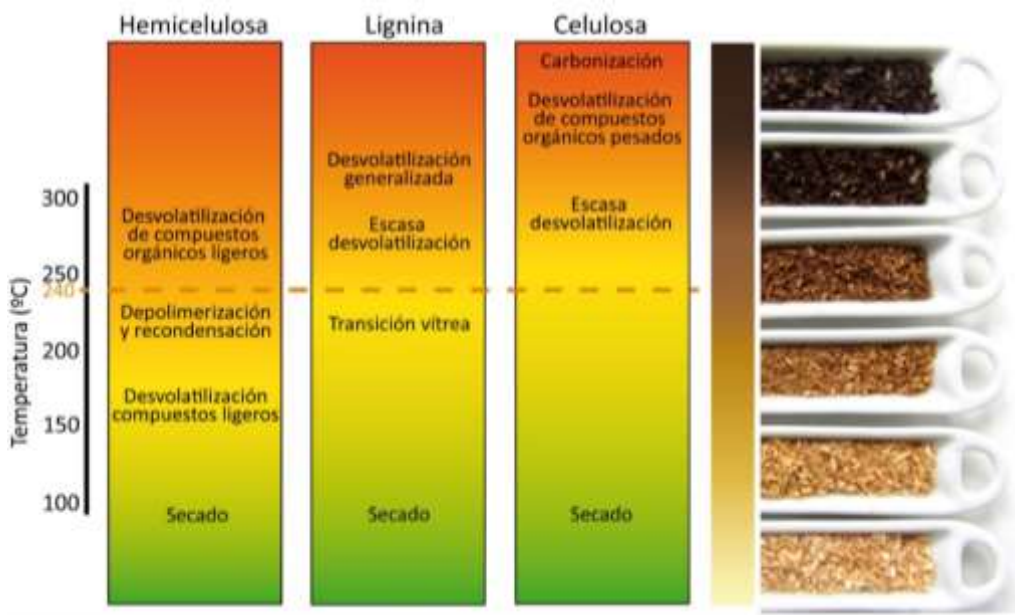


Figura 5. Evolución de la celulosa, hemicelulosa y lignina durante la torrefacción. Adaptada de (Bergman et al., 2005)

Como se puede observar en la Figura 5, la primera etapa es un secado de la biomasa, seguido de la liberación de compuestos de bajo peso molecular, al incrementarse la temperatura se produce la transición vítrea de la lignina y la despolimerización y recondensación en la hemicelulosa. A las temperaturas más elevadas de torrefacción, se sigue produciendo la liberación de compuestos de bajo peso molecular en la hemicelulosa

y, en menor medida, también sufren este proceso las fracciones de lignina y celulosa.

Uno de los elementos clave para poder realizar una modelización de la combustión es el estudio de las cinéticas de combustión. Los dos enfoques matemáticos para estudiar las cinéticas de la pérdida de masa que se produce en la combustión de la biomasa son los métodos sin modelo o isoconversionales y los métodos basados en modelos. Existen distintas formas de plantear el mecanismo de reacción: una reacción global dividida en tres zonas (secado, pirólisis y combustión del char) (Fang et al., 2013; Gangavati et al., 2005), dos reacciones paralelas con tres etapas de reacción (Wang et al., 2014), otros autores consideran dos etapas de reacción (Fang et al., 2006; Gil et al., 2010; Shen et al., 2009). Otra de las aproximaciones que se pueden utilizar en el estudio de las cinéticas de combustión es la utilización de un modelo multicomponente en lugar de considerar la biomasa formada por un único componente, Figura 6.

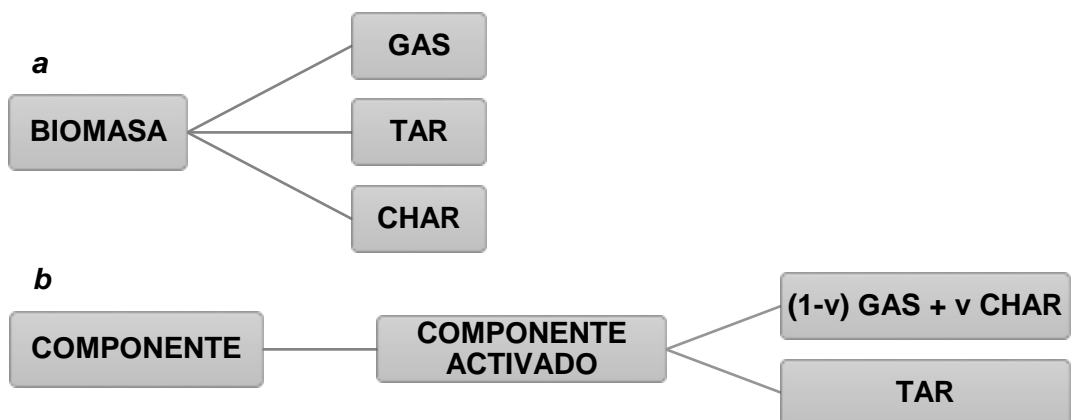


Figura 6. Modelo unicomponente (Shafizadeh and Chin, 1977) (a) y modelo multicomponente (Miller and Bellan, 1997) (b)

Además de los esquemas de la Figura 6, también se producen reacciones secundarias que darían lugar a mecanismos de desvolatilización de múltiples etapas, sin embargo, estas reacciones secundarias no están suficientemente estudiadas debido a las diferencias existentes en las reacciones secundarias originadas por diferencias en la degradación primaria de la materia prima (Matta et al., 2017). El estudio de las cinéticas de combustión se aborda en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.

Actualmente, el uso principal de la biomasa es la combustión para generación de calor, bien como calefactor directo inmediato (estufa para calentar in situ) o bien como caldera para calefacción y agua caliente sanitaria. El rendimiento de estos dispositivos varía entre el 40 % para los sistemas más sencillos hasta cerca del 90 % para las calderas con regulación de carga y entrada de aire automáticos. El incremento del rendimiento en estos equipos pasa por mejorar su diseño, lo que se puede conseguir mediante la Dinámica de Fluidos Computacional (Computational Fluid Dynamics, CFD). En el Grupo de Tecnología Energética (GTE) de la Universidad de Vigo han desarrollado modelos para la simulación de lecho fijo de biomasa (Collazo et al., 2012; Gómez et al., 2014, 2015a, 2015b, 2016, 2017). Sin embargo, estos modelos no tienen en cuenta en ningún caso la distribución de componentes de la biomasa y, es precisamente la modificación de dichos modelos para integrar el análisis composicional de la biomasa lo que se presenta en esta Tesis Doctoral. Esta modificación del modelo de simulación de la combustión de biomasa en lecho fijo se aborda en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.

1.3. Segundo nivel: Concordancia con objetivos nacionales y supranacionales de la I+D+i en el sector energético

La UE ha identificado en su propuesta “Horizonte 2020” aquellos desafíos a los que se enfrenta la población europea en su conjunto, y que deben ser abordados a través de una visión integral de las actividades de creación científica y tecnológica: reducir un 20% el consumo de energía primaria de la Unión, reducir un 20% las emisiones de gases de efecto invernadero, y tres, elevar la contribución de las energías renovables al 20% del consumo. De esta manera, la propia Unión Europea se comprometió con esta estrategia mediante Comunicación de la Comisión de 13 de noviembre de 2008. Ello exige que una generación innovadora y una distribución de energía respetuosa con el medio ambiente, abordables en forma económica y socialmente aceptable como base para poder asegurar un suministro competitivo pero sostenible y seguro de energía, en pos de un adecuado crecimiento económico y un equilibrado bienestar social.

Las prioridades temáticas en materia de I+D+I asociadas a este reto incluyen, su punto segundo, eficiencia en la utilización de recursos y materias primas en procesos industriales y la utilización de productos menos contaminantes, reduciendo el volumen y la agresividad de emisiones a la atmósfera, de vertidos a las aguas y deposiciones directas o indirectas en el suelo. Asimismo, las prioridades científico-técnicas y empresariales propuestas para el período 2013-2016 en el ámbito de Bioenergía concernían a la producción de biomasa terrestre o marina para aplicaciones en procesos industriales y producción de energía; sistemas de producción de combustibles y tecnologías de conversión

para la producción y abastecimiento sostenibles de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos de la biomasa; logro de biocombustibles de alto valor añadido, y producción, almacenamiento y distribución de estos biocombustibles. Finalmente, en lo referente al tratamiento de residuos con fines energéticos se focalizaba la atención en residuos sólidos urbanos y residuos procedentes de los sistemas de tratamiento de agua y de plantas de reciclado, y estudio y desarrollo de tecnologías de tratamiento de gases.

En este contexto internacional, el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación la I+D+i orientada a los retos de la sociedad incluía en su punto 3º "Energía, segura, eficiente y limpia".

1.4. Tercer nivel: La línea de investigación ARFRISOL-TRIBIONOR-PROBIONOR

El objetivo de la línea de investigación en la que se ha desarrollado esta Tesis viene siendo la aplicación de la experiencia adquirida y la rentabilización del instrumental disponible como contribución al diseño de reactores de combustión de biomasa y a su utilización flexible en la producción diversificada de energía mecano-eléctrica y térmica para calefacción y refrigeración.

El soporte presupuestario de esta Tesis Doctoral ha sido debido, en capítulo de formación de personal y estancias de especialización, a una Beca de carácter competitivo del Programa Severo Ochoa, vinculado al Plan Regional de I+D+i del Principado de Asturias, y a sendas ayudas cortas y complementarias de la Universidad de Oviedo y del proyecto TRIBIONOR desarrollado entre 2013 y 2017 (MINECO 2013 45155R y GRUPIN 2013 14-095). A su vez, el citado proyecto se inscribe en una

línea de investigación previa (Figura 7) sobre biomasa agroforestal acometida en el contexto de un proyecto nacional de envergadura, PSE-ARFRISOL (Arquitectura bioclimática y frío solar, FEDER-MEC, luego MICIN 120000-2005-1, 2004-07 y 2008-2011), coordinado por el CIEMAT, con la participación de una decena de empresas concernidas en el campo energético y diversas universidades españolas, entre ellas la de Oviedo. Los objetivos de aquel proyecto matriz, que contribuyó a la especialización de los directores de la Tesis y a la publicación de los primeros trabajos propios sobre el tema, eran explorar vías sostenibles de climatización (calefacción y refrigeración) de edificios emblemáticos de la administración o de empresas privadas (contenedores demostradores experimentales en su terminología), recurriendo inicialmente a las energías solar primaria y al buffer geotérmico, introduciéndose la biomasa como complemento del mix de energías renovables. El horizonte colateral al que se abrió esta sublínea justificó la consecución de un subproyecto específico coordinado con ARFRISOL (MEC PSE1-2005, 2006-2009) que permitió la dotación de los dos actuales laboratorios de investigación asignados al grupo de investigación (técnicas analíticas básicas, termobalanza y reactores experimentales, utilizados particularmente en las primeras fases de esta Tesis).

Los objetivos del proyecto TRIBIONOR, donde la biomasa es ya protagonista desde el principio, se han inscrito inicialmente, y su consecución así ha discurrido, en tres campos científico-técnicos complementarios vinculados a las áreas normalizadas de inscripción del personal vinculado: A: Ingeniería Agroforestal, B: Ingeniería Química y Ambiental y C: Física y Máquinas y Motores Térmicos. Se trataba de contribuir a la caracterización de este combustible, de explorar sus

posibilidades de aplicación a sistemas de multigeneración energética (diversificación simultánea, secuencial u opcional) térmica –calefacción y refrigeración- y mecano-eléctrica mediante motorizaciones adecuadas a sus limitaciones termodinámicas y cinetoquímicas.

En el ámbito puente de la Ingeniería Química con la Ingeniería Forestal se han sentado las bases del procedimiento de cabecera: Sobre qué tipo de biomasa trabajar, residuos o cultivos. De acuerdo con las disponibilidades, exigencias ambientales y socioeconómicas del entorno inmediato: Asturias. En el campo propio, y con adecuado soporte analítico departamental e institucional se está trabajando en los protocolos de caracterización de las distintas tipologías de biomasa, especialmente en lo concerniente al análisis composicional, además de la elaboración de una base de datos amplia para composiciones elemental e inmediata, poder calorífico y parámetros cinéticos, así como mecanismos de reacción con la consiguiente inclusión de estos datos en la modelización fluidodinámica. En un ámbito asociado (Física y Máquinas y Motores Térmicos) se ha puesto en funcionamiento un banco de pruebas a media escala, una planta piloto de ensayos de multigeneración. Teniendo como objetivo de partida la mejora de la calidad de la biomasa como combustible –maneabilidad mecánica, resistencia a la humectación y mejora de su densidad energética- se ha introducido una sublínea de adecuación y revalorización de materia prima mediante extracción y torrefacción, inicialmente a escala de laboratorio y posteriormente como planta piloto a pequeña escala.

En este contexto próximo, el trabajo de esta tesis, que se resume y justifica en el Capítulo 2, se desarrolla con el hilo conductor de la caracterización de la materia prima como fuente energética, la mejora de

sus propiedades mediante torrefacción y la modelización de su combustión.

