

## DETERMINATION OF EXPERIMENTAL CORRELATIONS FOR ESTIMATING THE PROPERTIES OF SOLID BIOFUELS FROM IMMEDIATE AND ELEMENTAL ANALYSIS

Pablos Castro, A.; Saldarriaga Elorza, J. F. ; Amutio Izagirre, M.; Aguado Zarraga, R.;  
Olazar Aurrekoetxea, M.

UPV/EHU

The use of vegetable biomass as fuel requires the determination of various physicochemical parameters that determine operating parameters. Among them, High Heating Value (HHV) which determines the operation temperature and elemental analysis, which establishes the combustion stoichiometry, are essential to know. This paper provides a equations that serve as a tool to estimate easily the elemental composition and HHV of residual biomasses from proximate analysis data, and the HHV from the elemental composition. The literature has been reviewed to identify the proposed correlations and four types of lignocellulosic biomass have been used, which can be valued energetically by combustion: Walnut Fern, olive and miscanthus. The equations are fixed by an Scilab algorithm, obtaining correlations for the estimation of HHV carbon, oxygen, hydrogen, nitrogen and sulfur values very precisely. This tool will be integrated into a rigorous model that allows the prediction of combustion behavior of different types of biomasses.

**Keywords:** *Solid biofuels; Combustion; HHV; Proximate analysis; Ultiroperty estimationmate analysis*

## DETERMINACIÓN DE CORRELACIONES EXPERIMENTALES PARA LA ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES DE BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS A PARTIR DE LOS ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL

El empleo de la biomasa vegetal como combustible requiere de la determinación de varios parámetros fisicoquímicos que condicionan los parámetros de operación. Entre ellos resultan imprescindibles el poder calorífico superior (PCS), que permite determinar la temperatura de operación, y el análisis elemental, que establece la estequiometría de la combustión. El presente trabajo proporciona ecuaciones que sirven como herramienta para estimar fácilmente la composición elemental y el PCS de la biomasa residual a partir de datos de análisis inmediato, así como la estimación del PCS a partir de la composición elemental. Se ha revisado la bibliografía para identificar las relaciones propuestas y se han empleado cuatro tipos de biomasa lignocelulósica susceptibles de ser valorizadas energéticamente por combustión: nuez, helecho, olivo y miscanthus. Las ecuaciones se ajustan mediante un algoritmo realizado en Scilab, logrando correlaciones que estiman los valores del PCS, carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre de una manera muy precisa. Esta herramienta posteriormente se integrará en un modelo riguroso que permita la predicción del comportamiento en la combustión de distintas formas de biomasa vegetal.

**Palabras clave:** *Biocombustibles sólidos; Combustión; PCS; Análisis inmediato; Análisis elemental; Estimación de propiedades*

Correspondencia: aitorpablos@gmail.com

## 1. Introducción

En la antigüedad el suministro de energía se basaba en la biomasa, y aún hoy en día ésta sigue siendo una importante fuente de energía en los países en vías de desarrollo. La biomasa se une siempre al origen de la vida, ya que se ha usado a lo largo de toda la historia de la humanidad. Aun así, está llamada a ser uno de los mayores recursos explotables en el futuro. Hoy en día, están en aumento las investigaciones en el campo de la biomasa, centradas en la búsqueda de soluciones de eficiencia energética que permitan nuevos modelos de negocio.

La importancia de la biomasa ha tenido altibajos a lo largo de los años, el hombre la ha utilizado desde la antigüedad como fuente de energía, pero cuando el uso de combustibles fósiles aumentó, la biomasa fue rechazada y rebajada a un nivel inferior, donde su contribución a la energía primaria era insignificante. Sin embargo, en la última década el desarrollo en el campo de la biomasa ha sufrido un aumento muy alto basado en la búsqueda de tecnologías más eficientes.

Actualmente la biomasa proporciona el 14% de las necesidades energéticas mundiales (Shen et al. 2009; Huang et al. 2011). Sin embargo, en los países industrializados sólo aporta un 3% de la energía primaria, con excepción de los países nórdicos, donde el uso de plantas de biomasa para la calefacción urbana es muy común. En los países en desarrollo, basados en el consumo de madera, contribuye un 38% de la demanda de energía. En algunos países africanos, por ejemplo, este porcentaje se eleva al 90%. Teniendo en cuenta el uso de la biomasa en el mundo, un 75% es para uso personal y un 25% de uso industrial.

