

APROVECHAMIENTO TERMOQUÍMICO DE LA BIOMASA

Rafael Bilbao Duñabeitia
Grupo de Procesos Termoquímicos
Instituto de Investigación en Ingeniería en Aragón
(I3A)
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

ÍNDICE

- TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA

- PROCESOS Y PRODUCTOS

- PIRÓLISIS

- GASIFICACIÓN

ÍNDICE

➤ TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA

➤ PROCESOS Y PRODUCTOS

➤ PIRÓLISIS

➤ GASIFICACIÓN



TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA

BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

➤ Material sólido

➤ Humedad relativamente baja

➤ Componentes mayoritarios

- Celulosa (40-50 %): Polímeros de glucosa $(C_6H_{10}O_5)_n$

$$n \cong 10.000$$

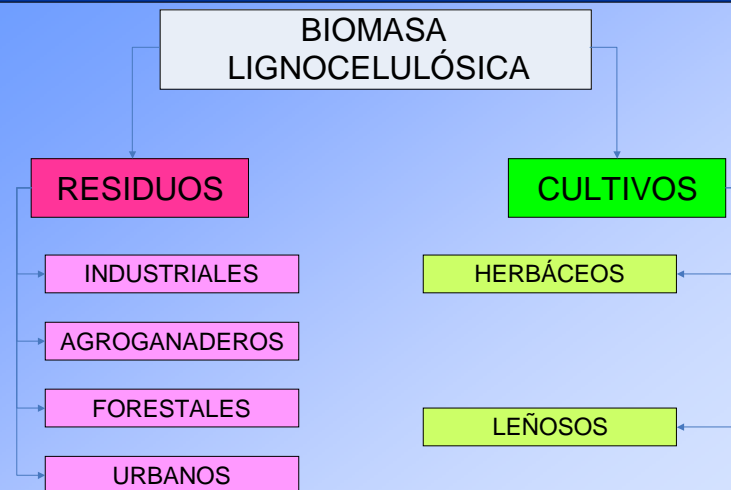
- Hemicelulosa (25-35 %): Polímeros de azúcares C_5 y C_6

$$n \cong 150$$

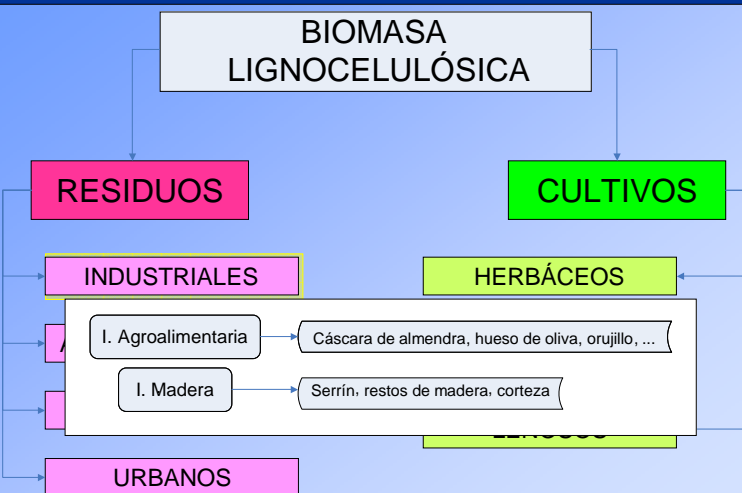
- Lignina (16-33 %): Polímeros ramificados tridimensionales de unidades fenólicas



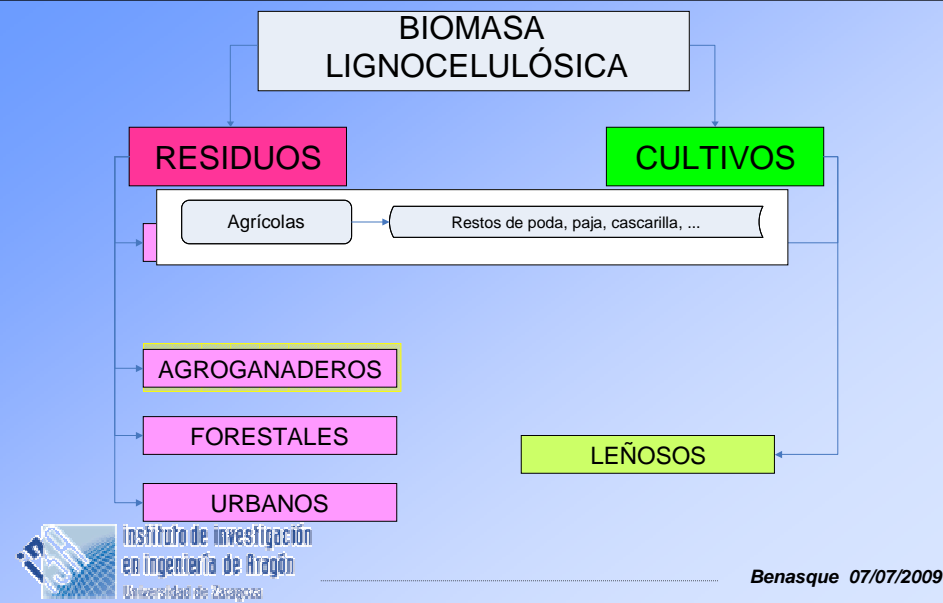
TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA



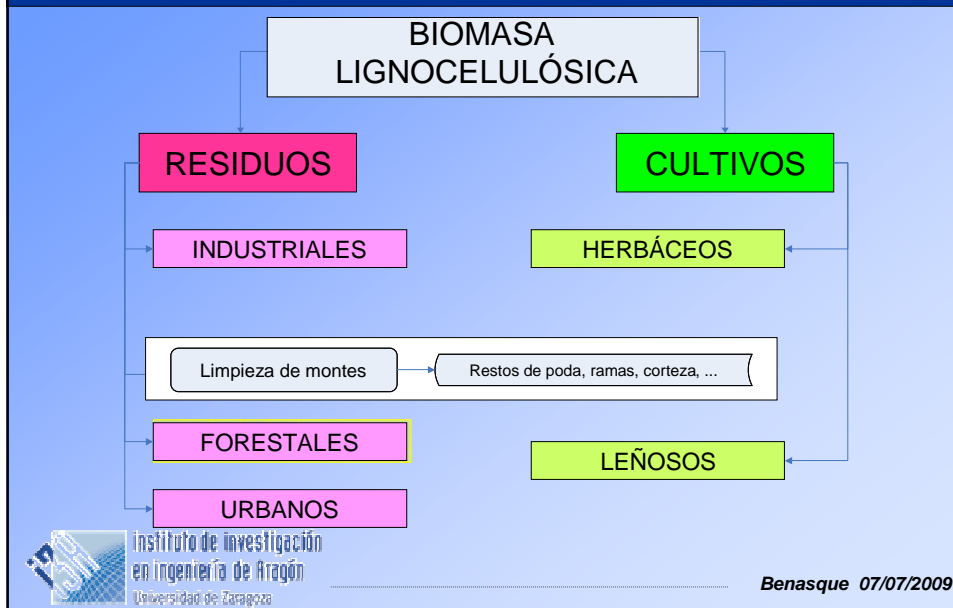
TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA



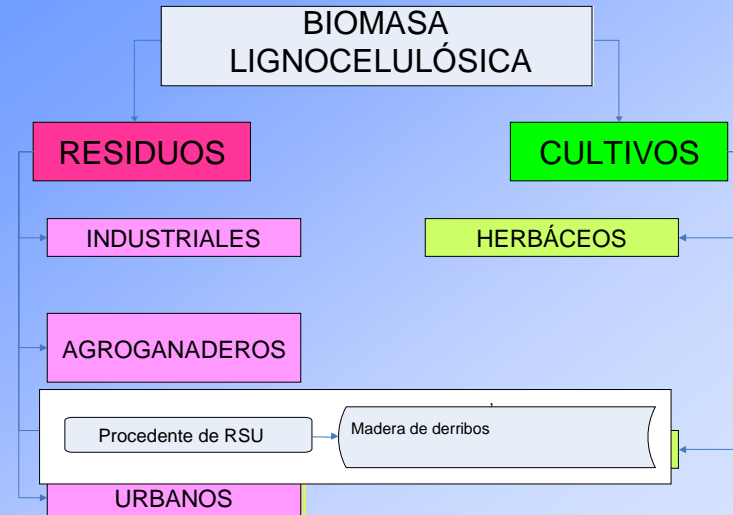
TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA