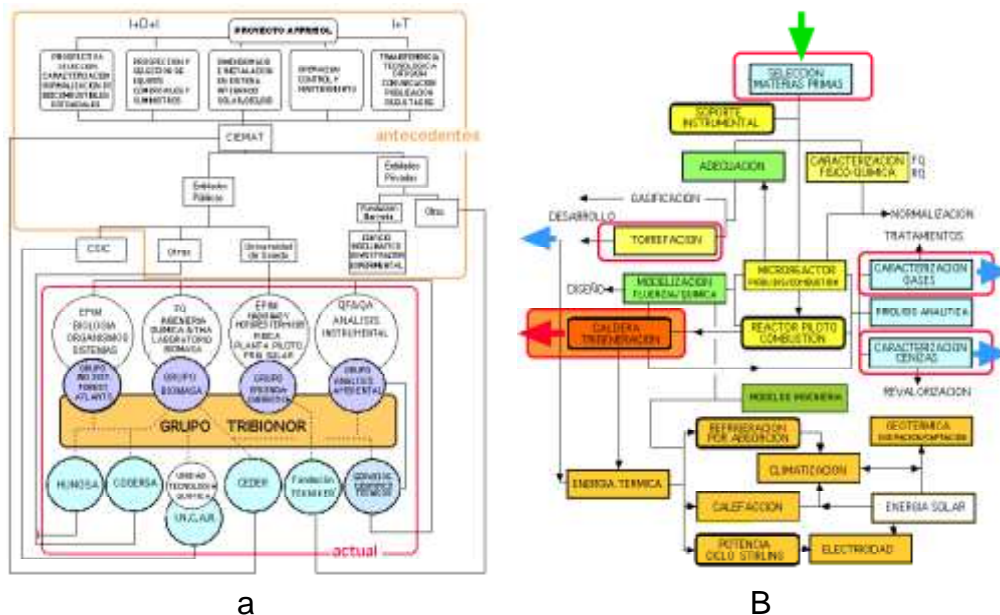


Figura 7. Esta Tesis Doctoral en su contexto: a. Esquema organizativo; b. Esquema temático.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se opta por una descripción funcional parcialmente integrada de la biomasa, basada en holocelulosa y lignina como fracciones nucleares, en humedad y residuos (cenizas) como interconexiones ambientales y en oligocomponentes (extraíbles y algunos componentes originados en el proceso de torrefacción) como colaterales de revalorización. A tal efecto se propone una metodología mixta, adecuada a medios y requerimientos, para la correlación fiable de del poder calorífico con distintas formas del análisis composicional. Simultáneamente se exploran las posibilidades de un pretratamiento térmico, la torrefacción, que viene a satisfacer dos objetivos: la

densificación mecánica y energética de la biomasa, amortizándose costes vía revalorización de sustrato y extractos. La caracterización de cenizas, que también se aborda – junto con la analítica gaseosa, que queda al margen de este trabajo de tesis- se inscribe tanto en la componente de revalorización – que se aborda en la presente memoria- como en la de identificación del impacto ambiental (ciclo de vida –ACV- y huella ecológica-EHE) que se abordan (emprenden, acometen) en otros estudios paralelos dentro de la misma línea.

La modelización cinética es la otra aportación sustancial de esta Tesis. Como se ha indicado, el motivo para abordar esta parcela es la caracterización de los mecanismos de los procesos térmicos – torrefacción y combustión en este caso - vía análisis y/o propuesta de los correspondientes modelos cinéticos intrínsecos que es sustancial en los procesos inductivos y deductivos – diseño de equipos e interpretación del comportamiento de los preexistentes-. Estos modelos de partida, abordables a nivel de laboratorio y combustores discontinuos- constituyen el núcleo de los modelos cinéticos integrados, donde se incorporan condiciones de flujo relativo y operación, valorizables en instalaciones piloto e imprescindibles tanto para el dimensionado de reactores nuevos como para el análisis de equipos preexistentes.

2. Objetivos y justificación de la tesis

Como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo 1, la biomasa tiene un elevado potencial como fuente de energía alternativa y, por tanto, podría sustituir progresivamente a los combustibles fósiles si se realiza una gestión adecuada de los recursos existentes. Por este motivo, la investigación del grupo multidisciplinar TRIBIONOR, en el cual se desarrolla esta Tesis Doctoral, se centra en la selección, adecuación y caracterización de materia prima y en la producción de frío, calor y electricidad (Trigeneración) mediante la combustión de biomasa. En concreto, esta Tesis Doctoral busca avanzar en el conocimiento de la biomasa como combustible centrándose en algunos de los aspectos más relevantes.

Hasta el momento, la mayoría de experiencias en generación de energía a partir de biomasa se limita a la co-combustión con el carbón y se ha visto que los lechos fluidizados son la opción más apropiada para las centrales térmicas de biomasa. Sin embargo, la mayoría del consumo de biomasa como combustible se produce a escalas menores, en las que predominan las calderas y estufas de lecho fijo que necesitan, al igual que en las instalaciones industriales, aumentar la eficiencia de los equipos existentes. En cualquier caso, es necesario mejorar la caracterización de la biomasa, especialmente en cuanto a componentes, su reactividad y la mejora de los modelos de simulación existentes en combustión.

Por tanto, esta Tesis Doctoral se centra en tres objetivos principales interrelacionados entre sí: avanzar en la caracterización de la biomasa, estudiar los mecanismos y modelos cinéticos para la combustión de

biomasa y la mejora de modelos CFD para la combustión de biomasa en lecho fijo. Durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, se han ampliado estos objetivos estudiando un pretratamiento de biomasa que mejora sus propiedades como combustible.

El cumplimiento de estos objetivos se ha llevado a cabo por medio de estudios concretos que se presentan en forma de publicaciones en esta memoria agrupados en tres bloques (Capítulos 3 a 5).

El primer bloque versa sobre la caracterización de la biomasa, centrándose en el análisis de componentes y el análisis químico de las cenizas. En este bloque se incluyen tres artículos con los resultados obtenidos en el mismo. En el primero de ellos se presenta una base de datos con el análisis composicional de varias muestras de biomasa y se propone una ecuación empírica para correlacionar los datos de análisis composicional con los de poder calorífico superior. En el segundo artículo se propone un nuevo método para la determinación de holocelulosa para un grupo determinado de biomásas que mejora los resultados obtenidos por los métodos utilizados habitualmente. En el último artículo de este capítulo se presenta una base de datos de cenizas procedentes de varias biomásas y se estudia la posibilidad de *slagging* y *fouling* para cada una de las muestras.

El segundo bloque corresponde al trabajo llevado a cabo sobre la torrefacción como pretratamiento de diversas muestras representativas de biomasa agroforestal, así como un estudio comparativo entre dos tipos de torrefacción. Al igual que en el bloque anterior, se incluyen dos artículos con los resultados obtenidos en el estudio de la torrefacción describiéndose el procedimiento empleado.

En el último de los bloques se estudian las cinéticas de combustión de la biomasa y se presenta la modificación realizada a un modelo CFD para combustión de biomasa en lecho fijo preexistente. Los resultados del estudio cinético se recogen en un artículo mientras que la modificación del modelo CFD se describe en el formato clásico.

3. Caracterización del combustible

En una Tesis Doctoral previa de este Grupo de Investigación de Biomasa de la Universidad de Oviedo se ha desarrollado una extensa base de datos de análisis elemental e inmediato y poder calorífico de distintas especies, así como el estudio de distintas propiedades físicas. Por este motivo, esta Tesis Doctoral se centró en la caracterización de la biomasa en el análisis composicional y en el análisis de cenizas, así como en el desarrollo de modelos predictivos de poder calorífico a partir del análisis composicional completando las investigaciones anteriores. También se han mejorado los métodos existentes para el análisis composicional de la biomasa.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en las *Publicaciones I, II y III*, localizadas en las secciones 3.1.1, 3.2.1 y 3.3.1, respectivamente.

3.1. Caracterización de la biomasa: Análisis composicional

Si se pretende realizar una caracterización detallada del combustible para comprender mejor el comportamiento de la biomasa no solo durante la combustión sino también en el almacenamiento y molienda, se debe realizar el análisis composicional.

La biomasa se puede dividir en componentes estructurales o mayoritarios (hemicelulosa, celulosa y lignina) y los no estructurales o minoritarios (taninos y terpenoides, entre otros muchos compuestos). El análisis composicional de la biomasa consiste en conocer las cantidades de los componentes mayoritarios.

El poder calorífico varía con la cantidad de cada uno de los componentes mayoritarios de la biomasa, especialmente con el contenido en lignina, como se puede observar en la *Publicación 1*.

El procedimiento del *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) es uno de los más empleados para realizar el análisis composicional (Sluiter et al., 2008). Este procedimiento consiste en una hidrólisis ácida en dos pasos que fracciona la biomasa en formas que son más fáciles de cuantificar. Como resultado de la hidrólisis se obtiene un residuo sólido que es la lignina ácida insoluble y cenizas. Mientras que los carbohidratos estructurales forman parte del líquido de hidrólisis como dímeros o monómeros y se pueden cuantificar mediante HPLC. Este procedimiento se debe aplicar a biomasa sin extraíbles, esto se consigue según el procedimiento de laboratorio de NREL específico para eliminación de extraíbles en biomasa (Sluiter et al., 2005).

Además del procedimiento del NREL, existen otros métodos para la extracción de holocelulosa y celulosa. Los más conocidos son el método de Wise para holocelulosa (Wise, 1946), el estándar ASTM D-1104 para holocelulosa (ASTM D1104 - 56(1978), 1978) y el estándar ASTM D-1103 (ASTM D1103-60(1977), 1977) para la determinación de α -celulosa, siendo este el mismo método que el procedimiento TAPPI T-212 (TAPPI, 2012). Los métodos para aislar la fracción de holocelulosa de la biomasa utilizan clorito sódico (NaClO_2) en medio ácido (habitualmente ácido acético- CH_3COOH) que reacciona para producir cloro en estado gaseoso. Esta reacción solubiliza la lignina y permite, por tanto, la extracción de holocelulosa como fracción insoluble del procedimiento. Se añaden varias veces cantidades fijas de los reactivos que varían según la norma aplicada. A partir de la holocelulosa obtenida mediante estos

métodos se puede aislar la celulosa mediante un tratamiento con hidróxido sódico (NaOH) al 17.5 %.

El Poder Calorífico Superior (PCS) se determinó según la norma ASTM E711 (ASTM E711-87(2004), 1987).

En la *Publicación I* se realizó el análisis composicional de 20 muestras de biomasa pertenecientes a los grupos de residuos agroforestales y residuos agroindustriales. Una vez conocida la composición de componentes mayoritarios se relaciona esta con el PCS mediante dos ecuaciones lineales cuyas variables independientes son los contenidos de lignina y hemicelulosa de las muestras. Las ecuaciones propuestas en la *Publicación I* presentan errores muy inferiores a las publicadas anteriormente.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en la *Publicación I*, localizada en la sección 3.1.1.

3.1.1. Publicación I



Este capítulo (p. 29-37) se corresponde con el artículo:

Álvarez, A., Pizarro, C., García, R., Bueno, J.L., 2015. *Spanish biofuels heating value estimation based on structural analysis*. En **Industrial Crops and Products**, 77, p. 983-991 (2015); doi:10.1016/j.indcrop.2015.09.078

Debido a la política de autoarchivo de la publicación la versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.078>

Información facilitada por equipo RUO

3.2. Caracterización de la biomasa: Desarrollo de un método para determinación de holocelulosa

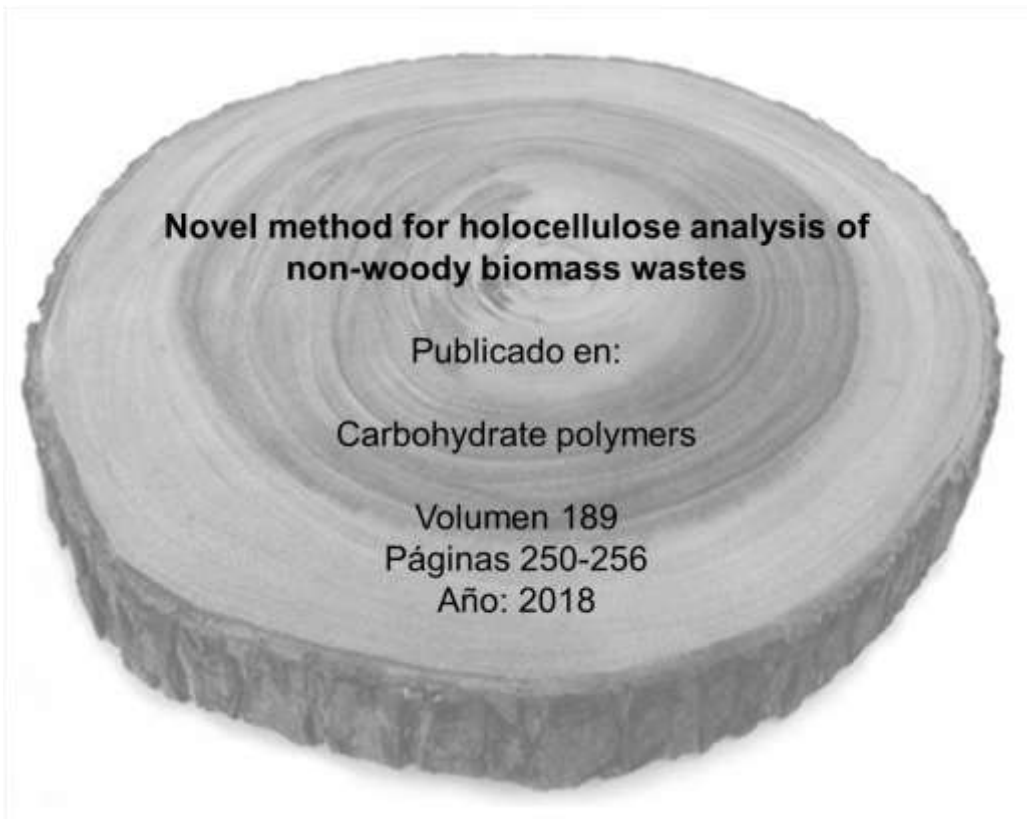
Al intentar aplicar los métodos de análisis composicional ya descritos en la sección 3.1 a biomasa no leñosas como por ejemplo la cáscara de almendra o el hueso de aceituna, la extracción de la holocelulosa no es buena puesto que el contenido en lignina es elevado en la holocelulosa aislada. Este hecho afecta a la posterior determinación de celulosa al ser la lignina un interferente del proceso. Esto se ve fácilmente por el color de las muestras de holocelulosa obtenidas que muestran una tonalidad de color tostado y no blanquecino lo que indica una deslignificación deficiente. Por este motivo, se ha desarrollado un nuevo método para el aislamiento de holocelulosa a partir de biomasa libre de extraíbles basado en el método ASTM para holocelulosa (ASTM D1104 - 56(1978), 1978) que se presenta en la *Publicación II*, recogida en la sección 3.2.1.

