



Biorefinerías para la producción de biocombustibles de segunda generación

Programa de Doctorado en
Ingeniería y Producción Industrial

Tesis doctoral de:
Rogelio Cárdenas Vargas

Director de Tesis:
Ángel Pérez-Navarro Gómez

Diciembre / 2012

Agradecimientos

La elaboración de ésta tesis es el reflejo no solo de un esfuerzo individual, si bien la redacción es cosa personal en él están reflejados momentos de frustración y también de alegrías vividos durante los estudios de doctorado, a pesar de no ser una obra literaria en sí, su escritura dependió en muchos momentos del estado de ánimo en el que me encontraba y quiero agradecer a aquellos que de alguna forma contribuyeron con sus conocimientos, con su apoyo moral o sus distracciones a que mi estado mental fuese el adecuado para poder concluir con este trabajo.

Agradezco a Ángel Pérez-Navarro Gómez primero como director del Instituto de Ingeniería Energética por darme la oportunidad de trabajar en el instituto para poder realizar mi tesis y participar en proyectos de investigación y también agradecer su tiempo y dedicación como director de tesis, por sus valiosos comentarios y enseñanzas para conducir este trabajo y por la ayuda otorgada más allá de su obligación.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en México (CONACyT) por el apoyo económico que me otorgo durante parte del doctorado en la Universidad Politécnica de Valencia. Al Instituto de Ingeniería Energética por todo el apoyo otorgado para poder realizar la tesis.

Quiero agradecer a mis compañeros y amigos del grupo de biomasa del IIE David, Carlos, Carolina, Natalia y Elisa por su ayuda en la elaboración de la tesis y el tiempo compartido como equipo. A mis amigos del IIE Fernando, Guillermo, Manolo, Ivan, Amada, Jelena, Aurel, Hector, Rafa, Jorge, Anicia, por hacer de mi estancia dentro y fuera de la universidad placentera, por el blanquito, los cafés y las cenas, a todos los del IIE muchas gracias.

Les agradezco también a los que hicieron menos melancólica mi estancia: Cesar, Mabel, Andrea, Santos, Araceli, Israel, Carlos, Raquel, Lupita, Alex, Wendy, Beto, Gely, Guillermo, Faby, Pablo, Daniela, Ricardo, por las comidas, charlas y escapadas.

A Cris, Miriam, Jimi, Alex y Nolas, por la buena música, las cervezas y las aventuras, por la Luada y el piano, los buenos tiempos en Valencia.

A mi familia, primos y amigos en México que se acordaron de mi ausencia.

A mis padres que sin su apoyo no hubiese podido emprender esta aventura. A mis hermanas Agueda y Albertina por su apoyo moral.

A Alejandra por acompañarme a pesar de la incertidumbre y arriesgarse a vivir conmigo, por escucharme, por confiar en mí.

Resumen

La utilización de los combustibles fósiles ha sido un gran motor para el desarrollo de la sociedad, a medida que este recurso se agota la importancia de hacer una transición hacia un esquema energético sustentable se hace más evidente. Este esquema sustentable estaría basado en el aprovechamiento de distintas fuentes de energía y entre ellas de forma destacada las energías renovables.

Dentro de las energías renovables, la biomasa representa una opción importante para sustituir el uso de los combustibles fósiles, sobre todo en el sector del transporte al poder ser transformada en un combustible líquido para su uso en motores de combustión interna, en electricidad para vehículos eléctricos o en hidrógeno para vehículos eléctricos con células de combustible.

Los futuros biocombustibles deben ser sostenibles en términos técnicos, económicos, ambientales y sociales para poder jugar un papel importante. Es en este escenario donde los biocombustibles de segunda generación toman importancia. Las biorefinerías, un concepto análogo a las refinerías convencionales (cuyo objetivo es la producción de combustibles, productos químicos y electricidad), están siendo objeto de investigación como sistemas que contribuyan a incrementar la participación de la biomasa dentro del mercado, no solo energético sino de productos derivados.

La gran cantidad de biomasa que no se puede aprovechar en las instalaciones de producción de biocombustibles de primera generación, representan un insumo de bajo coste y alta disponibilidad que en las biorefinerías de segunda generación incrementan la posibilidad de instalar plantas con la escala necesaria para que sean económicamente y ambientalmente sustentables.