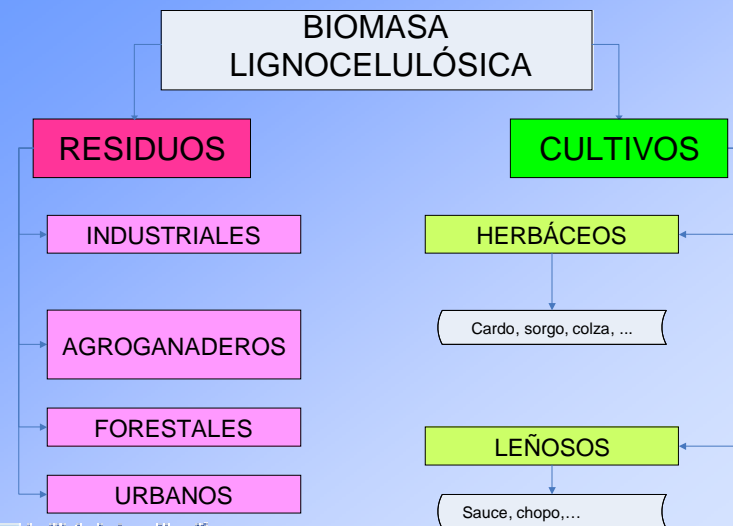
TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA



TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA



TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA



TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA

Las propiedades más importantes que hay que considerar de la biomasa son:

- Poder calorífico
- Análisis elemental
- Análisis inmediato
- Tamaño de partícula
- Densidad, forma
- Cenizas: contenido (Si, K, Na, P, Ca, Mg...) y punto de fusión

TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA

COMPOSICIÓN DE LA BIOMASA

Análisis Inmediato (% base seca)

Carbono fijo	19.65
Volátiles	77.70
Cenizas	2.66

Análisis Elemental (% base seca)

Carbono	45.80
Hidrogeno	6.00
Nitrógeno	0.30
Oxigeno	47.90

Humedad (base húmeda) 12.10

P.C.I. (kcal/kg) 3590

ÍNDICE

➤ TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA

➤ **PROCESOS Y PRODUCTOS**

➤ PIRÓLISIS

➤ GASIFICACIÓN



PROCESOS Y PRODUCTOS

PROCESOS TERMOQUÍMICOS

PIRÓLISIS

Se puede definir como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante.

0

GASIFICACIÓN

25-30

COMBUSTIÓN

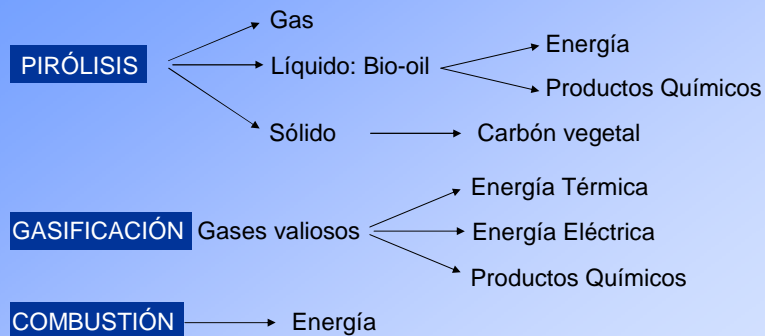
+ 100

% O₂



PROCESOS Y PRODUCTOS

PROCESOS TERMOQUÍMICOS



PROCESOS Y PRODUCTOS

PRODUCTOS A OBTENER

BIOCOMBUSTIBLES

- SÓLIDOS: Biomasa, briquetas, pellets, combustible derivado de residuos (CDR)
- LÍQUIDOS: Bioetanol
Biodiesel
Bio-oil
- GASES: Metano
Hidrógeno
Gas de síntesis (CO, H₂,...)

ÍNDICE

- TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA
- PROCESOS Y PRODUCTOS
- **PIRÓLISIS**
- GASIFICACIÓN

PIRÓLISIS

Punto de vista del conocimiento

- Etapa previa de los procesos termoquímicos
 - Diseño y optimización de reactores
 - Mejora de la cantidad y calidad del producto

Punto de vista industrial

- Obtención de sólidos, líquidos y gases

PIRÓLISIS

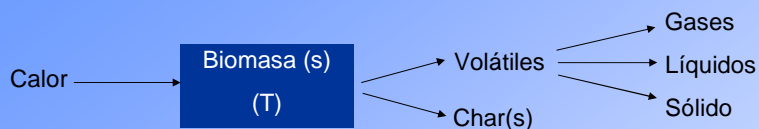
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

- CARBONIZACIÓN
- DESTILACIÓN
- TERMÓLISIS
- **PIRÓLISIS**

Se puede definir como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro agente reactante.

PIRÓLISIS

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE BIOMASA

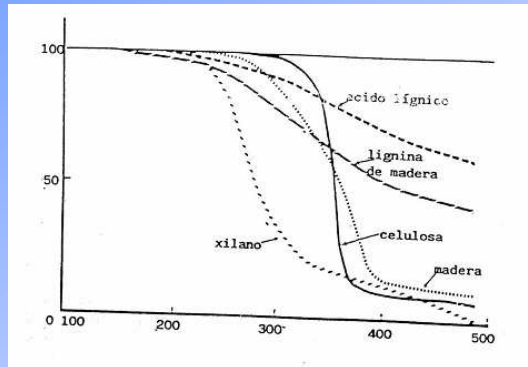


VARIABLES INFLUYENTES

- Composición de la biomasa
- Temperatura
- Presión
- Velocidad de calentamiento
- Tamaño de partícula
- Tiempo de residencia
- Reactor

PIRÓLISIS

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

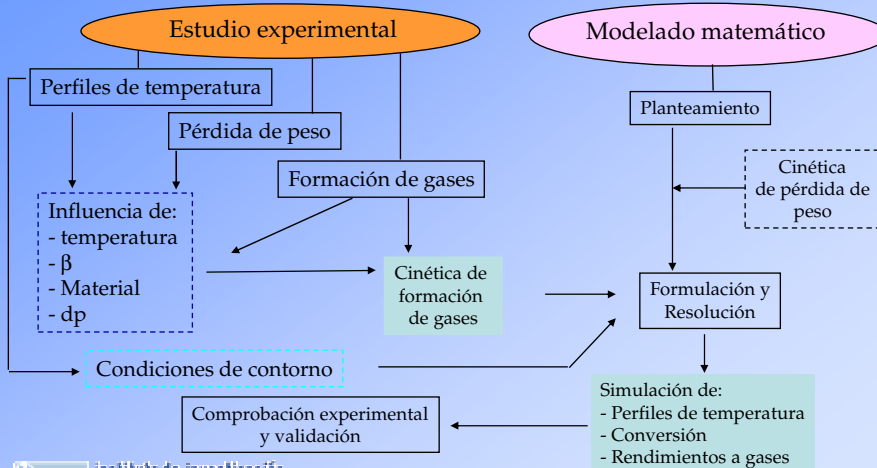


Termograma de la madera y sus componentes



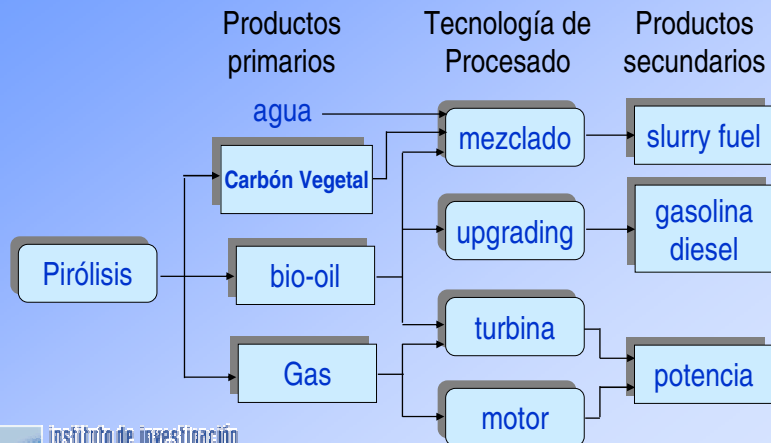
PIRÓLISIS

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA BIOMASA



PIRÓLISIS

PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS



PIRÓLISIS

TIPOS DE PIRÓLISIS

Tipos de Pirólisis	Principales Producto(s)
* Lenta	30-35% wt carbón vegetal
* Convencional	20-25% wt carbón vegetal 10-15 % wt bio-oil
* Flash	40-60 % wt bio-oil