La biomasa ofrece ventajas importantes como materia prima para la combustión, debido a la alta volatilidad del combustible y la alta reactividad tanto del combustible como del char resultante. Las propiedades de los biocombustibles sólidos definen su comportamiento durante la combustión, por lo que la caracterización de biomasa es el primer paso para evaluar la viabilidad técnica y económica de estas instalaciones, y además, es necesario cuando se reciben nuevas biomásas diferentes para cerciorarse de lograr unas condiciones de funcionamiento adecuadas.

La determinación de las propiedades químicas y físicas requieren análisis específicos que, además de ser costosos y sofisticados técnicamente, retrasan la obtención de resultados y toma de decisiones. El poder calorífico superior (PCS), el análisis elemental y el análisis primario proporcionan información valiosa sobre comportamiento durante la combustión, y se ha demostrado que tienen relación entre ellas. Así, se han evaluado las propiedades físicas y químicas, generándose una variedad de correlaciones que predicen las condiciones óptimas para que estas biomásas puedan ser aplicadas como biocombustibles. Es así como Saidur et al. (2011) y Parikh et al. (2005), evaluaron una serie de correlaciones con el fin de predecir el poder calorífico a partir del análisis inmediato. De igual manera (Saldarriaga et al. 2012), propusieron una herramienta que permitiera el cálculo a partir de un análisis rápido del poder calorífico a partir del análisis inmediato. En este trabajo, se pretende dar un paso más y se proponen correlaciones que sirven como herramienta para estimar fácilmente la composición elemental y el PCS de la biomasa residual a partir de datos de análisis inmediato, así como la estimación del PCS a partir de la composición elemental.

## 2. Metodología

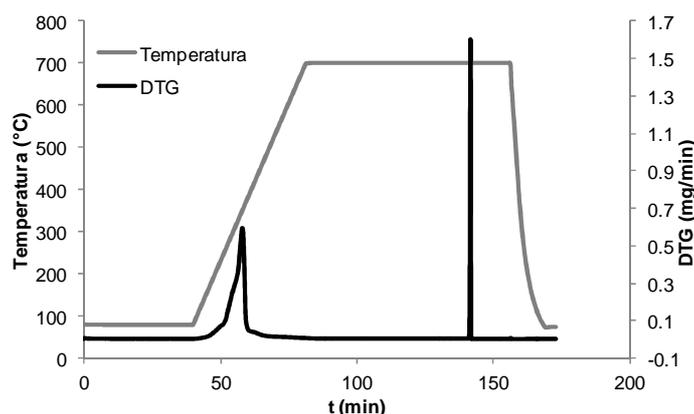
Se han identificado y caracterizado cuatro tipos diferentes de biomásas: (1) *Juglans regia* (nogal), (2) *Olea europaea* (olivo), (3) *Pteridium aquilinum* (helecho), (4) *Miscanthus sinensis* (miscanthus). El análisis primario se realizó en una balanza termogravimétrica (Q500IR TA Instruments) para la determinación de la materia volátil (MV), el carbono fijo (CF) y ceniza

(A) (Figura 1), mientras que el análisis elemental se realizó en un Analizador de Euroventor EA para establecer el contenido de C, H, O, N y S. El PCS se midió en una bomba isoperibolica (Parr 1356) tal y como se puede ver en la Tabla 1 (Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2012; Parikh et al. 2005). Además, se llevaron a cabo otros análisis para la caracterización estándar (humedad, distribución de tamaño de partícula, densidad real y aparente). La metodología del análisis termogravimétrico que se implementó permitió a partir de un solo experimento determinar el contenido de humedad, materia volátil, carbón fijo, cenizas.