El nuevo método para la determinación de holocelulosa en biomasa no leñosa consiste en un tratamiento con clorito sódico (NaClO_2) en medio ácido (ácido acético- CH_3COOH) pero añadiendo todos los reactivos al principio del procedimiento, además se aumenta la temperatura a $96\text{ }^\circ\text{C}$ lo que mejora la deslignificación y permite reducir el tiempo a tan solo 90 minutos frente a las 5 horas del procedimiento ASTM. Este método se desarrolló utilizando hueso de aceituna debido a que es una de las biomasa no leñosas de mayor producción en los países mediterráneos y con la que peores resultados se obtenía con el método ASTM. El método propuesto en la *Publicación II* se utilizó para un total de 10 muestras no leñosas pertenecientes al grupo de residuos agroindustriales, en concreto residuos de industria oleícola y residuos de la industria de los frutos secos.

En la *Publicación II* se demuestra que con el método desarrollado en esta Tesis Doctoral no se producen mayores pérdidas de carbohidratos que con el método ASTM y tampoco se pierde cristalinidad en la holocelulosa respecto al método ASTM. Sin embargo, se demuestra que se consigue una deslignificación mayor aplicando el método de determinación de holocelulosa propio que utilizando el método ASTM. Como consecuencia, se ha conseguido mejorar el método de obtención de holocelulosa en fracción sólida para biomasa no leñosa.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en la *Publicación II*, localizada en la sección 3.2.1.

3.2.1. Publicación II



Este capítulo (p. 43-49) se corresponde con el artículo:

Álvarez, A., Cachero, S., González-Sánchez, C., Montejo-Bernardo, J., Pizarro, C., Bueno, J.L., 2018. *Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes*. En **Carbohydrate Polymers**, 189, p. 250-256 (2018); doi:10.1016/j.carbpol.2018.02.043

Debido a la política de autoarchivo de la publicación la versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.043>

Información facilitada por equipo RUO

3.3. Caracterización de la biomasa: Análisis de cenizas

La importancia del análisis de las cenizas reside en la capacidad de predecir los posibles problemas que se pueden originar en la combustión de la biomasa debido a la formación de depósitos, escorificación y corrosión. En este sentido se ha realizado un estudio de las cenizas de 18 biomásas diferentes correspondientes a cultivos energéticos, combustibles comerciales y residuos agroindustriales.

Los elementos causantes de la formación de cenizas son Si, Ca, Mg, K y Na principalmente, mientras que Fe, Al, Mn y metales pesados son minoritarios (Lackner et al., 2010). La presencia de Si, Ca y Mg incrementan la temperatura de fusión, pero K y Na rebajan dicha temperatura. Además, se pueden formar silicatos de bajo punto de fusión en las cenizas volantes si el Si está acompañado de Na y K, este es el caso de algunos residuos agrícolas como la paja. Los compuestos de Ca en la biomasa se convierten en CaO en las cenizas, que tiene un elevado punto de fusión, desprendiéndose como partículas sólidas pequeñas. Entre 600 °C y 800 °C puede producirse la recarbonatación del CaO y formarse depósitos (*fouling*) en los recalentadores o sobrecalentadores (Lackner et al., 2010).

Por otra parte, el K y el Na, junto con el Cl y el S, pueden causar corrosión, puesto que se pueden evaporar durante la combustión y formar cloruros alcalinos que condensan en las superficies de intercambiadores de calor, reaccionar con la corriente gaseosa que da lugar a la formación de sulfatos y liberación de cloro. Está demostrado que especialmente aquellas biomásas con un ratio atómico S:Cl inferior a 2 causan

problemas de corrosión porque la formación de cloruros alcalinos es significativa (Salmenoja and Makela, 2000).

Por todo lo comentado anteriormente en esta sección, las biomásas que presentan contenidos bajos de K y Na son las óptimas en cuanto a problemas derivados de las cenizas se refiere. Sin embargo, el K es el metal alcalino mayoritario en muchas biomásas y se encuentra formando compuestos que se volatilizan en la combustión, por este motivo, los índices de *fouling* suelen estar basados en el contenido total de metales alcalinos en la muestra. Es decir, el K puede causar *fouling*, corrosión y sinterizado.

Existen distintos enfoques para predecir la deposición de cenizas: índices calculados a partir de la composición de cenizas, fusibilidad de cenizas y, por último, la combinación del fraccionamiento químico o SEM/EDX (*Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray*) de cenizas y modelización termodinámica.

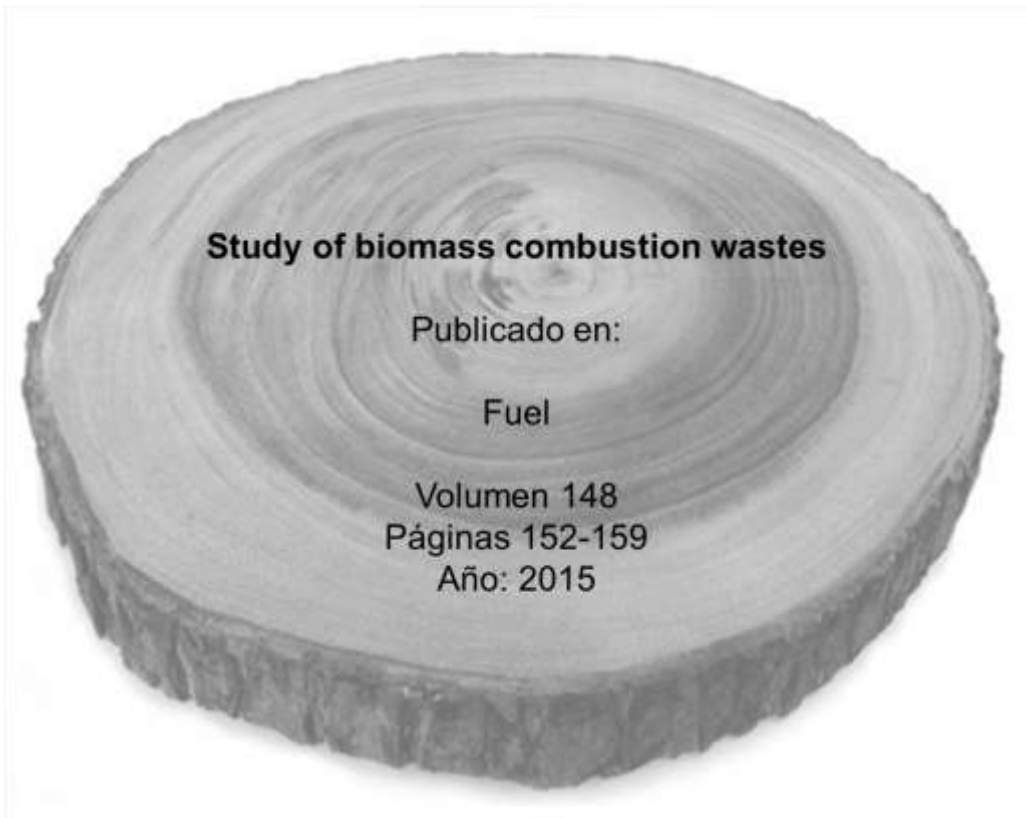
En este trabajo se ha estudiado la morfología y tamaño de estas muestras mediante SEM y difracción láser, respectivamente. La composición química de las cenizas se ha estudiado semicuantitativamente mediante EDX acoplado al SEM y se ha realizado un análisis cuantitativo mediante XRF (*X-Ray Fluorescence*) que permite calcular los índices de *slagging* y *fouling*. Por último, se ha realizado un estudio termogravimétrico de la biomasa para obtener las temperaturas características de ignición y pico con el fin de obtener información sobre el comportamiento térmico de la misma.

Entre los resultados obtenidos en este estudio cabe resaltar la presencia de inquemados en las cenizas obtenidas a 550 °C. En cuanto a la distribución de tamaños de partícula, más del 80 % de las partículas de

cenizas corresponden a cenizas de fondo ($>200 \mu\text{m}$) en la mayoría de las muestras estudiadas, sólo dos muestras (pellets de madera y cáscara de almendra) presentan más del 35 % de cenizas volantes y, por tanto, mayores riesgos medioambientales y de salud. Algunas de las muestras presentan altos índices de *slagging* y *fouling* que se confirman en la clasificación de las muestras de cenizas en el diagrama ternario a partir de los datos obtenidos mediante XRF.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en la *Publicación III*, localizada en la sección 3.3.1.

3.3.1. Publicación III



Este capítulo (p. 57-64) se corresponde con el artículo:

García, R., Pizarro, C., Álvarez, A., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2015. *Study of biomass combustion wastes*. En **Fuel**, 148, p. 152-159 (2015); doi:10.1016/j.fuel.2015.01.079

Debido a la política de autoarchivo de la publicación la versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>

Información facilitada por equipo RUO

4. Mejora de la biomasa mediante torrefacción

Como se ha comentado en el Capítulo 1, la torrefacción es un pretratamiento que mejora significativamente las características de la biomasa como combustible. Se trata de un proceso de prepirólisis que se realiza en el intervalo de 200-300 °C habitualmente en ausencia de agentes oxidantes (Chen, 2015), aunque recientemente se está estudiando la utilización de aire o aire pobre en oxígeno para hacer el proceso más competitivo. Por todo ello, el estudio del proceso de torrefacción de la biomasa bajo ambas condiciones es uno de los objetivos incluidos en el Capítulo 2 y sus resultados más relevantes y concluyentes justifican las *Publicaciones IV y V*.

Inicialmente se estudió la torrefacción no oxidativa de varias muestras de biomasa con el objetivo de establecer la temperatura óptima de torrefacción y la caracterización del nuevo combustible, además, se evaluó la mejora de las características al pretratar la biomasa mediante torrefacción.

Posteriormente, se realizó el estudio de la torrefacción oxidativa utilizando una de las muestras incluidas en el trabajo de torrefacción no oxidativa. Como en el caso de la torrefacción no oxidativa, se caracterizó la biomasa torrefactada bajo condiciones oxidativas y se evaluó la mejora de las características respecto a la biomasa sin pretratar y se comparó con la biomasa torrefactada en condiciones no oxidativas.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en las *Publicaciones IV y V*, localizadas en las secciones 4.1.1 y 4.2.1, respectivamente.