PIRÓLISIS

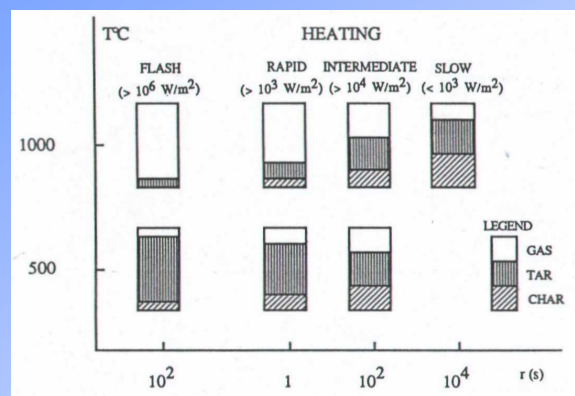
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MÉTODOS DE PIROLIZAR

PIRÓLISIS	TIEMPO RESIDENCIA	VELOCIDAD CALENTAMIENTO	PRESIÓN BAR	TEMPERATURA °C MAX.	PRODUCTO MAYORITARIO
Carbonización	Horas-días	Muy baja	1	400	Sólido
Convencional	5-30 min	Baja	1	600	Gas líq. y sólido
Fast	0.5-5 seg.	Muy alta	1	650	Líquido
Flah-líquido	< 1 seg.	Alta	1	< 650	Líquido
Flash-gas	< 1 seg	Alta	1	> 650	Gas
Ultra	< 0.5 seg	Muy alta	1	1000	Gas P. Químico
Vacío	2-30 seg	Media	< 0,1	400	Líquido



PIRÓLISIS

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN



PIRÓLISIS

CARACTERÍSTICAS DEL BIO-OIL

Mezcla de muchos compuestos oxigenados

- Contenido en agua: 15 % (en peso)
- Densidad: 1200 kg/m³
- Poder calorífico: ~ 20 MJ/kg
- Composición elemental (en peso): 55 % C; 7 % H; 37 % O; 0-0,2 % N

Puede presentar problemas de estabilidad

PIRÓLISIS

CARACTERÍSTICAS DEL BIO-OIL

- Propiedades heterogéneas (alimentación)
- Color: Rojo oscuro/marrón
- Bastante viscoso a temperatura ambiente
- Térmicamente inestable (polimerización)
- Alto contenido en oxígeno (40 % base seca)
- pH: 2,3 – 2,8



C. Orgánicos / Agua
(85/15 w/w)

Adición de agua:

FRACCIÓN
ACUOSA

FRACCIÓN
INSOLUBLE EN
AGUA (Lignina
pirólitica)

Reformado catalítico
con vapor de agua
(Czernik et al., 1997)

Química Fina
(Kelley et al., 1997;
Shabtai et al., 1997)

- Alcoholes
- Ácidos carboxílicos
- Azúcares
- Aldehídos
- Cetonas
- Hidratos de carbono
- Materiales derivados de la lignina

PIRÓLISIS

PRODUCCIÓN DE BIO-OIL

PROCESO DE PIRÓLISIS RÁPIDA

- Alta velocidad de transferencia de calor y de calentamiento
- Tamaño de partícula pequeño
- Temperaturas: 425-500 °C
- Tiempo de residencia bajo para el vapor (< 2s)
- Enfriamiento rápido de los vapores

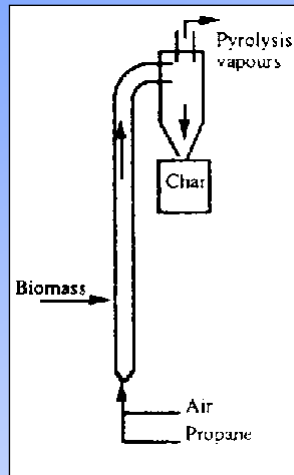
PIRÓLISIS

REACTORES PARA PROCESOS DE PIRÓLISIS RÁPIDA

- Lechos fluidizados
- Circulante
- Transporte
- Ablativo (vortex, rotating blade)
- Cónicos rotativos

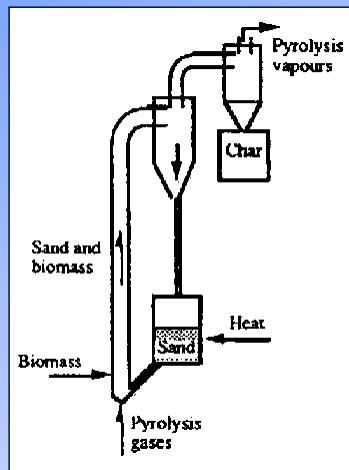
PIRÓLISIS

REACTOR DE TRANSPORTE PARA PIRÓLISIS RÁPIDA



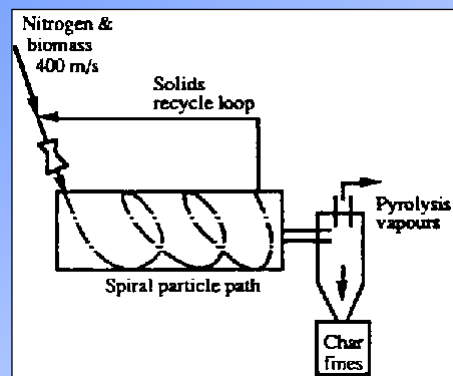
PIRÓLISIS

REACTOR CIRCULANTE PARA PIRÓLISIS RÁPIDA



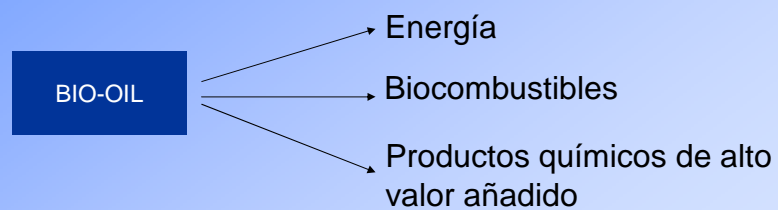
PIRÓLISIS

REACTOR VORTEX PARA PIRÓLISIS RÁPIDA



PIRÓLISIS

POSIBILIDADES PARA EL APROVECHAMIENTO DEL BIO-OIL



PIRÓLISIS

POSIBILIDADES PARA EL APROVECHAMIENTO DEL BIO-OIL: ENERGÍA

Producto	Densidad (kg(m ³))	Poder calorífico (MJ/kg)	Densidad de energía (MJ/m ³)
Paja de cereal	100	20	2000
Astillas de madera	400	20	8000
Bio-óleo	1200	20	24000
Charcoal	300	30	9000
Char-Agua slurry (50/50)	1000	15	15000
Char-Bio-oil slurry (30/70)	1100	23	25000



PIRÓLISIS

PROCESOS DE UPGRADING DEL BIO-OIL

Hidrotratamiento



Reformado con vapor de agua



Craqueo



PIRÓLISIS

REFORMADO CATALÍTICO

- T ~ 650 °C
- Reactores de lecho fluidizado
- Reactores de lecho fijo
- Compuestos modelo: Ácido acético

Acetol

Butanol

REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR)