Las biorefinerías termoquímicas son una de las plataformas de biorefinerías que mejor se adecua a los residuos presentes en la Comunidad Valenciana y permitirían aprovechar los residuos de cultivos agrícolas o de procedencia forestal para transformarlos en biocombustibles de segunda generación ayudando a reducir la dependencia energética que la Comunidad tiene de los combustibles fósiles.

En ese contexto, este trabajo de tesis tiene como objetivo principal el evaluar y optimizar distintos conceptos propuestos de biorefinería termoquímica con el propósito de identificar cuál de los distintos conceptos propuestos es el que mejores condiciones técnicas y económicas ofrece, considerando la biomasa residual de la que puede disponerse en la Comunidad Valenciana.

Este trabajo se divide en 5 capítulos, en el primer capítulo se hace una introducción del panorama energético así como de los distintos procesos en los que puede ser aprovechada la biomasa como fuente de energía. El segundo capítulo hace una introducción al uso de la biomasa para producir energía mediante las biorefinerías, haciendo un repaso a los distintos conceptos de biorefinerías que existen. El tercer capítulo está dedicado a la descripción de las biorefinerías termoquímicas para la producción de biocombustibles Fischer-Tropsch, hidrógeno y electricidad, que son los procesos de aprovechamiento de la biomasa propuestos en este trabajo. En el capítulo cuarto se describen los distintos conceptos de biorefinería termoquímica modelados en esta tesis, así como los modelos que componen los distintos conceptos que fueron empleados para simular la producción de los productos energéticos deseados. En el capítulo quinto se muestran los resultados obtenidos de la simulación de los distintos conceptos de biorefinería propuestos y se hace un análisis de los resultados.

Entre los resultados más destacados se encontró que empleando los recursos de biomasa existentes en la Comunidad Valenciana se puede instalar una planta de 313

MW térmicos de capacidad considerando un tiempo de operación de planta de 8000 horas al año. Del análisis del proceso de gasificación se encontró que las propiedades del gas de síntesis obtenido a partir de los distintos tipos de biomasa son relativamente similares y la eficiencia de gasificación de éstos se encuentran entre 76% y 79%. De los conceptos de biorefinerías propuestos el más eficiente es el de la producción de hidrógeno con un gasificador tipo IGT que alcanza una eficiencia energética de 53%, aunque el concepto emplea gasificación con oxígeno lo que hace que sus costes de instalación sean mucho mayores que el concepto que emplea gasificación con aire. La economía de escala de la planta juega un papel importante en el costo de producción de energía; así se encontró que plantas inferiores a 500 MW térmicos existe una influencia significativa. A partir de plantas de 1000 MW térmicos en adelante la influencia disminuye y no se muestra una mejora significativa en el coste de producción al incrementar el tamaño de planta.

Abstract

The use of fossil fuels has been a great driver for the development of the society, as this resource is exhausted, the necessity to make a transition toward a sustainable energetic scheme becomes more evident. This sustainable scheme should be based on the use of several energy sources and between them with a great importance the renewable energy sources.

Among the renewable energy sources, the biomass represents an important option to substitute the use of fossil fuels, specially in the transport sector because it can be transformed into a liquid fuel that can be use in internal combustion engines, into electricity for electric vehicles or into hydrogen for fuel cell vehicles.

The future biofuels must be sustainable in technological, economical, environmental and social terms to be able to play an important role. Is in this scenario where the second generation biofuels grow on importance. The biorefineries, an analogue concept of the conventional refineries (which object is to produce fuels, chemical products and electricity), are under research as systems that contribute to increase the participation of biomass not only within the energy market but also in the chemical derivatives market.

The huge amount of biomass that cannot be used in the first generation biofuels production facilities represents a low cost and great availability income for the second generation biorefineries that could increase the possibility of setting up facilities big enough to become economically and environmentally sustainable.

The termochemical biorefineries are one of the biorefineries platforms that fit better to the residues available in the Valencian Community and this platform will let use agricultural and forestry residues to transform them into second generation biofuels and helping with this to reduce the energetic dependency of the Community toward fossil fuels.