**Tabla 1. Propiedades medidas para la Caracterización de la Biomasa**

Propiedad (% peso, b.s.)	Juglans regia	Pteridium aquilinum	Olea europaea	Miscanthus sinensis
Humedad	7.40	8.20	6.45	8.09
Materia Volátil	78.67	68.27	72.21	83.32
Carbono Fijo	21.08	22.09	27.21	12.27
Cenizas	0.25	9.63	0.58	4.41
C	43.29	36.30	42.35	36.39
H	6.38	5.53	6.42	5.945
N	0.15	1.28	0.08	0.54
O	49.91	47.76	50.55	52.64
S	0.01	0.35	0.01	0.26
PCS (MJ/kg)	12.41	10.53	12.67	9.76

**Figura 1: Curva DTG obtenida de la prueba realizada en la rampa de 15 °C/min**



Para el ajuste de los datos se ha creado un algoritmo de Scilab, basado en el comando `leastsq` para ajuste de curvas. La función objetivo se definió en relación a Parikh, Channiwala y Ghosal (2005) y se refiere al Error Medio Absoluto (EMA) (1).

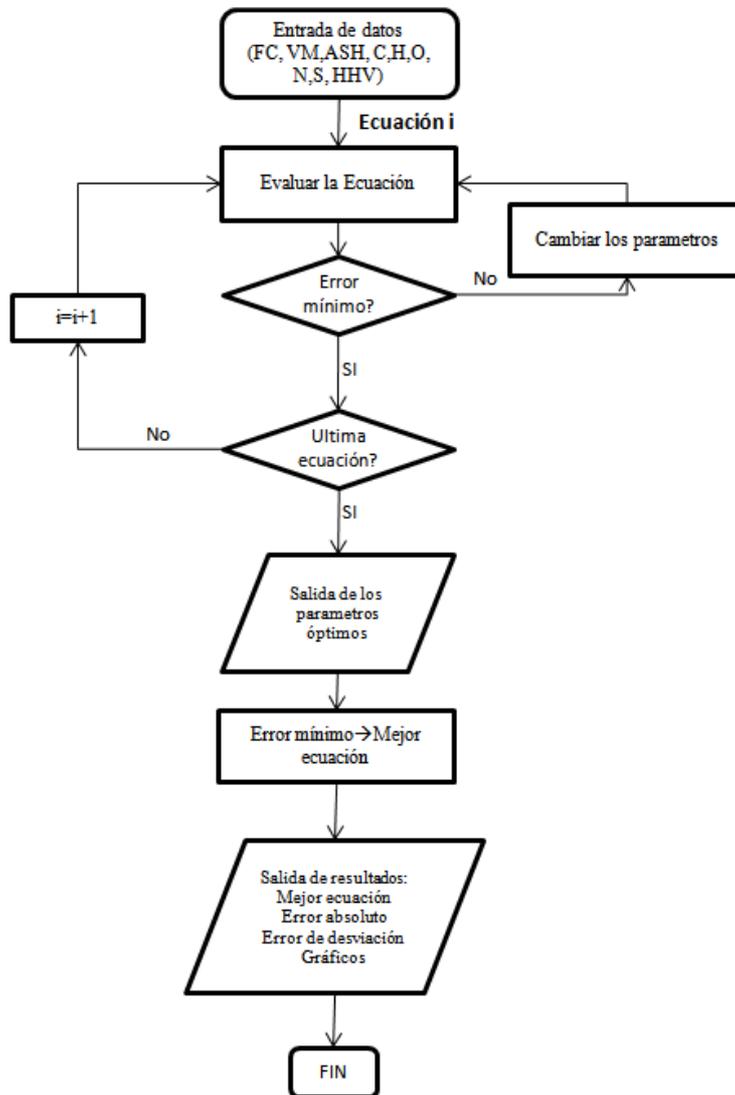
$$EMA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\text{Valor calculado} - \text{Valor experimental}}{\text{Valor experimental}} \right| \quad (1)$$

Para identificar la mejor correlación para predecir tanto PCS y composición elemental (CE), se han obtenido de la literatura varias ecuaciones y se han realizado nuevas propuestas basadas en los resultados de ajuste y las tendencias observadas (Tabla 2). El diagrama de flujo del programa empleado es el presentado en la Figura 2.