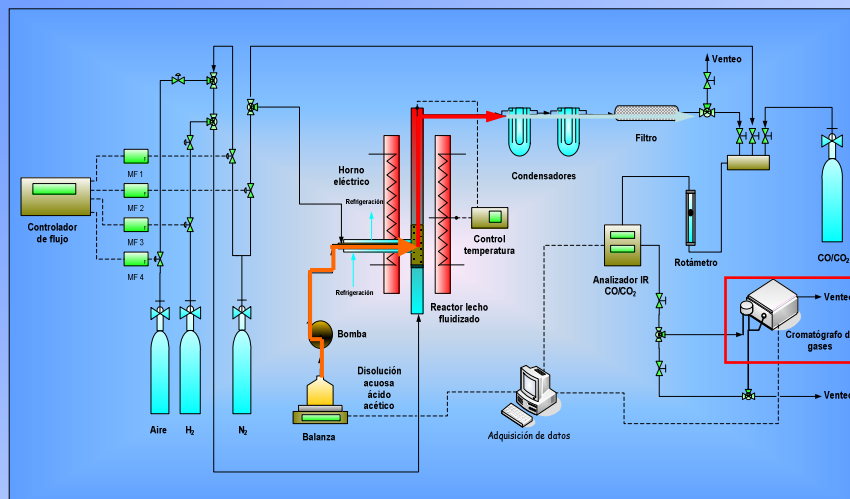
- T ~ 227 °C
- P = 27-40 bar



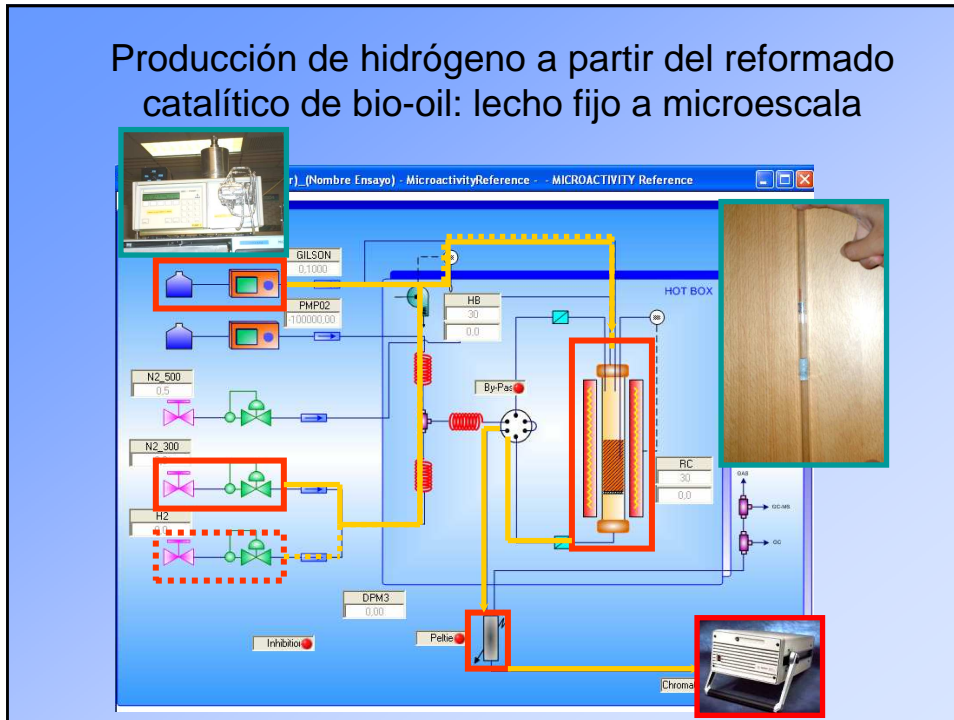
instituto de investigación
en ingeniería de Aragón
Universidad de Zaragoza

Benasque 07/07/2009

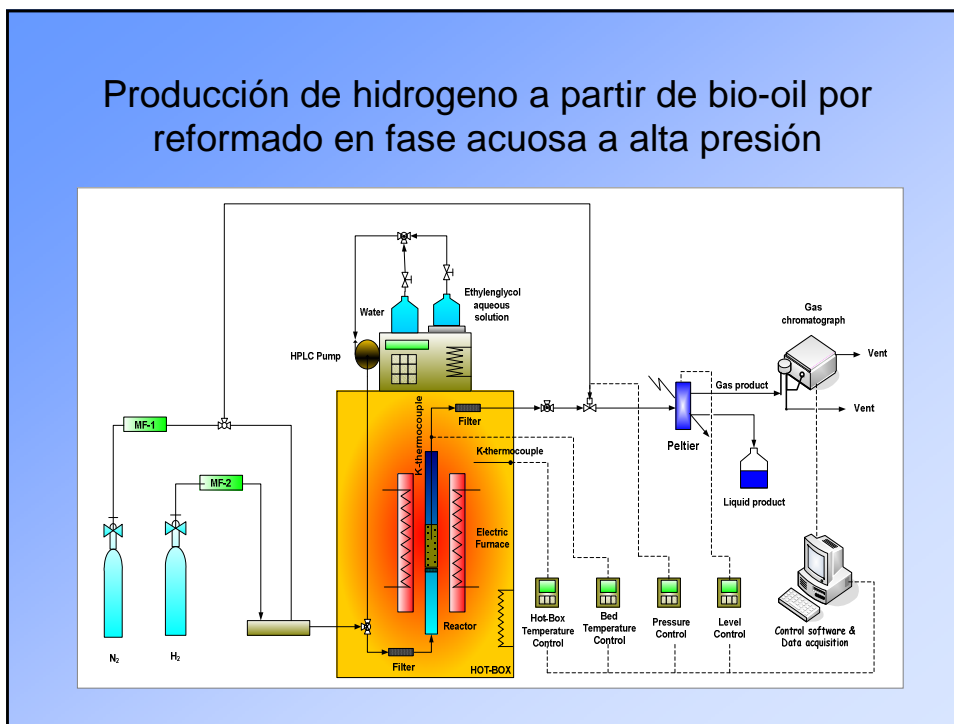
Producción de hidrógeno a partir del reformado catalítico de bio-oil: lecho fluidizado a escala de laboratorio



Producción de hidrógeno a partir del reformado catalítico de bio-oil: lecho fijo a microescala



Producción de hidrogeno a partir de bio-oil por reformado en fase acuosa a alta presión



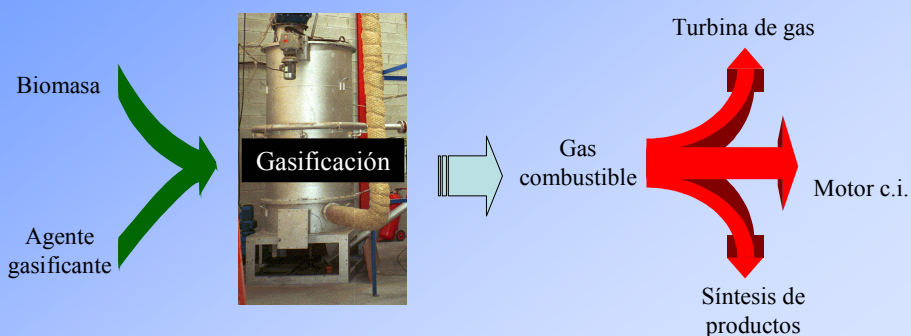
ÍNDICE

- TIPOS Y PROPIEDADES DE LA BIOMASA
- PROCESOS Y PRODUCTOS
- PIRÓLISIS
- **GASIFICACIÓN**



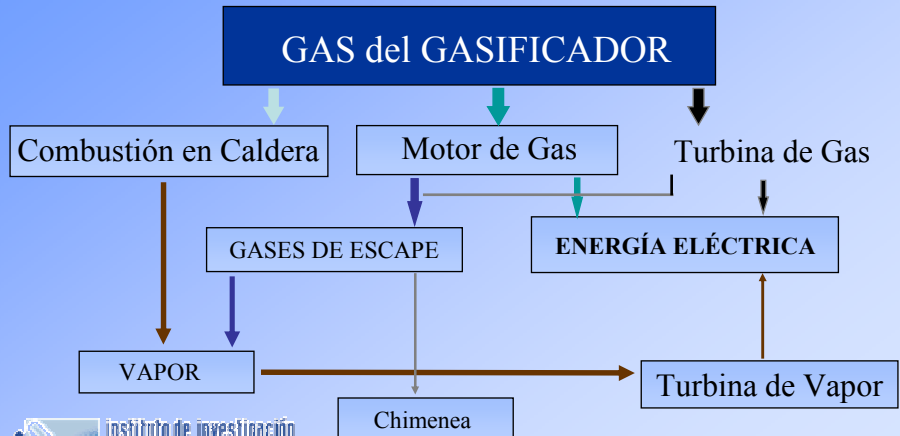
GASIFICACIÓN

Proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada, en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua).