4.1. Torrefacción no oxidativa

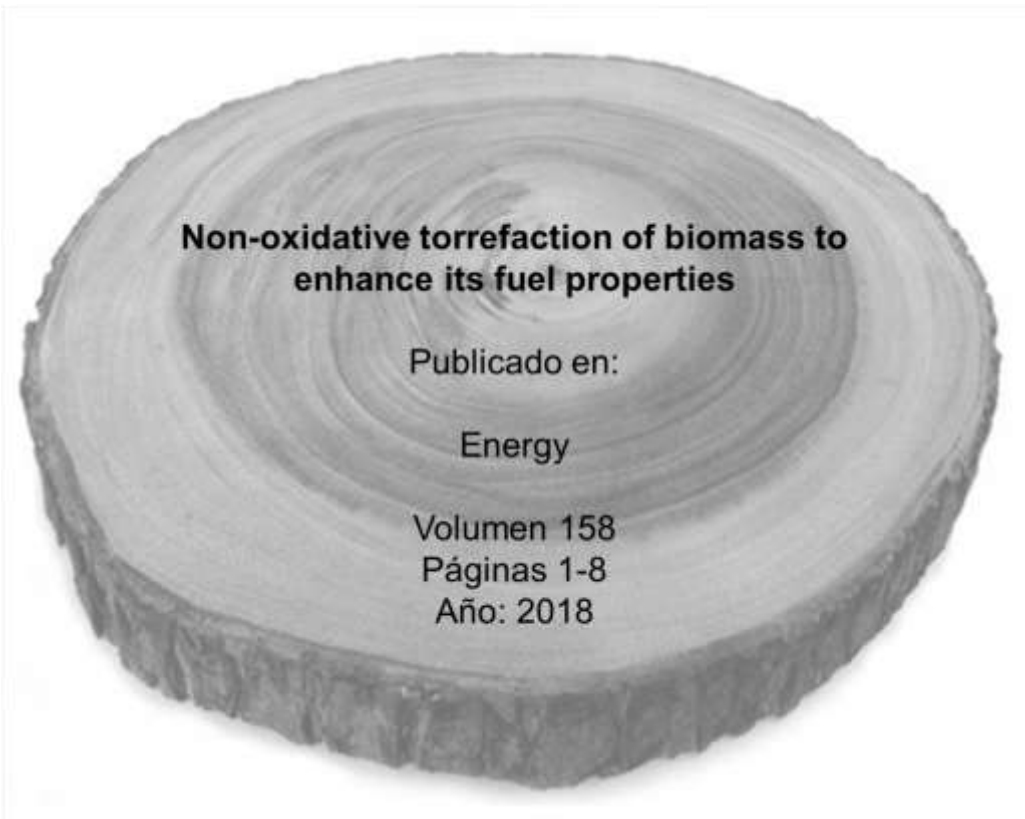
Un aspecto importante del estudio de la torrefacción es conocer la temperatura óptima de torrefacción, así como evaluar las mejoras que se producen en el combustible. En esta sección 4.1 se estudiará la torrefacción no oxidativa, lo que constituye el objeto de estudio de la *Publicación IV*.

Se han torrefactado bajo condiciones inertes o no oxidativas 6 muestras distintas de biomasa que constituyen los residuos forestales y agroindustriales más importantes que se generan en España y otros países mediterráneos debido a la elevada cantidad de los mismos que se genera cada año. Estas muestras de biomasa se sometieron a experimentos de torrefacción en atmósfera de nitrógeno manteniendo la temperatura de torrefacción durante 20 minutos. Para determinar la temperatura óptima de torrefacción se utilizaron las muestras de pino, eucalipto y castaño, realizando experimentos a 200 °C, 225 °C, 250 °C, 275 °C y 300 °C con dos de las muestras (pino y eucalipto) y, una vez descartados las temperaturas de mínima y máxima del intervalo, a 225 °C, 250 °C, 275 °C con el castaño. La temperatura óptima se considera aquella en la que los rendimientos en masa y en energía son de 80 % y 90 %, respectivamente (Agarwal et al., 2014; Arias et al., 2008; Wilén et al., 2013). La temperatura óptima encontrada para estas muestras es de 240 °C, similar a la recogida en la bibliografía (Agarwal et al., 2014). Una vez obtenida la temperatura óptima de torrefacción, se torrefactaron las muestras restantes (sarmiento de vid, encina y poda de olivo) a dicha temperatura óptima y se comprobó que, efectivamente, era la temperatura óptima también para esas muestras debido a los valores obtenidos para los rendimientos en masa y en energía.

Con la finalidad de evaluar la mejora de las características de la biomasa para su uso como combustible sólido, se ha realizado una caracterización completa de la misma. Como resultado del pretratamiento se consigue una biomasa con menor contenido en humedad y mayor contenido en carbono fijo con composición elemental más próxima a carbones de bajo rango que la biomasa original debido a la evaporación de la humedad y la liberación de volátiles de bajo peso molecular que contienen más hidrógeno y oxígeno que carbono (Chen et al., 2015). El aumento del carácter hidrofóbico se ha demostrado mediante el estudio del ángulo de contacto, lo que además constituye una novedad respecto a estudios previos de torrefacción. También se estudió la cinética del proceso de torrefacción encontrando valores similares tanto para el orden de reacción como la constante de reacción similares a los publicados por otros autores para hemicelulosa (Chen and Kuo, 2011).

Los resultados y la discusión de este trabajo se pueden ver en la *Publicación IV*, localizada en la sección 4.1.1.

4.1.1. Publicación IV



Este capítulo (p. 71-78) se corresponde con el artículo:

Álvarez, A., Nogueiro, D., Pizarro, C., Matos, M., Bueno, J.L., 2018. *Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties*. En **Energy**, 158, p. 1-8 (2018);
doi:10.1016/j.energy.2018.06.009

Debido a la política de autoarchivo de la publicación la versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.009>

Información facilitada por equipo RUO

4.2. Torrefacción oxidativa vs. Torrefacción no oxidativa

Además de la torrefacción no oxidativa, otro de los objetivos del Capítulo 3 es el estudio de la torrefacción oxidativa de biomasa como alternativa económica a la torrefacción no oxidativa. Por consiguiente, en esta sección 4.2 se compararán ambas opciones para una de las biomásas más utilizadas actualmente para la producción de combustibles comerciales, el pino. Este estudio comparativo constituye el objeto de estudio de la *Publicación V*.

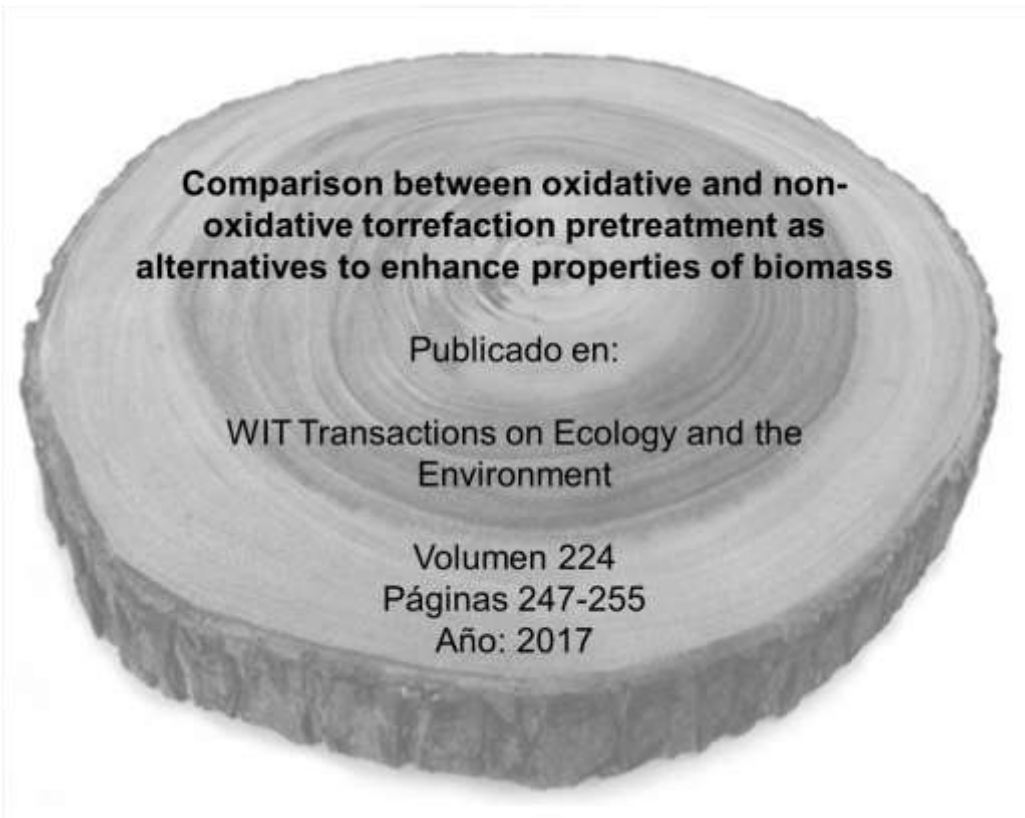
Los experimentos de torrefacción se realizaron a 200 °C, 225 °C y 250 °C, una vez descartadas las temperaturas de 275 °C y 300 °C en el trabajo correspondiente a la sección 4.1. La atmósfera de trabajo seleccionada para la torrefacción oxidativa es el aire manteniéndose las muestras 20 minutos a la temperatura de torrefacción para cada una de las temperaturas seleccionadas.

Existe una diferencia mínima en el rendimiento en masa entre ambas atmósferas de trabajo. Sin embargo, el descenso del rendimiento en energía es más acusado para la opción oxidativa, aunque con valores que no descartan la torrefacción oxidativa como una alternativa viable a la clásica torrefacción no oxidativa. Al comparar las características de la biomasa torrefactada tanto en condiciones oxidativas como no oxidativas, se observa que el carácter hidrofóbico es similar en ambos casos y el aumento del carbono fijo es mayor para la biomasa torrefactada en condiciones oxidativas. Además, el análisis elemental demuestra que se acerca más a los carbones de bajo rango que la biomasa torrefactada en condiciones no oxidativas. Por consiguiente, la

torrefacción oxidativa puede ser una opción no solo más económica sino con mejores resultados en la torrefacción de la biomasa de pino.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en la *Publicación V*, localizada en la sección 4.2.1.

4.2.1. Publicación V



COMPARISON BETWEEN OXIDATIVE AND NON-OXIDATIVE TORREFACTION PRETREATMENT AS ALTERNATIVES TO ENHANCE PROPERTIES OF BIOMASS

ANA ÁLVAREZ, INÉS GUTIÉRREZ, CONSUELO PIZARRO, ANTONIO G. LAVÍN & JULIO L. BUENO
Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Spain

ABSTRACT

Oxidative and non-oxidative torrefaction pretreatments are the most employed in order to enhance some properties of biomass such as hygroscopicity, low energy density, or poor grindability and so biomass could be a more competitive renewable energy source. The aim of this paper is to compare oxidative and non-oxidative torrefaction processes applying to a pine wood sample. Torrefaction in the range of temperatures 200–250°C was conducted in a tube furnace reactor and proximate and ultimate analyses and heating value determination were carried out in order to characterize the torrefied samples. Torrefaction kinetics were obtained at three different temperatures using a thermogravimetric analyser. Both mass and energy yields in oxidative cases were lower as torrefaction temperature was increased compared to non-oxidative treatment. Heating value data of oxidative option were slightly lower than those of non-oxidative one were, although they were higher than the heating value of raw biomass. According to the proximate analysis, the moisture content decreased from 7.63% in raw biomass to 3.46% and 3.15% in pine torrefied at 250°C in oxidizing and inert atmospheres, respectively. H/C and O/C ratios decrease more drastic for oxidative torrefaction than for non-oxidative one. In addition, the van Krevelen diagram shows that oxidative torrefaction is more interesting than non-oxidative alternative, this circumstance suggests that any optimizing criterion has to take into account at least three variables, including ultimate analysis and mass and energy yields.

Keywords: oxidative torrefaction, non-oxidative torrefaction, pine, biomass, torrefaction kinetics.

1 INTRODUCTION

Biofuels from renewable biomass has attracted increasing attention as an alternative to substitute fossil fuels [1]. Biomass is the largest renewable energy source, providing 10 % of world primary energy supply [2]. However, some properties of biomass are inconvenient, such as its high oxygen content, low heating value or the hydrophilic behaviour, which may cause problems in its transport, storage and combustion. Furthermore, its fibrous nature causes a difficult grinding, which requires high-energy input.

Dry torrefaction is a mild pyrolysis process carried out at low temperature (200–300 °C) under inert (non-oxidative) or oxidizing (oxidative) atmosphere [3]. Torrefaction offers some solutions for the above problems by reducing the O/C ratio of biomass due to the removal of oxygen. As a result, moisture content of biomass drops drastically, energy required for grinding is lower and biomass turns hydrophobic [4]. In addition, high amounts of oxygen results in smoking during combustion [5] and it can be reduced due to the lower oxygen content of torrefied biomass.

Majority of research is focused on non-oxidative torrefaction [1], [4], [6]–[24]. However, the reduction of operating costs is an important issue to practice torrefaction commercially. Oxidative torrefaction could achieve this reduction. Recently, a number of studies related to oxidative torrefaction have been carried out, most of them related with residues from oil palm industry [21]–[26] although, some of them studied the oxidative torrefaction of ligneous biomass such as spruce and fir sawdust [27], eucalyptus [21], [23], [24], [28], pine and beech



[29]. The common idea of all these articles is that there are few differences between oxidative and non-oxidative torrefaction in ligneous biomass. Meanwhile, mass yield of oxidative torrefaction in fibrous biomass such as oil palm fibre is drastically lower than mass yield of non-oxidative torrefaction. Thus, oxidative torrefaction is only appropriate for ligneous biomass.

Devolatilisation and pyrolysis of biomass are the main mechanisms of thermal degradation in non-oxidative torrefaction. On the other hand, the oxidation of hydrocarbons also affects the decomposition of biomass in oxidative torrefaction [24].