**Tabla 2. Correlaciones usadas para el ajuste de datos.**

	Ec.
$CE = aCF + b \frac{CF}{MV} + cMV$	(2)
$CE = aCF + bMV$	(3)
$CE = aCF + bMV^c$	(4)
$CE = aCF^b + cMV$	(5)
$CE = CF + aMV$	(6)
$PCS = aCF + bMV + cA$	(7)
$PCS = aCF + bMV$	(8)
$PCS = aCF + bMV^c$	(9)
$PCS = 0.328C + 1.119H + 0.0928S$	(10)
$PCS = 0.328C + 1.119H + 0.0928S + a(O+N) + bA + c$	(11)
$PCS = a(0.328C + 1.119H + 0.0928S) + b(O+N) + cA$	(12)
$PCS = a(0.328C + 1.119H) + 0.0928S - 0.0238N + bO + cA$	(13)
$PCS = aC + b \left( H - \frac{O}{8} \right) + cS$	(14)
$PCS = \left[ a \left( \frac{H}{1 - \frac{A}{100}} \right) + b \right] \left[ \frac{C}{3} + H - \left( O - \frac{S}{8} \right) \right]$	(15)
$PCS = \left[ a \left( \frac{O}{1 - \frac{A}{100}} \right) + b \right] \left[ \frac{C}{3} + H - \left( O - \frac{S}{8} \right) \right]$	(16)
$PCS = \left[ a \left( \frac{C}{1 - \frac{A}{100}} \right) + b \right] \left[ \frac{C}{3} + H - \left( O - \frac{S}{8} \right) \right]$	(17)
$PCS = aC + b$	(18)
$PCS = a \left( \frac{C}{H} \right) + b(O+N) + c$	(19)

Figura 2: Diagrama de flujo de la herramienta utilizada para el procesamiento de los datos



### 3. Resultados

Los valores de la Tabla 1 y los correspondientes a un total de un 46 formas de biomasa vegetal provenientes de la bibliografía (Vassilev et al. 2010; Channiwala and Parikh 2002; Link et al. 2012) se ajustaron a las ecuaciones de la Tabla 2 para identificar la correlación de mejor ajuste. Las Figuras 3, 4 y 5 muestran la representación gráfica de los datos experimentales vs calculados con las correlaciones de mejor ajuste. Los puntos negros corresponden a las biomásas estudiadas en este trabajo y los puntos grises a los resultados obtenidos de la bibliografía. En la Tabla 3 se muestran los mejores parámetros de ajuste y los valores del EMA para las biomásas estudiadas.

Tabla 3. Mejor ecuación de ajuste, parámetros y EMA.

Propiedad	Ec.	a	b	c	EMA (%)
PCS a partir de A.I.	(7)	0.25817	0.09576	-0.08835	1.97

Propiedad	Ec.	a	b	c	EMA (%)
PCS a partir de A.E.	(12)	0.99588	-0.17580	-0.17514	1.24
C		0.22428	25.576	0.42174	2.29
H		-0.08115	9.1244	0.07567	0.30
N	(2)	-0.33412	18.846	0.02202	22.80
O		0.75660	-27.567	0.59806	1.62
S		-0.18152	10.415	0.01049	4.46

Figura 3: Datos Experimentales vs Calculados para el PCS a partir del Análisis Primario