GASIFICACIÓN

VÍAS PARA EL APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DEL GAS DE GASIFICACIÓN

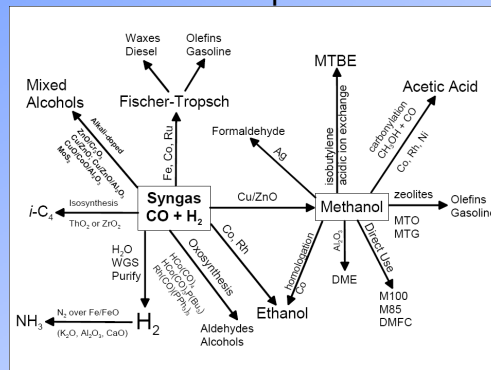


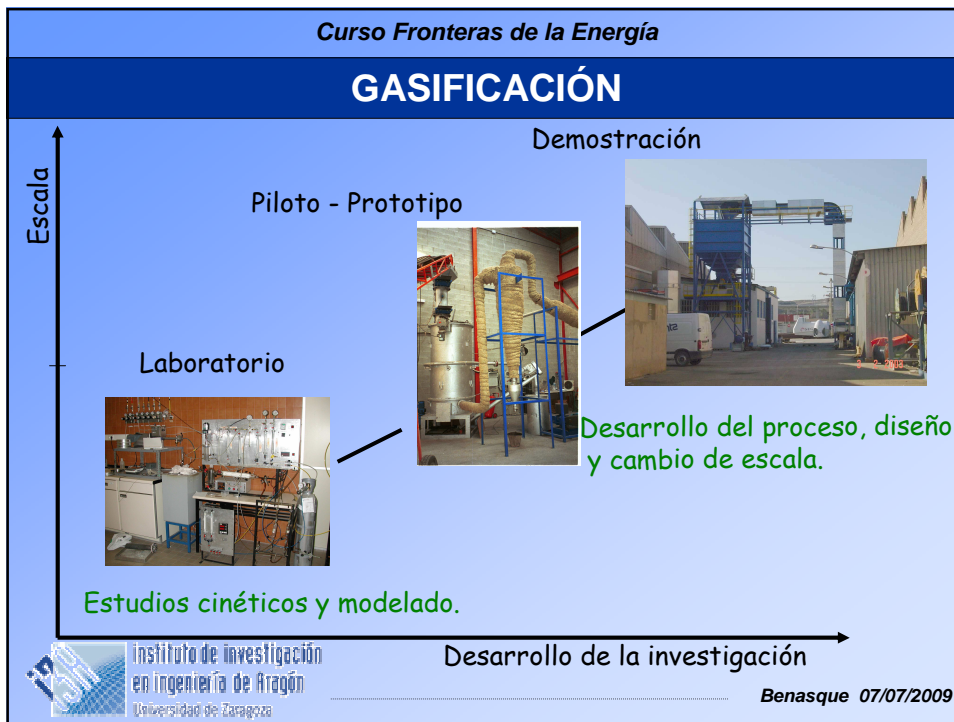
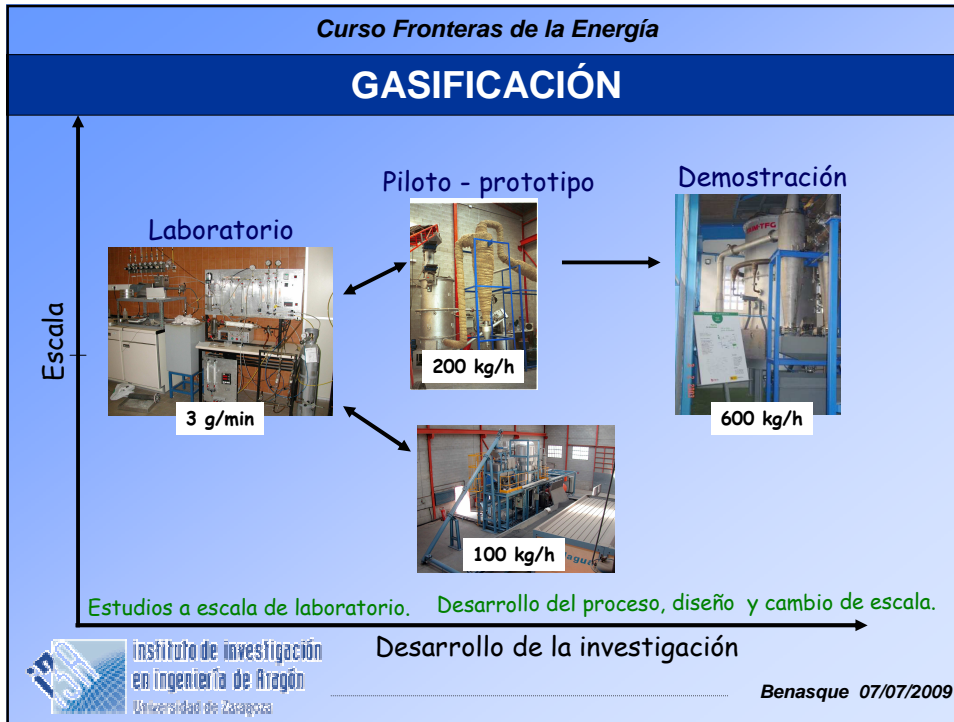
GASIFICACIÓN