The present study focuses on the oxidative and non-oxidative torrefaction of pine wood. Mass and energy yields and full characterisation of torrefied biomass (proximate and ultimate analyses and high heating value) together with isothermal kinetics of torrefaction at three different temperatures were obtained.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Sample preparation

A sample of pine wood was used to study and compare the behaviour of oxidative and non-oxidative torrefaction treatments as commercial biomass such as pellets are made mainly of pine wood. The sample was grinded and sieved to a size between 710–1000 µm and the characterization of the raw biomass sample was conducted (Table 1).

2.2 Torrefaction experiments

Torrefaction processes were carried out in a MTF 12/38/150 tube furnace reactor (Carbolite) at three different temperatures (200, 225 and 250°C). Nitrogen and air were used in non-oxidative and oxidative torrefaction, respectively. The temperature of the reactor was raised to the selected temperature and held for 20 min at that temperature meanwhile a constant N₂ or air flux of 1 L/min as the inert and oxidative gas, respectively.

Table 1: Characterization of raw biomass sample.

	Pine
<i>Proximate analysis, %</i>	
Moisture	7.63
Volatiles	87.87
Ash	0.25
Fixed Carbon	4.25
<i>Ultimate analysis, %</i>	
C	47.90
N	0.16
S	0.51
H	6.53
O	44.89
HHV, J/g	19402

2.3 Analysis of torrefied biomass

Proximate and ultimate analysis and heating value determination were performed on torrefied samples. Proximate analysis was performed in a CWF 11/13 muffle furnace (Carbolite) following ASTM standards [30]–[32] and higher heating value was determined using a C5000 calorimetric bomb (IKA Werke) following the ASTM E711 standard [33]. The ultimate analysis was obtained using a Vario Macro CHNS elemental analyser (Elementar). The weight percent of carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur in samples can be detected simultaneously, while the weight percent of oxygen was determined by difference.

2.4 Kinetics of torrefaction and combustion

4 mg of the sample were subjected to thermal decomposition at three different temperatures 200, 225 and 250°C to study the torrefaction kinetics. Both types of experiments were conducted in a STA 6000 thermogravimetric analyser (Perkin Elmer). Inert atmosphere for non-oxidative torrefaction kinetics was achieved using 200 ml/min of nitrogen as carrier gas [4], while for oxidising atmosphere option 40 ml/min of air as carrier gas was employed [34]. The temperature program described by Chen and Kuo [4], was used to obtain the kinetic parameter of both types of torrefaction.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Mass and energy yields

The mass yield is an indicator of how biomass resists to thermal degradation. The mass yield of pine wood subjected to both non-oxidative (N-Ox) and oxidative (Ox) torrefaction process were in the range 91.84–85.57% and 96.67–84.34% for non-oxidative and oxidative torrefaction, respectively (Fig. 1). Oxidative torrefaction shows lower mass yield than non-oxidative option, though the difference is minimal. The energy yield decays deeper in oxidative torrefaction than in non-oxidative option with values in the range 95.49–87.19% and 96.36–93.18% for oxidative and non-oxidative torrefaction respectively (Fig. 2). It is widely accepted that the optimal balance of mass and energy yields for biomass torrefaction is 80% of mass yield and 90% of energy yield in the torrefied biomass [1], [35], [36]. Consequently, both types of torrefaction could be appropriate for pine if the changes in its hygroscopic behaviour are those that are required to enhance the characteristics of biomass as a solid fuel.

3.2 Proximate and elemental analyses

The proximate analysis (Fig. 3) shows a decrease in the moisture content as the torrefaction temperature increases. The hydrophobic behaviour of torrefied biomass seems to be stronger when biomass is subjected to non-oxidative torrefaction since the percentage of moisture is lower in biomass torrefied under non-oxidative conditions. In Fig. 3, there is a general trend of decreasing volatile matter and increasing fixed carbon content as the torrefaction conditions become more severe. It means that the reactivity of the torrefied biomass is lower and its heating value higher as the temperature of torrefaction increases. The van Krevelen diagram shows the decrease of both atomic ratios O/C and H/C as the torrefaction temperature increases (Fig. 4). The comparison between both types of torrefaction suggests that presence of oxygen dramatically affects the H/C ratio while O/C is less affected. The



250 Energy and Sustainability VII

explanation of this behaviour is related with the thermal degradations mechanisms of both torrefaction processes as discussed in the introduction.

Figure 1: Relationship between mass yield and torrefaction temperature.

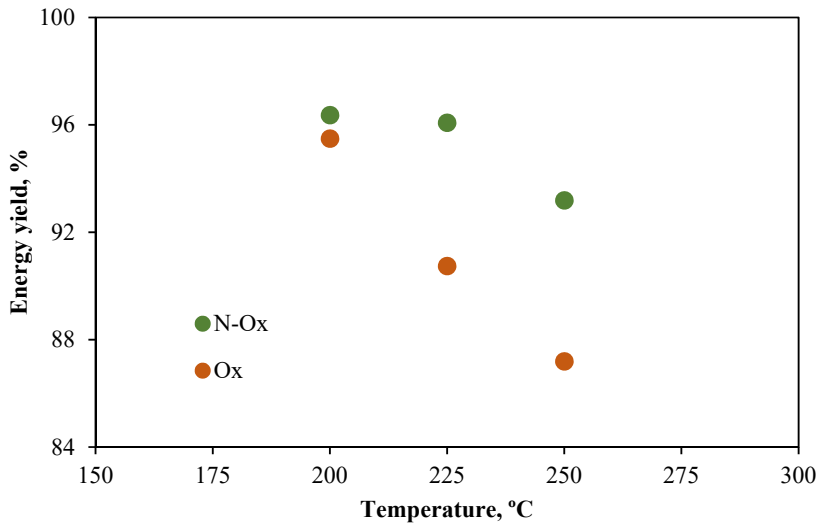
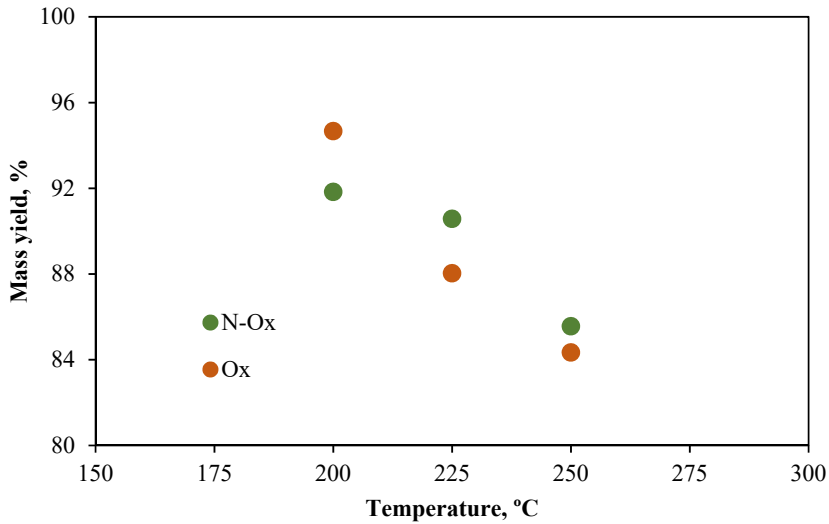


Figure 2: Relationship between energy yield and torrefaction temperature.

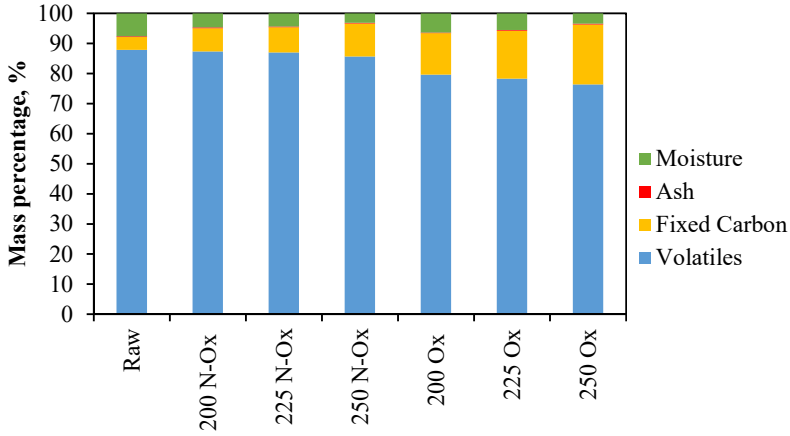


Figure 3: Proximate analysis for all the torrefaction conditions.

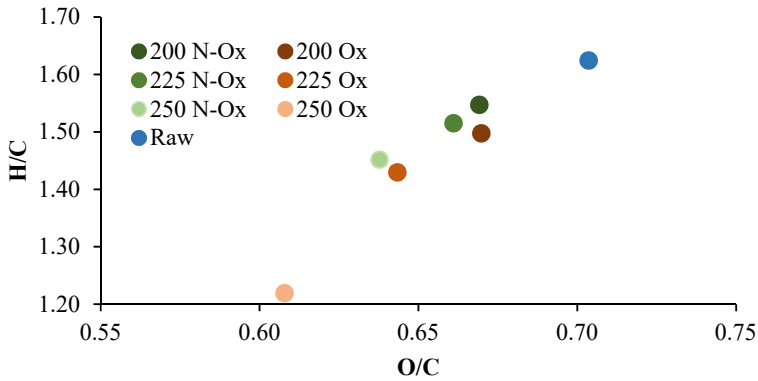


Figure 4: Van Krevelen diagram of non-oxidative and oxidative torrefaction processes.

3.3 Kinetics of torrefaction

Isothermal kinetics can be obtained easily as torrefaction is an isothermal process. The conversion-time relationship of a sample is given by eqn (1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \tag{1}$$

where the conversion of the sample, α , is defined by eqn (2).

$$\alpha = \frac{w_i - w}{w_i - w_f}, \tag{2}$$

where W_i and W_f are the initial (105°C) and final (800°C) weights of the sample respectively, while W is the weight of the sample at time t .

If the order of reaction is unity, the integration of eqn (1) gives eqn (3).

$$\ln\left(\frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}\right) = k(t - t_0), \quad (3)$$

where α_0 is the conversion of the sample at the beginning of torrefaction where $t = t_0$.

If the order of reaction is not unity, the integration of eqn (1) gives eqn (4).

$$(1 - \alpha)^{1-n} - (1 - \alpha_0)^{1-n} = k(n - 1)(t - t_0). \quad (4)$$

The order of reaction, n , was close to 1.9 for non-oxidative torrefaction and 1.8 for oxidative torrefaction (Table 2). In addition, the rate constant, k , was in the range $1.74 \cdot 10^{-5}$ - $4.91 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The rate constant was of the same order of magnitude as in the work of Chen and Kuo for hemicellulose [4]. As can be observed in Table 2, there are no significant differences between kinetics parameters of both types of torrefaction.

Simulations of the conversion of the samples during oxidative and non-oxidative torrefaction were evaluated from eqn (5)

$$\alpha = 1 - [k(t - t_0)(n - 1) + (1 - \alpha_0)^{1-n}]^{\frac{1}{1-n}}. \quad (5)$$

In order to evaluate the reliability of the torrefaction kinetics, simulations and experimental data are compared (Fig. 5). As shown in Fig. 5, prediction and experimental data are in good agreement in all cases.

4 CONCLUSIONS

Mass and energy yields of oxidative torrefaction were lower than those of non-oxidative torrefaction were. Despite this, mass and energy yields of oxidative torrefaction are high enough to consider oxidative torrefaction of pine as a feasible option and cheaper than non-oxidative torrefaction.

Decrease of the amount of oxygen was achieved with both types of torrefaction, but it was even higher in oxidative torrefaction. This leads to less smoking during combustion of torrefied biomass and consequently oxidative torrefaction could be the preferable option.

Table 2: Kinetic parameters of the non-oxidative (N-Ox) and oxidative (Ox) torrefaction.