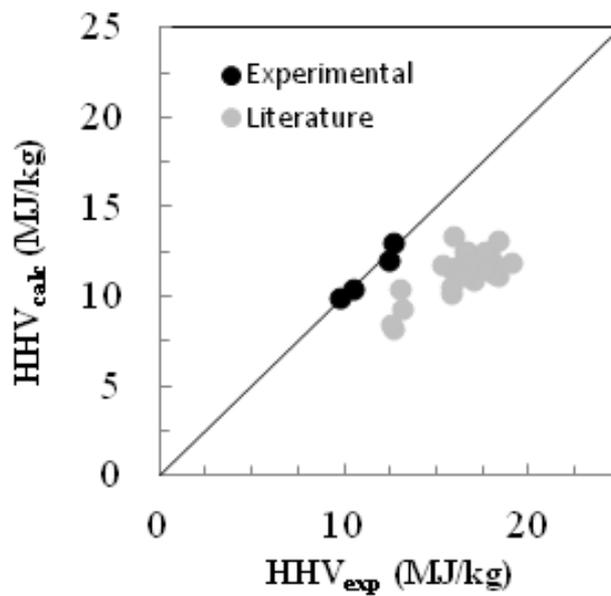
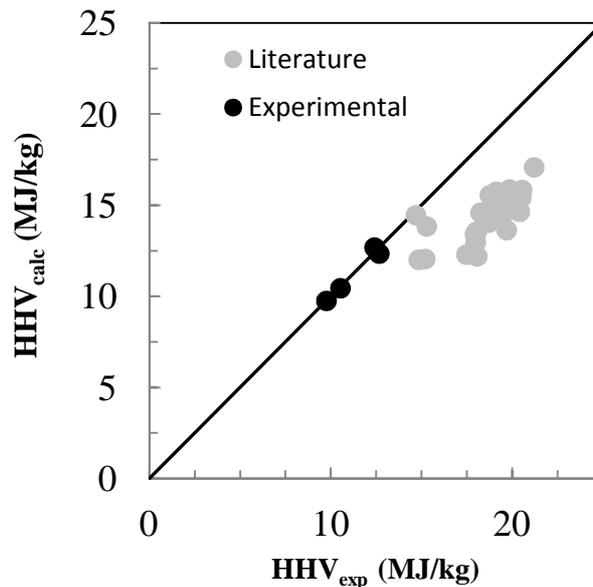
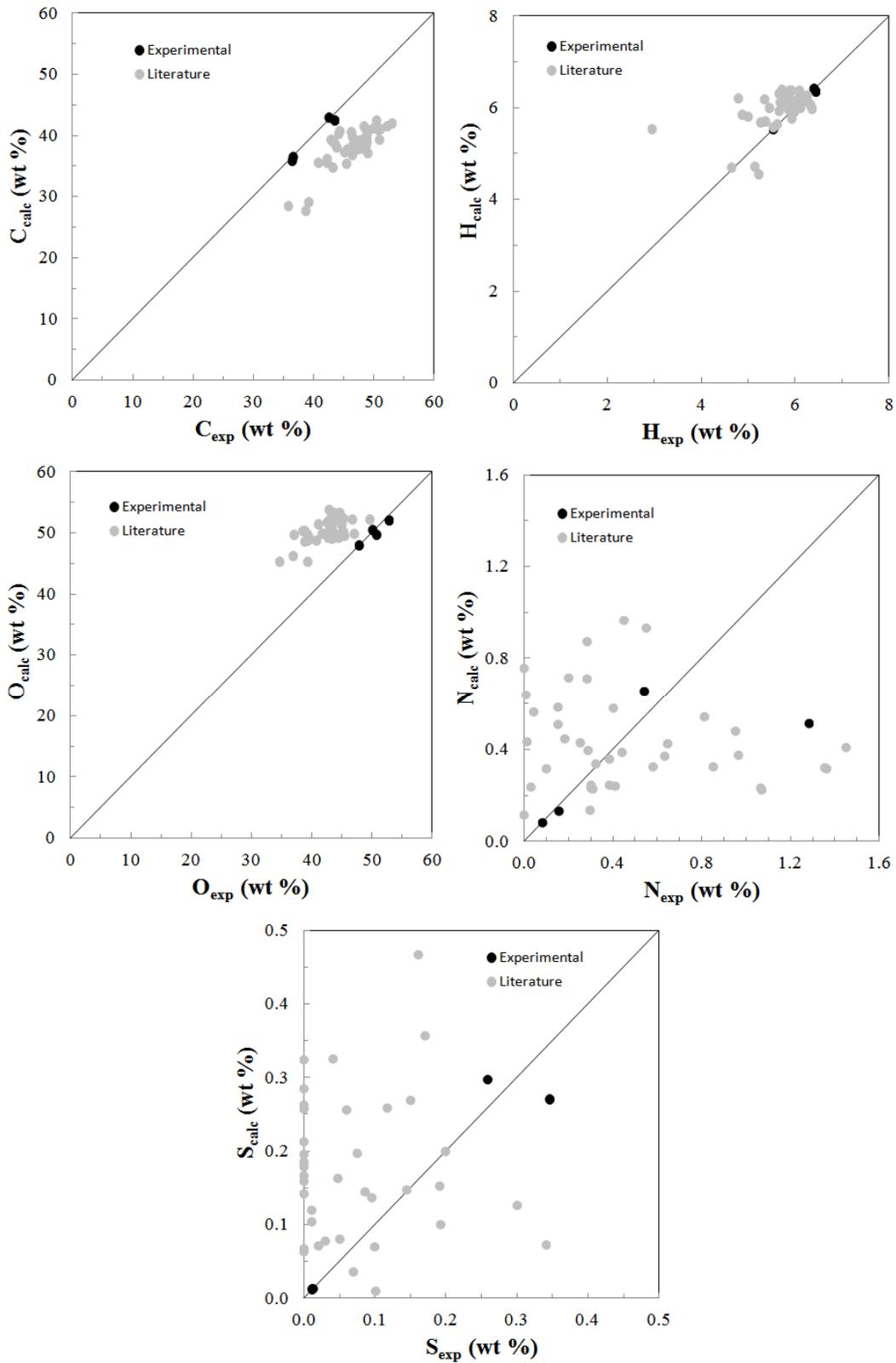