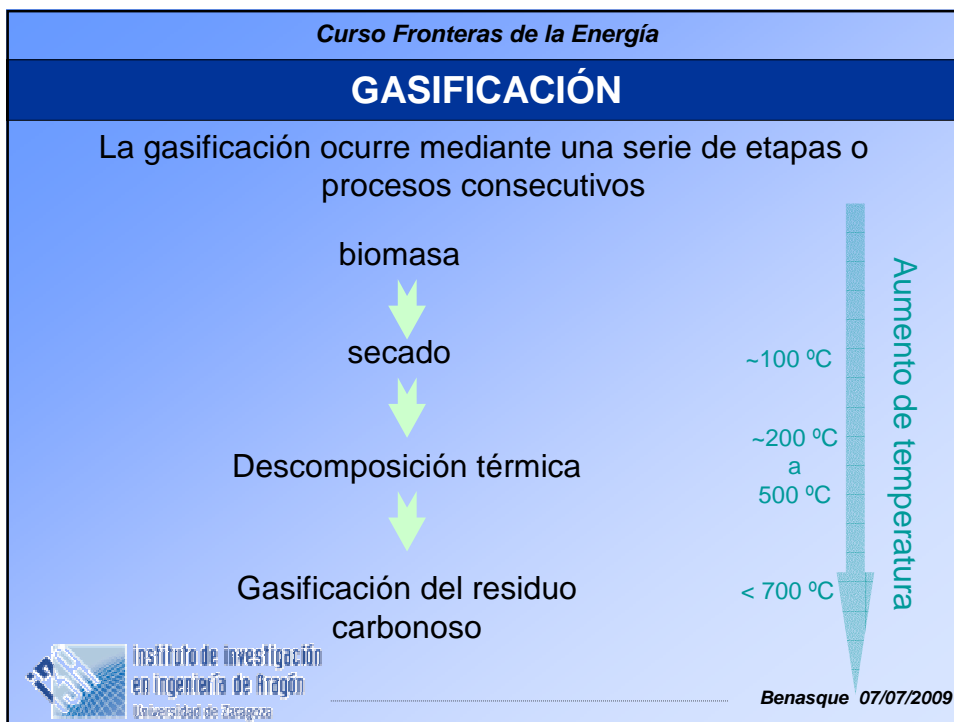
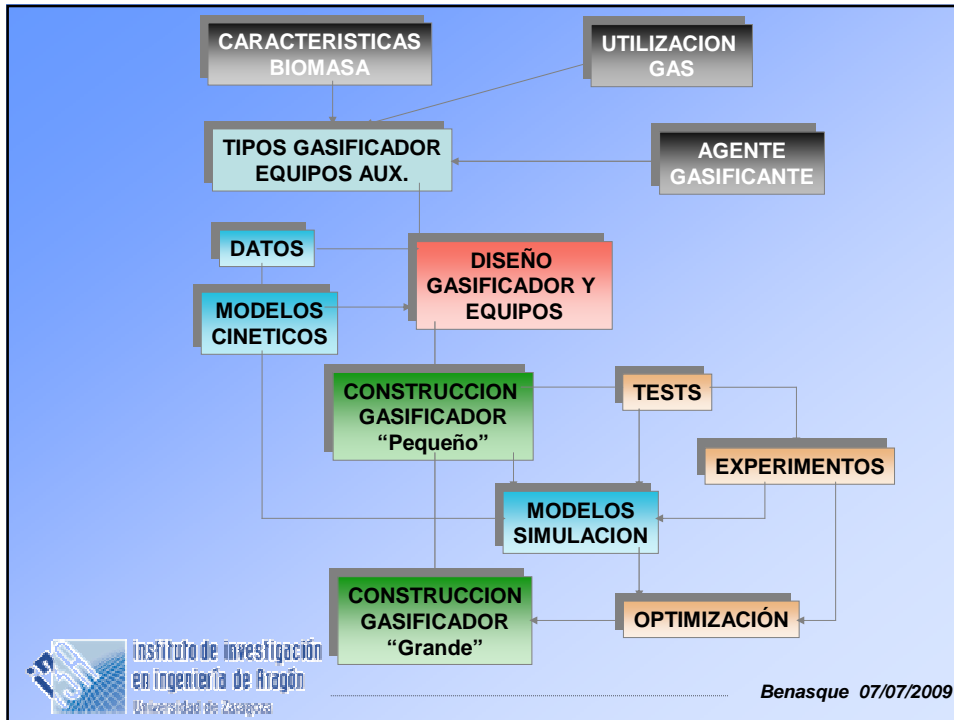
USO COMO GAS DE SÍNTESIS

El gas obtenido en la gasificación puede servir de partida para:

Síntesis química

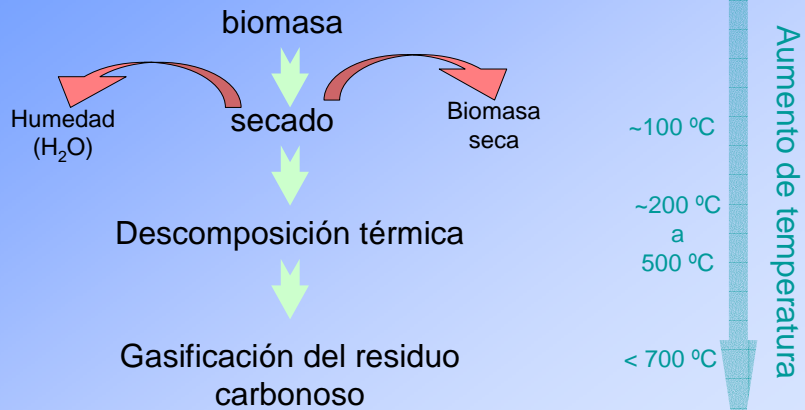






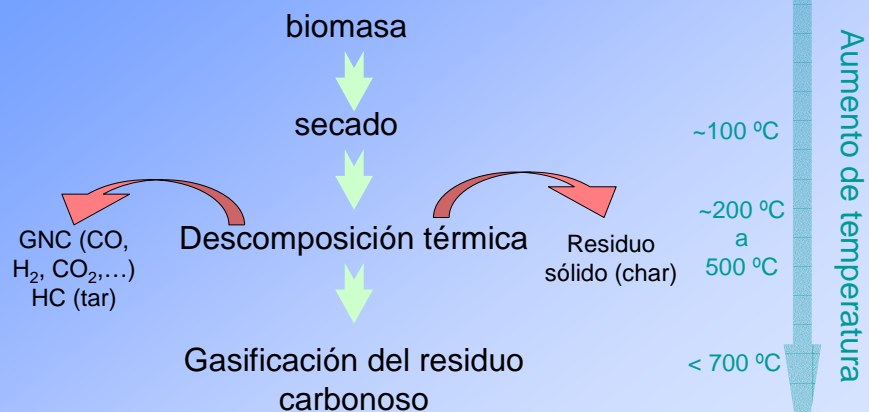
GASIFICACIÓN

La gasificación ocurre mediante una serie de etapas o procesos consecutivos



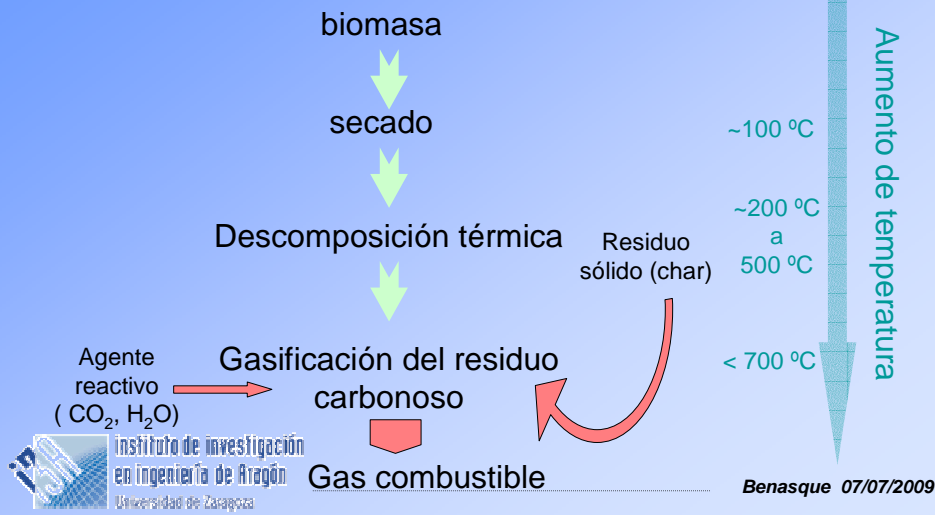
GASIFICACIÓN

La gasificación ocurre mediante una serie de etapas o procesos consecutivos



GASIFICACIÓN

La gasificación ocurre mediante una serie de etapas o procesos consecutivos



Las reacciones más importantes que ocurren en el proceso

Descomposición de la biomasa

- (1) Biomasa + calor ® Char + Líquidos + Gases (endotérmica)
Craqueo de los hidrocarburos
- (2) Líquidos + calor ® Gases (endotérmica)
Gasificación del char
- (3) C + H₂O ® CO + H₂ (endotérmica)
- (4) C + CO₂ ® 2 CO (endotérmica)
Reformado de hidrocarburos en fase gas
- (5) C_nH_m + n H₂O ® n CO + (n + $\frac{m}{2}$) H₂ (endotérmica)

Curso Fronteras de la Energía

Las reacciones más importantes que ocurren en el proceso

Descomposición de la biomasa

(1) Biomasa + calor \rightarrow Char + Líquidos + Gases (endotérmica)

Craqueo de los hidrocarburos

(2) Líquidos + calor \rightarrow Gases (endotérmica)

Gasificación del char

(3) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (endotérmica)

(4) $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ (endotérmica)

Reformado de hidrocarburos en fase gas

(5) $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$ (endotérmica)