Experiment	n	k (s ⁻¹) x 10 ⁵	R ²
N-Ox 200	2.0	1.85	0.96
N-Ox 225	1.9	1.78	0.98
N-Ox 250	1.9	3.94	0.990
Ox 200	1.8	1.74	0.996
Ox 225	1.8	2.58	0.995
Ox 250	1.8	4.91	0.995

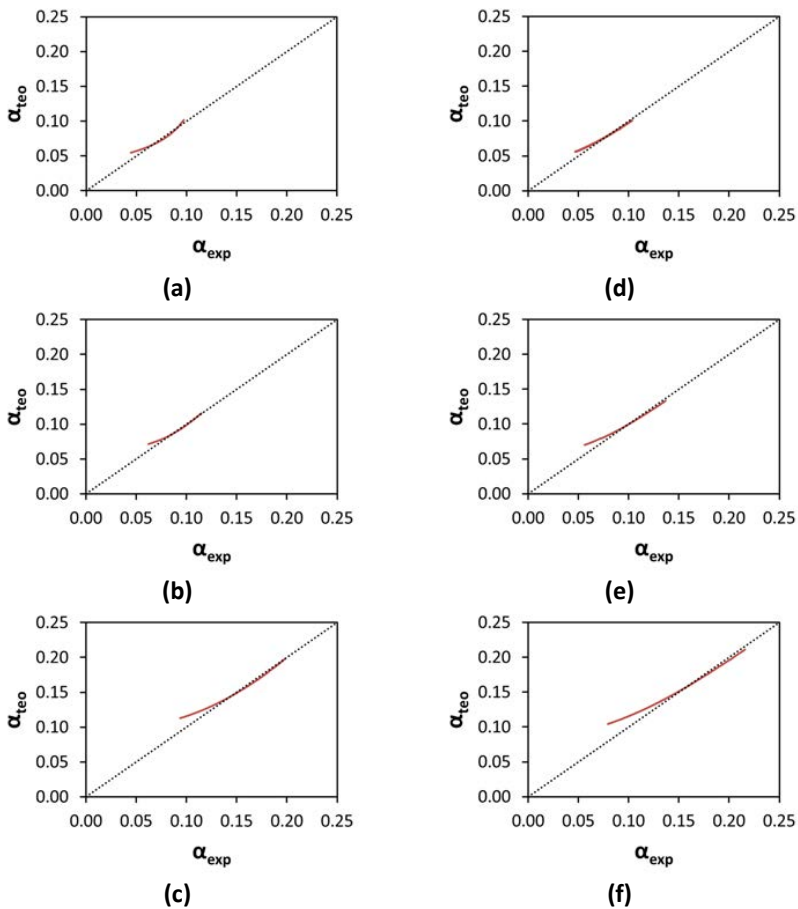


Figure 5: Comparison between values of predicted and experimental conversion for non-oxidative (a, b and c) and oxidative (d, e and f) torrefaction at different temperatures: (a) and (d) 200°C; (b) and (e) 225°C; (c) and (f) 250°C.

Moisture of oxidatively torrefied biomass was higher than non-oxidatively torrefied biomass, but the differences were minimal and, therefore, this factor is not decisive. Furthermore, oxidative torrefaction achieved a higher fixed carbon content than non-oxidative torrefaction.

Regarding kinetic parameters, no significant differences were found between oxidative and non-oxidative torrefaction and the results were close to already published data.

ACKNOWLEDGEMENTS

This article is greatly indebted to Ministerio de Economía, Industria y Competitividad MINECO (Spain) for the economic support given to the Normalized Vegetable Biomass for



Efficient Energetic Trigeneration project (MINECO-13-CTQ2013-45155-R) and Consejería de Economía y Empleo del Principado de Asturias for the economic support given to the TRIBIONOR project (PCTI Asturias 2013–2017, Ref. FC-15-GRUPIN14-095), which makes the continuation of research in this field possible. A. Álvarez acknowledges receipt of a graduate fellowship from the Severo Ochoa Program (Principado de Asturias, Spain).

REFERENCES

- [1] Arias, B. et al., Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process Technol*, **89**, pp. 169–175, 2008.
- [2] Bioenergy <https://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/bioenergy/> 2011. Accessed on: 4 Aug. 2016.
- [3] Chen, W.H., Chapter 10 - Torrefaction. In: Negi S, Binod P, Larroche C (eds) *Pre-treatment of Biomass*. Amsterdam: Elsevier, pp. 173–192.
- [4] Chen, W.H. & Kuo, P.C., Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy*, **36**, pp. 6451–6460, 2011.
- [5] van der Stelt, M.J.C. et al., Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenergy*, **35**, pp. 3748–3762, 2011.
- [6] Chen, W.H. & Kuo, P.C., A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* **35**, pp. 2580–2586, 2010.
- [7] Chen, W.H., & Kuo, P.C., Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, **36**, pp. 803–811, 2011.
- [8] Ibrahim, R.H.H. et al., Physicochemical characterisation of torrefied biomass. *J Anal Appl Pyrolysis*, **103**, pp. 21–30, 2013.
- [9] Chiou, B.S. et al., Torrefaction of pomaces and nut shells. *Bioresour Technol*; **177**, pp. 58–65, 2015.
- [10] Matali, S. et al., Lignocellulosic Biomass Solid Fuel Properties Enhancement via Torrefaction. *Procedia Eng*, **148**, pp. 671–678, 2016.
- [11] Phanphanich, M. & Mani, S., Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresour Technol*, **102**, pp. 1246–1253, 2011.
- [12] Prins, M.J., Ptasinski, K.J. & Janssen, F., Torrefaction of wood - Part 2. Analysis of products. *J Anal Appl Pyrolysis*; **77**, pp. 35–40, 2006.
- [13] Strandberg, M. et al., Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. *Fuel Process Technol*, **134**, pp. 387–398, 2015.
- [14] Gil, M.V. et al., Grindability and combustion behavior of coal and torrefied biomass blends. *Bioresour Technol*, **191**, pp. 205–212, 2015.
- [15] Almeida, G., Brito, J.O. & Perré, P., Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresour Technol*, **101**, pp. 9778–9784, 2010.
- [16] Arteaga-Pérez, L.E. et al., Torrefaction of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus*: A combined experimental and modeling approach to process synthesis. *Energy Sustain Dev*, **29**, pp. 13–23, 2015.
- [17] Arteaga-Pérez, L.E. et al., Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: Focus on volatile evolution vs feasible temperatures. *Energy*, **93**, Part 2, pp. 1731–1741, 2015.
- [18] Chen, W.H., et al., Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction. *Energy*, **71**, pp. 40–48. 2014.



- [19] Nachenius, R.W. et al., Torrefaction of pine in a bench-scale screw conveyor reactor. *Biomass Bioenergy* **79**, pp. 96–104, 2015.
- [20] Martín-Lara, M.A. et al., Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. *Fuel*, **202**, pp. 109–117, 2017.
- [21] Lu, K.M. et al., Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresour Technol*, **123**, pp. 98–105, 2012.
- [22] Chen, W.H. et al., Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres. *Bioresour Technol*, **199**, pp. 367–374, 2016.
- [23] Chen, W.H. et al., Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresour Technol*, **146**, pp. 152–160, 2013.
- [24] Chen, W.H. et al., Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass. *Appl Energy* **114**, pp. 104–113, 2014
- [25] Uemura, Y. et al., Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen. *Fuel*, **103**, pp. 156–160, 2013.
- [26] Uemura, Y. et al., Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide. *Fuel* **144** pp. 171–179, 2015
- [27] Wang, C. et al., Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresour Technol*, **127**, pp. 318–325, 2013.
- [28] Rousset, P. et al., Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *J Anal Appl Pyrolysis*, **96**, pp. 86–91, 2012.
- [29] Melkior, T., Barthomeuf, C. & Bardet, M., Inputs of solid-state NMR to evaluate and compare thermal reactivity of pine and beech woods under torrefaction conditions and modified atmosphere. *Fuel*, **187**, pp. 250–260, 2017.
- [30] ASTM D1102-84(2013). *Standard Test Method for Ash in Wood*. West Conshohocken, PA: ASTM International <http://dx.doi.org/10.1520/d1102> (2013).
- [31] ASTM E871-82(2013). *Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*. West Conshohocken, PA: ASTM International <http://dx.doi.org/10.1520/e0871> (2013).
- [32] ASTM E872-82(2013). *Standard Test Method for Volatile Mater in the Analysis of Particulate Wood Fuels*. West Conshohocken, PA: ASTM International <http://dx.doi.org/10.1520/e0872> (2013).
- [33] ASTM E711-87(2004). *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter (Withdrawn 2004)*. West Conshohocken, PA: ASTM International <http://dx.doi.org/10.1520/e0711-87r04> (1987).
- [34] Álvarez, A. et al., Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresour Technol*, **216**, pp. 36–43, 2016.
- [35] Agarwal, A.K. et al., *Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development*. 1st ed. India: Springer, 2014.
- [36] Wilén, C. et al., *Wood torrefaction: pilot tests and utilisation prospects*. Kuopio, 2013.



5. Estudio cinético y simulación del proceso de combustión

La finalidad del trabajo incluido en el Capítulo 5 es la modelización de un combustor de biomasa en el que tendrá lugar la combustión. En este sentido, un aspecto clave para la modelización es conocer las cinéticas de combustión de la biomasa estudiada, lo que constituye el objeto de estudio de la *Publicación VI*. La simulación CFD en este Capítulo 5 se aplica a una caldera de baja potencia y es una mejora del modelo desarrollado por investigadores de la Universidad de Vigo (Collazo et al., 2012; Gómez et al., 2014, 2015a, 2015b, 2016, 2017).

5.1. Cinéticas de combustión

Como se comentó anteriormente, el estudio de la cinética de combustión es uno de los puntos importantes en la simulación del proceso de combustión de biomasa utilizando técnicas CFD.

La velocidad de conversión, $d\alpha/dt$, para una rampa de calentamiento constante, $\beta=dT/dt$, se expresa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) \cdot f(\alpha)$$

Y utilizando la ecuación de Arrhenius para definir $k(T)$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha)$$

Si se integra esta expresión entre los límites $x \in [0, x]$ e $T \in [T_0, T]$:

$$g(\alpha) = \int_0^x \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT = \frac{k_0 E_a}{\beta R} P\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

La función $P(E_a/RT)$ no tiene solución exacta y, por tanto, hay que emplear aproximaciones o métodos numéricos. En este punto existen básicamente 2 maneras de obtener las cinéticas:

- Métodos isoconversionales o sin modelo
- Métodos integrales

Existen distintos métodos isoconversionales de los cuales los más utilizados en cinéticas de biomasa son el Método de Flynn, Wall y Ozawa (FWO) (Flynn and Wall, 1966; Ozawa, 1965) y el Método de Kissinger, Akahira y Sunose (KAS) (Kissinger, 1957) que se describen a continuación.

Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Si se utiliza la aproximación de Doyle, con $20 \leq E_a/RT \leq 60$:

$$\ln \left[p \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right] \simeq -5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT}$$

La solución de la ecuación integral sería:

$$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{k_0 E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT}$$

Entonces, para α constante se representa $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ y se obtendría una línea recta cuya pendiente se puede utilizar para evaluar la energía de activación.

Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Este método se basa en la aproximación de Coats-Redfern, válida para $E_a/RT \gg 1$:

$$P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \simeq \frac{e^{-E_a/RT}}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2}$$

Entonces la ecuación del método KAS sería:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

Por tanto, la gráfica $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ para un valor de α constante debería ser una línea recta cuya pendiente puede utilizarse para evaluar la energía de activación.

Método de Coats-Redfern

Usando una aproximación asintótica para resolver la ecuación inicial se obtiene (Coats and Redfern, 1964):

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right) - \frac{E_a}{RT}$$

Si $2RT/E_a \ll 1$ se puede despreciar este término y la solución que se obtendría sería:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

Si se representa el término $\ln(g(x)/T^2)$ vs. $1/T$ se obtendría una línea recta. En este método, hay que elegir un modelo cinético (término $g(x)$) siendo el más habitual el de primer orden, $n=1$.

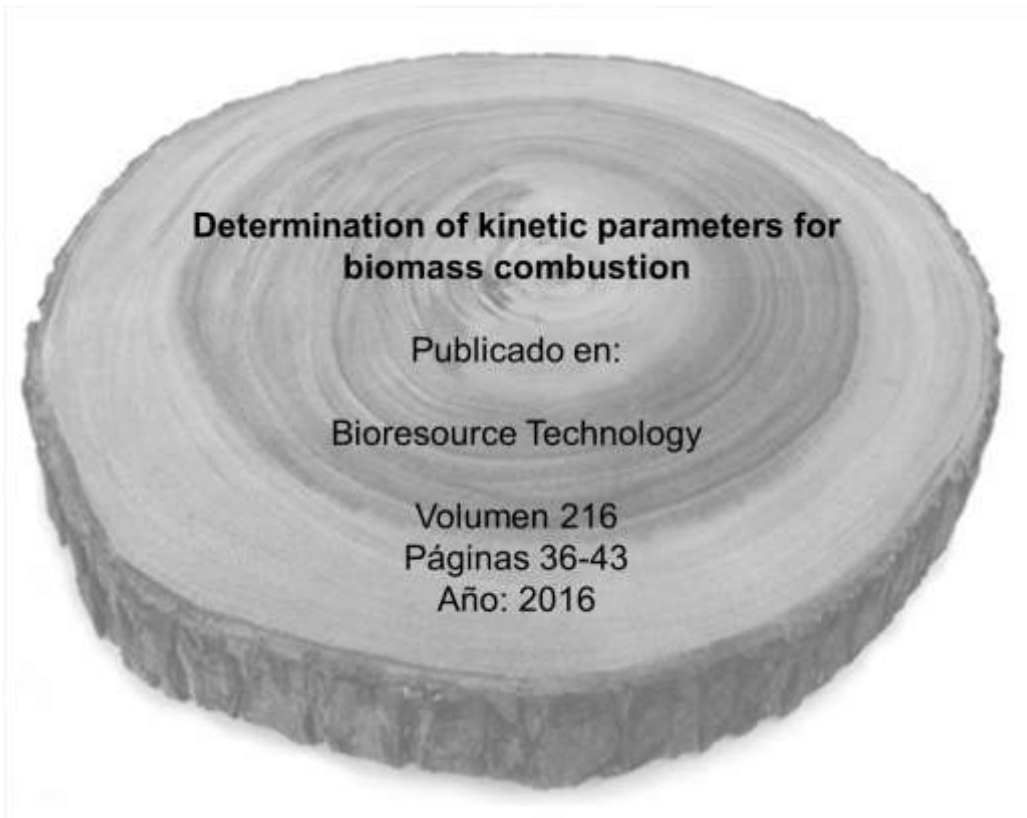
En este trabajo se ha realizado un estudio de las cinéticas de combustión de lignina y celulosa comerciales y de distintos tipos de biomasa (28 muestras). Las muestras de biomasa se seleccionaron de manera que se

contemplasen en el estudio biomasas de distintos orígenes como son combustibles comerciales, residuos industriales y forestales o cultivos energéticos. Para la obtención de las cinéticas de combustión se realizaron los experimentos en una termobalanza a distintas velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20 K/min) en atmósfera de aire (40 ml/min), de manera similar a otros autores (García-Maraver et al., 2015; Kok and Özgür, 2013; Maia and de Moraes, 2016).