Figura 4: Datos Experimentales vs Calculados para el PCS a partir del Análisis Elemental



**Figura 5: Datos Experimentales vs Calculados para la Composición Elemental a partir del Análisis Primario**



Como puede verse, las ecuaciones muestran un alto grado de exactitud en la predicción de los datos experimentales. El ajuste es muy correcto para todos los datos excepto el nitrógeno ya que se obtienen errores por debajo del 5%. Esto es algo lógico ya que ni el nitrógeno ni el azufre parecen tener relación con el CF, ni con la MV ni con las cenizas. Además, se encontró que estos resultados son mejores que los obtenidos con las ecuaciones propuestas en la literatura (Channiwala and Parikh 2002; Parikh et al. 2005; Parikh et al. 2007). Esto demuestra que estas ecuaciones pueden estimar el PCS y CE de un grupo de biomásas con una precisión bastante buena. Además, ya que los resultados obtenidos a partir del análisis inmediato (EMA de 1,97%) no distan mucho de los obtenidos por el análisis elemental (EMA de 1,24%), se prefiere realizar el primero ya que es una prueba mucho más sencilla y, como se puede comprobar, de la que se obtienen datos igualmente muy fiables.

#### **4. Conclusiones**

Se ha comprobado que las ecuaciones obtenidas en este trabajo aseguran una buena estimación de la CE y PCS de la biomasa residual, que son de crucial importancia para el diseño de la instalación de combustión de biomasa. Para la biomasa analizada se ha conseguido una estimación de la alta precisión que permiten realizar un primer diseño de la operación muy aceptable. Esto permite la consecución de datos fiables a partir de una prueba simple, tales como análisis inmediato, con un notable ahorro de tiempo y dinero.

#### **5. Agradecimientos**

Este trabajo ha sido realizado con el soporte financiero del Ministerio de Ciencia y Tecnología del Gobierno de España (Proyecto CTQ 2010-16133). Aitor Pablos agradece a la UPV/EHU por la beca doctoral Juan Saldarriaga agradece al Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias (Colombia) por la beca doctoral.

#### **6. Referencias**

- Channiwala, S. A., and P. P. Parikh. 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 81 (8):1051-1063.
- Demirbas, A. 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 76 (5):431-434.
- Huang, C., C. Li, and G. Shi. 2012. Graphene based catalysts. *Energy & Environmental Science* 5 (10).
- Link, S., S. Arvelakis, A. Paist, A. Martin, T. Liliedahl, and K. Sjostrom. 2012. Atmospheric fluidized bed gasification of untreated and leached olive residue, and co-gasification of olive residue, reed, pine pellets and Douglas fir wood chips. *Applied Energy* 94:89-97.
- Parikh, J., S. A. Channiwala, and G. K. Ghosal. 2005. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 84 (5):487-494.
- Parikh, J., S. A. & Channiwala. 2007. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel* 86 (12-13):1710-1719.
- Saidur, R., E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, & S. Mekhilef. 2011. A review on biomass as fuel for boilers. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15 (5):2262-2289.

- Saldarriaga, J. F., A. Pablos, M. Amutio, R. Aguado, & M. Olazar. (2012). Validation of experimental correlations for calculating HHV from proximate analysis of biomass materials. Paper read at ANQUE International Congress of Chemical Engineering "Innovating for the future", at Sevilla, España.
- Shen, D. K., S. Gu, K. H. Luo, A. V. Bridgwater, & M. X. Fang. (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* 88 (6):1024-1030.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89 (5):913-933.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94 (1):1-33.