Oxidación del char e hidrocarburos

(6) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (exotérmica)

(7) $C_nH_m + \left(2n + \frac{m}{2}\right) O_2 \rightarrow n CO_2 + \frac{m}{2} H_2O$ (exotérmica)

Reacción de intercambio

(8) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (ligeramente exotérmica)

Curso Fronteras de la Energía

GASIFICACIÓN

- ✓ Las reacciones “de interés” son endotérmicas y se llevan a cabo a temperatura elevada (por encima de 700 °C).
- ✓ Es necesario suministrar al proceso la energía para que se lleven a cabo.
- ✓ La forma más sencilla es mediante combustión de una parte de la biomasa, añadiendo aire u oxígeno.
- ✓ Los agentes gasificantes son CO_2 y H_2O .
- ✓ $CO_2 \rightarrow$ producido en la combustión y la descomposición del material
- ✓ $H_2O \rightarrow$ producido en la combustión, la descomposición del material más la humedad del material y el que se introduce al reactor

GASIFICACIÓN

El resultado de todas estas reacciones es:

✓ un gas compuesto principalmente por:

CO, H₂, CO₂, CH₄, (N₂), H₂O, ...
algunos contaminantes (partículas, alquitranes, NH₃, H₂S, ...)

✓ un residuo sólido:

sólido carbonoso que no ha reaccionado
cenizas (inorgánicos de la biomasa)



GASIFICACIÓN

PROCESOS DE GASIFICACIÓN

✓ La configuración de la planta de gasificación depende de:

- Biomasa
- Tipo de reactor:
 - lecho fijo
 - lecho fluidizado
 - lecho de arrastre
 - combinación de varios
- Presión de operación
- Modo de proporcionar el calor necesario para la reacción
- Uso final del gas → limpieza del gas



GASIFICACIÓN

El reactor más adecuado está determinado principalmente por las propiedades de la biomasa. Los que más se utilizan son:

R. de lecho fijo {

- corrientes descendentes (*downdraft*)
- corriente ascendente (*updraft*)

R. de lecho fluidizado {

- burbujeante
- circulante

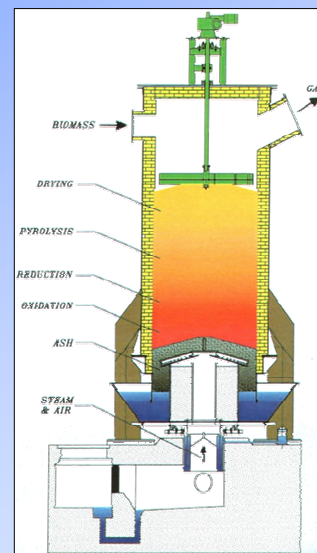
R. de lecho arrastrado (*entrained flow*)

GASIFICACIÓN

REACTORES

Reactor de lecho fijo *updraft*

- ✓ Las distintas etapas ocurren en distintas zonas del reactor
- ✓ La corriente de gas asciende por el reactor, mientras que la biomasa descende y se va convirtiendo
- ✓ Los productos de la descomposición térmica (alquitranes o tar) salen sin convertir con el gas

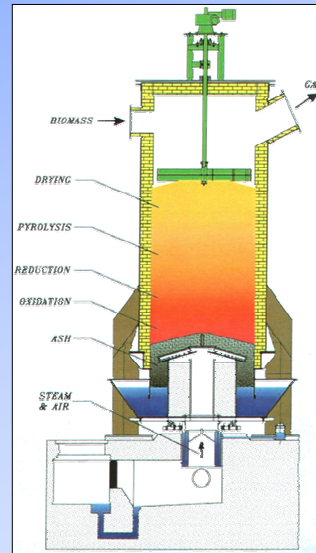


GASIFICACIÓN

REACTORES

Reactor de lecho fijo *updraft*

- ✓ El gas caliente que sale de la zona de oxidación produce las reacciones de gasificación, de descomposición térmica y de secado de la biomasa
- ✓ Eficacia térmica del reactor es alta → admite humedad más alta
- ✓ Tamaño máximo ~ 5000 kg/h



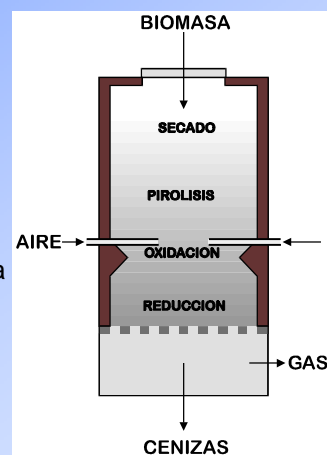
Benasque 07/07/2009

GASIFICACIÓN

REACTORES

Reactor de lecho fijo *downdraft*

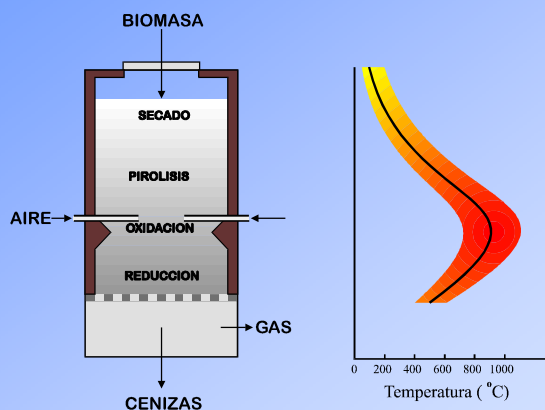
- ✓ El aire para la gasificación se introduce por el centro del gasificador
- ✓ Gas y sólido se mueven en el mismo sentido en el reactor
- ✓ La descomposición térmica ocurre en la zona superior a la oxidación
- ✓ Los productos de esta descomposición (alquitranes) pasan por la zona de oxidación, destruyéndose en gran parte



Benasque 07/07/2009

GASIFICACIÓN

Reactor de lecho fijo *downdraft*



GASIFICACIÓN

TIPO DE BIOMASA Y PRETRATAMIENTO

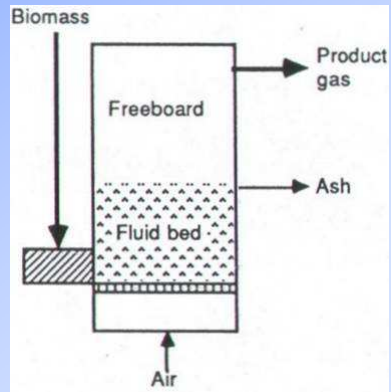
Tipo de gasificador	Residuos leñosos	Residuos fibrosos
Lecho fijo <i>Updraft</i>	<p>Tamaño : 5 - 200 mm</p> <p>Finos < 30% peso (≤ 5 mm)</p> <p>Contenido máximo de humedad: 40 % en base seca.</p> <p>Contenido en cenizas < 6 % en base seca</p>	<p>Necesidad de densificación, previo a su alimentación</p> <p>Briquetas</p>
Lecho fijo <i>Downdraft</i>	<p>Tamaño : 20 - 200 mm</p> <p>Finos < 15 % peso (≤ 5 mm)</p> <p>Contenido máximo de humedad: 25 % en base seca.</p> <p>Contenido en cenizas < 10 % en base seca</p>	<p>Necesidad de densificación, previo a su alimentación</p> <p>Briquetas</p>

GASIFICACIÓN

REACTORES

Reactor de lecho fluidizado

- ✓ El lecho de partículas se mantiene en movimiento por el flujo ascendente de gas
- ✓ No hay zonas separadas de reacción, todas las etapas están ocurriendo simultáneamente
- ✓ Isotermos, operación fácil y estable, sin partes móviles

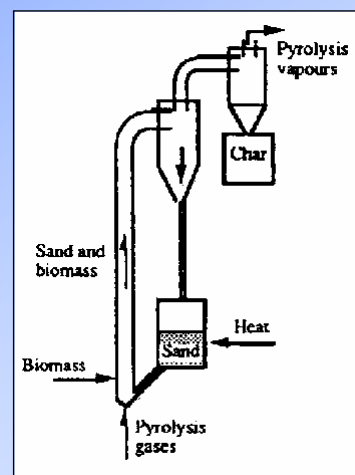


GASIFICACIÓN

REACTORES

Reactor de lecho fluidizado

- ✓ Para capacidades más altas se opera con circulación del sólido → **lecho fluidizado circulante**