En la información recogida de los experimentos se deduce que hay dos etapas de combustión para todas las muestras de biomasa a excepción del carbón vegetal y las muestras de lignina y celulosa comerciales. La primera de ellas relacionada con la combustión de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) y la segunda con la combustión de lignina. Por este motivo, el modelo propuesto es una cinética en dos etapas que, al estar parcialmente superpuestas, se unen mediante un factor que se calcula mediante una función modificada de Gompertz para cada biomasa.

Los resultados y su discusión de este trabajo se pueden ver en la *Publicación VI*, localizada en la sección 5.1.1.

5.1.1. Publicación VI



Este capítulo (p. 99-106) se corresponde con el artículo:

Álvarez, A., Pizarro, C., García, R., Bueno, J.L., Lavín, A.G., 2016. *Determination of kinetic parameters for biomass combustion*. En **Bioresource Technology**, 216, p. 36-43 (2016); doi:10.1016/j.biortech.2016.05.039

Debido a la política de autoarchivo de la publicación la versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.039>

Información facilitada por equipo RUO

5.2. Modelización de un combustor de biomasa

En este apartado se propone una modificación en el modelo de pirólisis del modelo de lecho tridimensional transitorio desarrollado por el Grupo de Tecnologías Energéticas (GTE) de la Universidad de Vigo y en colaboración con dicho grupo de investigación.

Los procesos térmicos que sufre la biomasa durante la combustión y que se tienen en cuenta a la hora de desarrollar el modelo CFD son los siguientes:

- Calentamiento inicial. Se produce desde la temperatura a la que entra el combustible en el equipo hasta que se alcanzan los 100 °C. Es un proceso que se produce por conducción entre cada partícula y el resto de partículas que forman el lecho.
- Secado. Es un proceso endotérmico que se produce cuando se alcanzan los 100 °C.
- Pirólisis. Una vez la biomasa está seca continua el proceso de calentamiento y empieza a descomponerse la biomasa. El mecanismo por el que se produce la pirólisis es muy complejo puesto que se producen muchas reacciones en las que intervienen un número de compuestos distintos muy elevado. Para hacer factible la simulación, este proceso se limita habitualmente a tres reacciones paralelas que dan lugar a los tres productos de pirólisis habituales: gas, tar y char.
- Combustión del char. Una vez finaliza la pirólisis se produce la combustión del char. El char tiene un contenido en carbono elevado y, por tanto, su poder calorífico también es elevado.

De todos los procesos anteriores, esta Tesis Doctoral solo propone modificar el modelo de pirólisis por lo que se explicará en mayor detalle.

El mecanismo empleado habitualmente para la descripción de la etapa de pirólisis es el unicomponente. Esto es, la biomasa es tratada como un único componente que se descompone térmicamente en tres fracciones (gas, tar y char) mediante reacciones paralelas. Sin embargo, el mecanismo unicomponente tiene ciertas limitaciones en lo que a flexibilidad se refiere puesto que las constantes cinéticas solo son válidas para biomásas con la misma distribución de componentes mayoritarios (Matta et al., 2017).

Existe un segundo grupo de mecanismos conocido como mecanismos multicomponente. En estos mecanismos la biomasa ya no se considera como un único componente, sino que se considera como un material compuesto cuyos componentes varían entre dos o tres y que habitualmente coinciden con los componentes mayoritarios (holocelulosa y lignina si se consideran dos componentes y celulosa, hemicelulosa y lignina cuando se consideran tres componentes). Cada uno de los componentes se piroliza generándose gas, tar y char mediante reacciones paralelas y sin que exista ningún tipo de interacción entre los componentes. Este tipo de mecanismos tienen mayor flexibilidad ante cambios en la composición de la biomasa y, por tanto, es el tipo de mecanismo que se implementa en el modelo modificado de la Universidad de Vigo.

El mecanismo propuesto considera que la biomasa está formada por dos únicos componentes, holocelulosa y lignina, que se descomponen a gas, tar y char de manera independiente entre sí, Figura 8.

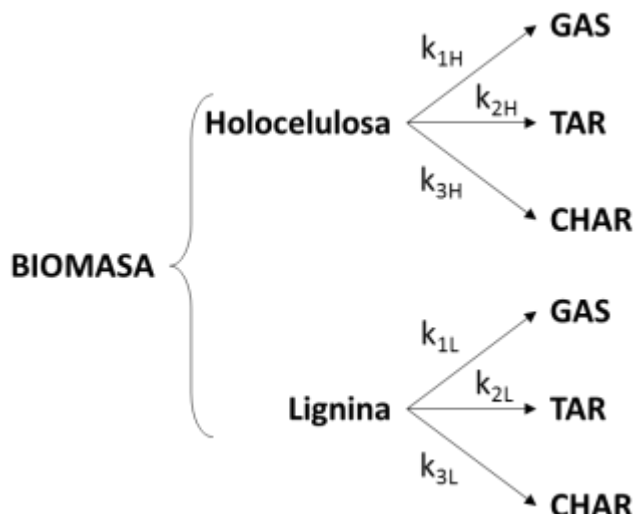


Figura 8. Mecanismo de pirólisis de la biomasa propuesto.

Las constantes cinéticas se calculan según la ecuación Arrhenius y los parámetros para todas ellas se pueden ver en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros cinéticos para el mecanismo propuesto en la Figura 8.

CINÉTICAS HOLOCELULOSA			
	TAR	GAS	CHAR
A, s ⁻¹	2.07E+11	5.78E+06	4.01E+04
E, J/mol	1.66E+05	1.15E+05	1.15E+05
CINÉTICAS LIGNINA			
	TAR	GAS	CHAR
A, s ⁻¹	1.50E+09	1.93E+06	5.78E+06
E, J/mol	1.44E+05	1.11E+05	1.11E+05

5.2.1. Procedimiento experimental

La validación de las cinéticas de pirólisis se ha llevado a cabo por contraste con los datos experimentales obtenidos en un combustor de lecho fijo. Este equipo consta de dos partes: la base o plenum y el tubo del combustor. El plenum está construido en acero al carbono con una

sección circular que reduce la turbulencia del aire antes de entrar en el combustor.

El tubo de la sección de combustión tiene un diámetro de 130 mm y una altura de 1050 mm. La rejilla del hogar es un plato perforado de 3 mm de espesor de acero al carbono con agujeros de 6 mm de diámetro representando un 35 % del área. Para realizar el seguimiento de las temperaturas en el lecho, se disponen 12 termopares tipo K cada 50 mm colocados radialmente de forma que el punto de medida se sitúe en el eje del tubo de la sección de combustión. El aire de combustión se introduce mediante un controlador de flujo másico de manera que la velocidad de flujo sea constante.

En cuanto al modelo de lecho, se puede considerar un modelo quasi-estacionario a pesar de ser un experimento en discontinuo debido a que la velocidad de cambio de las variables en el intervalo de interés es más baja que la velocidad de respuesta del sistema de medida y, por tanto, asimilable a un sistema continuo con alimentación inferior.

El modelo cinético se valida mediante la velocidad de avance del frente de ignición puesto que es el único modelo que se modifica respecto al modelo propuesto por el Grupo de Investigación en Tecnología Energética (GTE) de la Universidad de Vigo, no siendo necesarias otro tipo de comprobaciones del modelo. Esta velocidad de ignición se calcula conociendo el tiempo necesario para que se alcance una temperatura determinada entre dos termopares adyacentes. La temperatura empleada para estimar la velocidad de avance del frente de ignición es de 700 °C.

Como combustible para validar el modelo de pirólisis para simulación se utiliza pellets de madera cuyas propiedades y análisis se muestran en la

Tabla 3 y en las condiciones en las que la combustión está en la zona de control por reacción, concretamente una densidad de flujo de aire de $0.226 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y un ratio de exceso de aire de 0.49 que es uno de los casos estudiados por Porteiro *et al.* (Porteiro *et al.*, 2010). Para la simulación se utiliza el software ANSYS Fluent.

Tabla 3. Características y análisis del combustible utilizado en la validación del modelo de pirólisis.

Combustible	Pellets de madera
Densidad de partícula, kg/m^3	1180
Densidad aparente, kg/m^3	690
Diámetro equivalente, m	0.0076
Esfericidad	0.87
Porosidad en lecho	0.42
Empaquetado inicial	0.58
Análisis inmediato	
Humedad, %	6.2
Volátiles	68.9
Cenizas	0.7
Carbono Fijo	24.2
Poder Calorífico Inferior, MJ/kg	16.3
Aire estequiométrico, $\text{kg}_{\text{aire}}/\text{kg}_{\text{combustible}}$	5.79

5.2.2. Resultados experimentales

Una vez realizada la simulación, se calcula la velocidad de avance del frente de ignición con la siguiente ecuación:

$$m''_{ig} = \frac{\rho_P \varepsilon_i \Delta y}{\Delta t}$$

donde m''_{ig} es la densidad de flujo de combustible, es decir la velocidad de avance del frente de combustión, ρ_P es la densidad de la partícula, ε_i es el empaquetado inicial, Δy es la distancia entre termopares y Δt es el tiempo necesario para que se alcance la temperatura seleccionada

(700 °C) entre dos termopares adyacentes. Todos los parámetros son ya conocidos excepto el último que se puede calcular a partir de la simulación (Figura 9), obteniéndose un resultado de 455 s. Por tanto, la velocidad de avance del frente de ignición es de $0.075 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este resultado es ligeramente inferior al experimental ($0.08 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), con un error de tan solo el 6 %, validando por tanto el modelo propuesto.

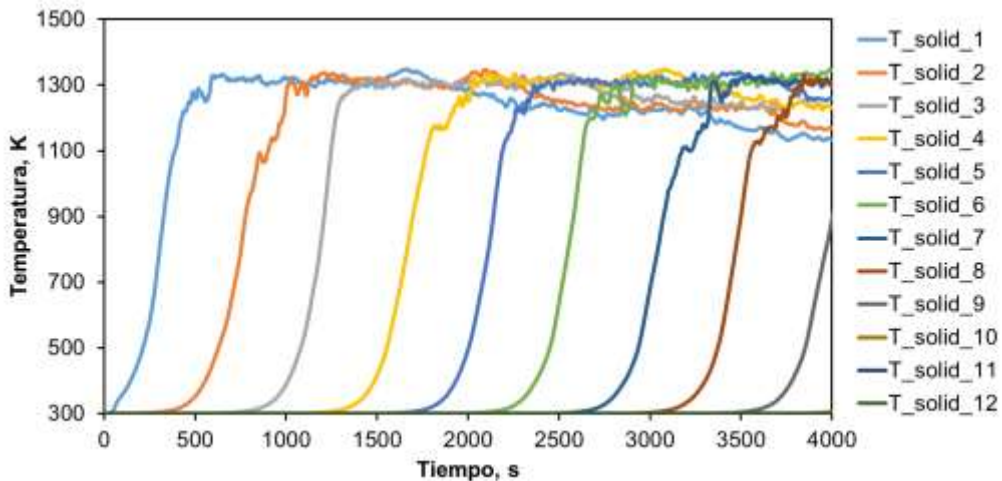


Figura 9. Temperatura en cada termopar con el tiempo.

6. Conclusiones

Las conclusiones principales obtenidas en la presente memoria se pueden resumir en la viabilidad de la biomasa como fuente alternativa de energía. Se ha demostrado la posibilidad de mejorar las características de la biomasa como combustible mediante dos tipos de torrefacción con efectos positivos en su almacenamiento, transporte y combustión. Se ha estudiado la composición de la biomasa basado en sus componentes principales y se estableció el grado de influencia de los mismos en una característica tan importante como el poder calorífico y se ha estudiado la posibilidad de la formación de depósitos durante su combustión. Por último, se ha estudiado su reactividad en combustión y se ha realizado una simulación euleriana de la combustión en lecho fijo de una caldera mejorando el modelo preexistente.

Las conclusiones específicas obtenidas para cada uno de los bloques temáticos en los que se distribuye la presente memoria se explican a continuación.