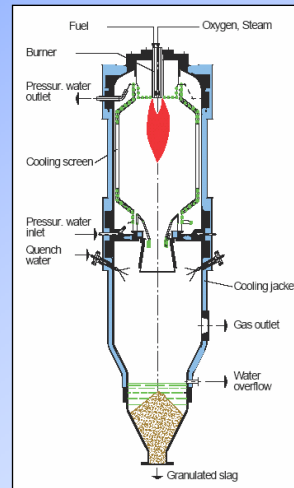


GASIFICACIÓN

REACTORES

Reactor de lecho de arrastre

- ✓ Normalmente se opera con fusión de cenizas
- ✓ Temperatura elevada (~ 1500 °C) y tiempos de reacción cortos (< 1s)
- ✓ Baja producción de alquitranes
- ✓ Se suele usar oxígeno/aire enriquecido más vapor de agua



GASIFICACIÓN

TIPO DE BIOMASA Y PRETRATAMIENTO

Tipo de gasificador	Residuos leñosos	Residuos fibrosos
Lecho fluidizado	<p>Tamaño : 5 - 50 mm</p> <p>Contenido máximo de humedad: 25 % en base seca.</p> <p>Contenido en cenizas < 25 % en base seca</p>	Deben ser preprocesados
Lecho de arrastre (<i>entrained flow</i>)	<p>Tamaño < 0.1 mm</p> <p>Humedad < 8 % tras molienda.</p> <p>Contenido en cenizas > 8 % en base seca</p>	Deben ser preprocesados

GASIFICACIÓN

Etapa de experimentación



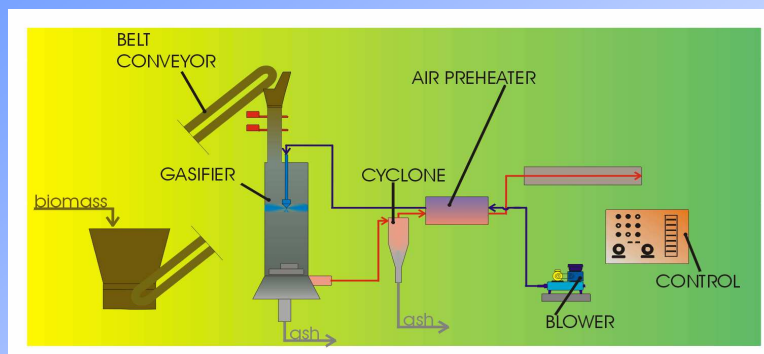
✓ Se hicieron estudios termogravimétricos y a escala de laboratorio en reactor de lecho fijo con muestras de restos de poda.

✓ Se realizaron pruebas en un gasificador piloto tipo *downdraft* de 200 kg/h.



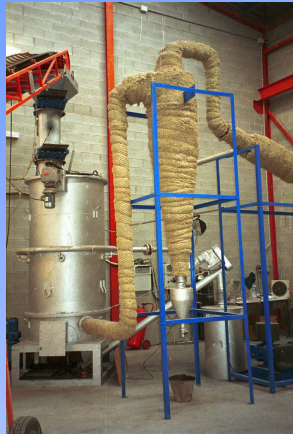
GASIFICACIÓN

Esquema planta de gasificación lecho fijo Universidad de Zaragoza



GASIFICACIÓN

Planta de gasificación de lecho fijo



Capacidad para procesar 100 - 200 kg/h



1996 - 2003



instituto de investigación
en ingeniería de Aragón
Universidad de Zaragoza

Benasque 07/07/2009

GASIFICACIÓN

Planta de gasificación de biomasa, TAIM-WESER



instituto de investigación
en ingeniería de Aragón
Universidad de Zaragoza

Benasque 07/07/2009

Curso Fronteras de la Energía



instituto de investigación
en ingeniería de Aragón
Universidad de Zaragoza

Benasque 07/07/2009

Curso Fronteras de la Energía

GASIFICACIÓN

Gasificación con aire en lecho fluidizado atmosférico de fangos de E.D.A.R.



instituto de investigación
en ingeniería de Aragón
Universidad de Zaragoza

Benasque 07/07/2009

Gasificación de fangos de depuradora



Curso Fronteras de la Energía

GASIFICACIÓN



instituto de investigación
en ingeniería de Aragón
Universidad de Zaragoza

Benasque 07/07/2009

GASIFICACIÓN

LIMPIEZA DE GASES

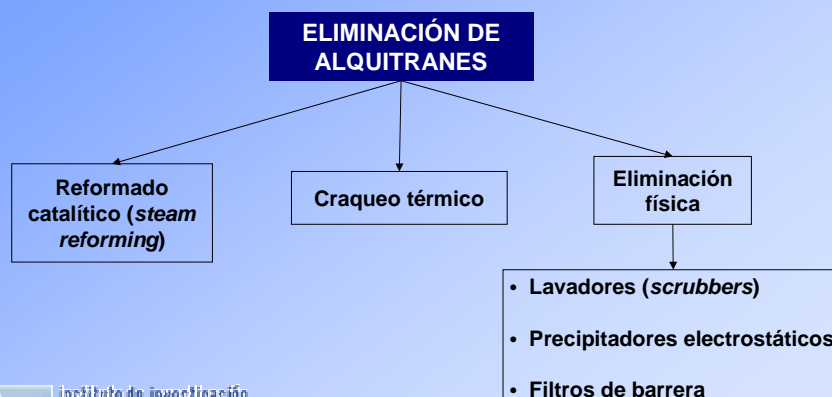
Especificaciones del gas de gasificación para diferentes aplicaciones

Especificaciones (mg/m ³)	Motor de combustión	Turbina de gas
Alquitrán	<50	-
Partículas	<50	<30
Álcalis	<1	<0,25
Amoniaco	<50	-
Cloro	<10	-
Azufre (H ₂ S, COS)	<100	-

GASIFICACIÓN

LIMPIEZA DE GASES

Tecnologías de eliminación de alquitranes



GASIFICACIÓN

LIMPIEZA DE GASES

Contaminante	Sistemas de eliminación
Alquitrán	Craqueo térmico Reformado catalítico (<i>steam reforming</i>) Precipitadores electrostáticos Filtros de barrera Lavadores (<i>scrubbers</i>)
Partículas	Ciclones Precipitadores electrostáticos Filtros de barrera Lavadores (<i>scrubbers</i>)
Álcalis	Filtros de barrera
Amoníaco	Descomposición catalítica Lavadores (<i>scrubbers</i>)
Cloro	Lavadores (<i>scrubbers</i>) Filtros de barrera
Azufre (H ₂ S, COS)	Lavadores (<i>scrubbers</i>)



GASIFICACIÓN

FACTORES LIMITANTES EN SU IMPLANTACIÓN

- Disponibilidad de residuos.
- El coste del residuo puesto en la planta.
- El precio de venta de la electricidad generada.
- Disponibilidad de instalaciones que sean de funcionamiento sencillo y robusto.



GASIFICACIÓN

CONSIDERACIONES FINALES

- La gasificación de biomasa y residuos tiene un importante potencial, tanto para obtener energía (térmica o eléctrica) como productos químicos valiosos.
- Ventajas: versatilidad, rendimiento, menor impacto ambiental.
- La tecnología de la gasificación no es de aplicación universal, cada residuo exige un tratamiento específico.
- Es importante la obtención final de un gas limpio (sin alquitranes, partículas, H₂S, NH₃,...) lo que puede implicar la utilización de diferentes procesos de limpieza.



APROVECHAMIENTO TERMOQUÍMICO DE LA BIOMASA

Rafael Bilbao Duñabeitia
Grupo de Procesos Termoquímicos
Instituto de Investigación en Ingeniería en Aragón
(I3A)
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