Caracterización del combustible

- El análisis composicional demuestra que existen diferencias entre la biomasa leñosa cuyo componente mayoritario es la celulosa y la biomasa no leñosa, tipo cáscaras y huesos, en las que el componente mayoritario es la lignina. Esto se aprecia fácilmente en el diagrama ternario con el primer tipo de biomosas dentro de los grupos CHL y CLH principalmente, y el segundo tipo de biomosas en los grupos LCH y LHC, mayoritariamente.
- El poder calorífico de la biomasa se puede calcular a partir del análisis composicional, siendo el componente con mayor

influencia la lignina y, por ello, las ecuaciones de correlación propuestas en este trabajo se basan en su contenido.

- El método desarrollado para la determinación de la holocelulosa en biomásas no leñosas mejora la deslignificación de la biomasa sin afectar a su cristalinidad y reduce en un 66 % el tiempo necesario para el proceso respecto al método estándar.
- Los índices de deposición junto con la clasificación de las cenizas en el diagrama ternario a partir de datos de fluorescencia de rayos X indican que las biomásas con alto riesgo de deposición son la cáscara de almendra, pellets de pino y hojas de piña, hoja de piña y orujillo de vid. Además, la cáscara de arroz presenta riesgo de corrosión debido a su acidez y la confirmación de la presencia de contenido de cloro en elevadas cantidades.

Mejora de la biomasa mediante torrefacción

- La temperatura óptima de torrefacción para biomásas maduras es de 240 °C. A dicha temperatura los rendimientos en masa y energía son de 80 % y 90 %, respectivamente. La excepción es el pino que, a dicha temperatura presenta valores más elevadas para ambos rendimientos, esto se debe a que es una biomasa más madura y más compleja que las demás biomásas estudiadas.
- Como consecuencia de la torrefacción, se reduce la humedad y aumenta el carbono fijo. Además, el poder calorífico aumenta debido a la reducción de los ratios atómicos H/C y O/C, esta reducción está ligada a la liberación de volátiles de bajo peso molecular.
- A la temperatura óptima, la lignina está ligeramente afectada por la torrefacción y contribuye a la formación de volátiles mediante la

liberación de aldehídos coniferílico y sinapílico que son los componentes mayoritarios en los pirogramas de todas las especies estudiadas a excepción del pino, cuyo componente mayoritario en el pirograma es el ácido dehidroabiético seguido por el aldehído coniferílico.

- Las cinéticas de torrefacción obtenidas en los estudios de torrefacción muestran un orden de reacción cercano a 2 y sin apenas diferencias entre los parámetros cinéticos de la torrefacción oxidativa y aquéllos pertenecientes a la torrefacción no oxidativa.

Estudio cinético y simulación del proceso de combustión

- Los métodos isoconversionales FWO y KAS no son adecuados para el estudio de la cinética de combustión en todo el intervalo de conversión.
- El método de Coats-Redfern se ha aplicado a las biomásas estudiadas dividiendo el intervalo de conversión en dos etapas que se unen mediante una ecuación modificada de Gompertz que resuelve muy bien dicha unión como se observa en las simulaciones.
- Se ha validado el nuevo modelo de pirólisis mediante simulación en software ANSYS Fluent y comparación con datos experimentales, obteniendo un error inferior al 6 %.

7. Conclusions

The main conclusions derived from this Doctoral Thesis can be summarized in the viability of biomass as an alternative source of energy. The chance of improving the characteristics of biomass as a fuel has been demonstrated through two different types of torrefaction with positive effects on storage, transport and combustion. The compositional analysis of biomass has been carried out establishing the degree of influence of this composition over the heating value. Besides, the chance of the formation of deposits during its combustion has been calculated. Finally, its combustion reactivity has been studied and an Eulerian simulation of the combustion in a fixed bed combustor has been carried out, improving the preexisting pyrolysis model.

The specific conclusions obtained for each chapter in which this report is distributed are explained below.

Enhancement of biomass through torrefaction

- The optimal torrefaction temperature for mature biomass was 240 °C. At that temperature, the mass and energy yields were 80% and 90%, respectively. The exception was the pine that, at this temperature presented higher values for both yields, this was due to the fact that it was a more mature biomass and more complex than the other biomasses studied.
- As a result of torrefaction, moisture was reduced and fixed carbon increased. In addition, the calorific value increased due to the reduction of the atomic ratios H/C and O/C, this reduction was linked to the release of low molecular weight volatiles.

- At optimal temperature, lignin was slightly affected by torrefaction and contributed to the formation of volatiles through the release of coniferyl and sinapyl aldehydes among others, which were the major components in the pyrograms of all the species studied, with the exception of pine, whose major component in the pyrogram was the dehydroabietic acid followed by the coniferyl aldehyde.
- The torrefaction kinetics obtained in the torrefaction studies showed a reaction order close to 2 and there were hardly any differences between the kinetic parameters of oxidative torrefaction and those belonging to non-oxidative torrefaction.

Biomass characterization

- The compositional analysis showed that there were differences between the woody biomass whose major component is cellulose and the non-woody biomass, such as husks and stones, in which the main component is lignin. This can be seen in the ternary diagram with the first type of biomass within the CHL and CLH groups mainly, and the second type of biomass within the LCH and LHC groups, mostly.
- The heating value of biomass can be estimated from compositional analysis, lignin was the component with the greatest influence and, therefore, the equations proposed in this work were based on their content.
- The experimental procedure developed for the determination of holocellulose in non-woody biomass improved the delignification of the biomass without affecting its crystallinity and reduced by 66% the time necessary for the process with respect to the standard method.

- The deposition indexes together with ash classification in ternary diagram from X-ray fluorescence data indicate that those biomass with high deposition risk were almond shell, pine and pineapple leaves pellets, pineapple leaves and grape pomace. Moreover, rice husk showed some corrosion risk due to its acidity and the high amount of high chlorine content.

Kinetic study and simulation of the combustion process

- Isoconversional FWO and KAS methods were not suitable for the study of combustion kinetics throughout the conversion range.
- The Coats-Redfern method was applied to the biomass samples studied by dividing the conversion range into two stages that were joined by a modified Gompertz equation that solves this junction very well as observed in the simulations.
- The proposed pyrolysis model has been validated by simulation in ANSYS Fluent software and comparison with experimental data, obtaining an error of less than 6%.

Referencias

- Agarwal, A.K., Pandey, A., Gupta, A.K., Aggarwal, S.K., Kushari, A., 2014. *Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development*, 1st ed. Springer, India.
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M.G., Rubiera, F., Pis, J.J., 2008. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process. Technol.* 89, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>
- ASTM D1103-60(1977), 1977. Method of test for alpha-cellulose in wood (withdrawn 1985).
- ASTM D1104 - 56(1978), 1978. Method of Test for Holocellulose in Wood (Withdrawn 1985).
- ASTM E711-87(2004), 1987. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter (Withdrawn 2004). ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bergman, P.C.A., Boersma, A.R., Zwart, R.W.R., Kiel, J.H.A., 2005. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations “Biocoal.” ECN-report, ECN-C--05-013.
- Bueno, J.L., G. Lavín, A., Pizarro, C., García, R., 2012. *Biomasa: caracterización de un recurso energético*. Universidad de Oviedo, Oviedo.
- Chen, W.-H., 2015. Chapter 10 - Torrefaction, in: Negi, S., Binod, P., Larroche, C. (Eds.), *Pretreatment of Biomass*. Elsevier, Amsterdam, pp. 173–192.
- Chen, W.-H., Kuo, P.-C., 2011. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 36, 6451–6460. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.022>
- Chen, W.-H., Kuo, P.-C., 2010. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies 35, 2580–2586. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.054>

- Chen, W.-H., Peng, J., Bi, X.T., 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44, 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
- Coats, A.W., Redfern, J.P., 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature* 201, 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
- Collazo, J., Porteiro, J., Míguez, J.L., Granada, E., Gómez, M.A., 2012. Numerical simulation of a small-scale biomass boiler. *Energy Convers. Manag., IREC 2011, The International Renewable Energy Congress* 64, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.05.020>
- European Environment Agency (EEA), 2010. Europe 2020: A strategy for smart, sustainable and inclusive growth [WWW Document]. *Eur. Environ. Agency EEA*. URL <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/com-2010-2020-europe-2020> (accessed 2.14.18).
- Fang, M.X., Shen, D.K., Li, Y.X., Yu, C.J., Luo, Z.Y., Cen, K.F., 2006. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.12.010>
- Fang, X., Jia, L., Yin, L., 2013. A weighted average global process model based on two-stage kinetic scheme for biomass combustion. *Biomass Bioenergy* 48, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.11.011>
- Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* 70A, 487. <https://doi.org/10.6028/jres.070A.043>
- Gangavati, P.B., Safi, M.J., Singh, A., Prasad, B., Mishra, I.M., 2005. Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud. *Thermochim. Acta* 428, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.09.026>
- Garcia-Maraver, A., Perez-Jimenez, J.A., Serrano-Bernardo, F., Zamorano, M., 2015. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees. *Renew. Energy* 83, 897–904. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.049>
- Gil, M.V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F., 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-

- combustion. *Bioresour. Technol.* 101, 5601–5608. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.008>
- Gómez, M.A., Porteiro, J., De la Cuesta, D., Patiño, D., Míguez, J.L., 2017. Dynamic simulation of a biomass domestic boiler under thermally thick considerations. *Energy Convers. Manag.* 140, 260–272. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.006>
- Gómez, M.A., Porteiro, J., de la Cuesta, D., Patiño, D., Míguez, J.L., 2016. Numerical simulation of the combustion process of a pellet-drop-feed boiler. *Fuel* 184, 987–999. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.082>
- Gómez, M.A., Porteiro, J., Patiño, D., Míguez, J.L., 2015a. Fast-solving thermally thick model of biomass particles embedded in a CFD code for the simulation of fixed-bed burners. *Energy Convers. Manag.* 105, 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.059>
- Gómez, M.A., Porteiro, J., Patiño, D., Míguez, J.L., 2015b. Eulerian CFD modelling for biomass combustion. Transient simulation of an underfeed pellet boiler. *Energy Convers. Manag.* 101, 666–680. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.003>
- Gómez, M.A., Porteiro, J., Patiño, D., Míguez, J.L., 2014. CFD modelling of thermal conversion and packed bed compaction in biomass combustion. *Fuel* 117, 716–732. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.078>
- IDAE, 2017. Info IDAE: Biomasa: recursos y mercados (No. 27), Biomasa: un recurso para todos.
- IDAE, 2011. Evaluación del potencial de energía de la biomasa. Herramienta informática para la valoración de recursos (Estudio técnico No. 14), Estudios Técnicos PER 2011-2020. IDAE, Madrid.
- International Energy Agency, 2017a. Technology Roadmap. Delivering Sustainable Bioenergy. International Energy Agency, Paris.
- International Energy Agency, 2017b. Key world energy statistics. Paris.
- Kissinger, H.E., 1957. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 29, 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- Kok, M.V., Özgür, E., 2013. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Process. Technol.* 106, 739–743. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.010>

- Lackner, M., Winter, F., Agarwal, A.K. (Eds.), 2010. Handbook of combustion. Wiley-VCH, Weinheim.
- Maia, A.A.D., de Morais, L.C., 2016. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresour. Technol.* 204, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.055>
- Matta, J., Bronson, B., Gogolek, P.E.G., Mazerolle, D., Thibault, J., Mehrani, P., 2017. Comparison of multi-component kinetic relations on bubbling fluidized-bed woody biomass fast pyrolysis reactor model performance. *Fuel* 210, 625–638. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.092>
- Miller, R.S., Bellan, J., 1997. A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. *Combust. Sci. Technol.* 126, 97–137. <https://doi.org/10.1080/00102209708935670>
- Ozawa, T., 1965. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- Porteiro, J., Patiño, D., Collazo, J., Granada, E., Moran, J., Miguez, J.L., 2010. Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor. *Fuel* 89, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.024>
- Salmenoja, K., Makela, K., 2000. Chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with biomass, in: Proceedings to the 5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers. Presented at the INFUB, Rio Tinto, Portugal.
- Secretaría General Técnica, Subdirección General de Estadística, 2016. Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos. Resultados 2016 (No. 013-17-120– 0). Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
- Shafizadeh, F., Chin, P.P.S., 1977. Thermal Deterioration of Wood, in: Goldstein, I.S. (Ed.), *Wood Technology: Chemical Aspects*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C., pp. 57–81. <https://doi.org/10.1021/bk-1977-0043.ch005>
- Shen, D.K., Gu, S., Luo, K.H., Bridgwater, A.V., Fang, M.X., 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* 88, 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.034>

- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D., 2008. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP) (Revised August 2012). National Renewable Energy Laboratory.
- Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., 2005. Determination of extractives in biomass (Laboratory Analytical Procedure). NREL.
- TAPPI, 2012. TAPPI T 212 - One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp | Engineering360.
- Wang, G., Zhang, J., Shao, J., Ren, S., 2014. Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion. *Thermochim. Acta* 591, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.07.019>
- Wilén, C., Jukola, P., Järvinen, T., Sipilä, K., Verhoeff, F., Kiel, J., Valtion teknillinen tutkimuskeskus, 2013. Wood torrefaction: pilot tests and utilisation prospects. Kuopio.
- Wise, L.E., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade J.* 122, 35–43.
- World Energy Council, 2016. World Energy Resources. Bioenergy. World Energy Council, London, UK.