In this context, this work of thesis has as main object to evaluate and optimize several concepts of thermo-chemical biorefineries and identify which of the concepts proposed has better technical and economical conditions, considering the available biomass in the Valencian Community.

This work is divided into five chapters, on the first chapter is shown a brief introduction of the energy landscape and also of the different processes where the biomass can be used as an energy source. On the second chapter is presented an introduction to the use of biomass to produce energy using biorefineries by reviewing the different biorefineries concepts known. The third chapter is dedicated to the description of the thermochemical biorefineries to produce Fischer-Tropsch biofuels, hydrogen and electricity, which are the processes to transform the biomass proposed in this work. On the fourth chapter are described the thermochemical biorefineries concepts modelated on this thesis, as well as the component models that were used to simulate the production of the desired energy products. The fifth chapter shows the results of the simulation for the different biorefineries concepts proposed and is made an analysis of the results.

The most outstanding results shown that using the biomass resources available in the Valencia Community it can be installed an energy facility with a capacity of 313 MW considering a plant operation time of 8000 hours per year. From the analysis of the gasification process it was found that the properties of the synthesis gas obtained from different types of biomass are relatively similar among them and the gasification efficiency is between 76% and 79%. From the proposed biorefineries concepts, the

most efficient is the production of hydrogen using an IGT gasifier which reaches an energy efficiency of 53%, but the concept needs oxygen what make that the cost of this concept to be more expensive than the concept using air. The economy of scale of the facility plays an important role in the energy production cost; it was found that facilities with a capacity fewer than 500 MW have a big influence between cost and the plant size. From facilities size of 1000 MW onwards, the influence decreases and does not shows and improvement on the production cost when the facility size is increased.

Resum

La utilització dels combustibles fòssils ha sigut un gran motor per al desenvolupament de la societat, a mesura que este recurs s'esgota la importància de fer una transició cap a un esquema energètic sostenible es fa més evident. Este esquema sostenible estaria basat en l'aprofitament de distintes fonts d'energia i entre elles de forma destacada les energies renovables.

Dins de les energies renovables, la biomassa representa una opció important per a substituir l'ús dels combustibles fòssils, sobretot en el sector del transport al poder ser transformada en un combustible líquid per al seu ús en motors de combustió interna, en electricitat per a vehicles elèctrics o en hidrogen per a vehicles amb cèl·lules de combustible.

Els futurs biocombustibles han de ser sostenibles en termes tècnics, econòmics, ambientals i socials per a poder jugar un paper important. És en aquest escenari on els biocombustibles de segona generació prenen importància. Les biorefineries, un concepte anàleg a les refineries convencionals (l'objectiu de les quals és la producció de combustibles, productes químics i electricitat), estan sent objecte d'investigació com a sistemes que contribuïsqen a incrementar la participació de la biomassa dins del mercat, no sols energètic sinó de productes derivats.

La gran quantitat de biomassa que no es pot aprofitar en les instal·lacions de producció de biocombustibles de primera generació, representen una matèria prima de baix cost i alta disponibilitat que en les biorefineries de segona generació incrementen la possibilitat d'instal·lar plantes amb l'escala necessària perquè siguen econòmicament i ambientalment sostenibles.

Les biorefineries termoquímiques són una de les plataformes de biorefineries que millor s'adequa als residus presents a la Comunitat Valenciana i permetrien aprofitar els residus de cultius agrícoles o de procedència forestal per a transformar-los en biocombustibles de segona generació ajudant a reduir la dependència energètica que la Comunitat té dels combustibles fòssils.

En eixe context, este treball de tesi té com a objectiu principal l'avaluar i optimitzar distintes conceptes proposats de biorefineria termoquímica amb el propòsit d'identificar quin dels distintes conceptes proposats és el que millors condicions tècniques i econòmiques oferix, considerant la biomassa residual de què pot disposar-se a la Comunitat Valenciana.

Este treball es dividix en 5 capítols, en el primer capítol es fa una introducció del panorama energètic així com dels distintes processos en què pot ser aprofitada la biomassa com a font d'energia. El segon capítol fa una introducció a l'ús de la biomassa per a produir energia per mitjà de les biorefineries, fent un repàs als distintes conceptes de biorefineries que existixen. El tercer capítol està dedicat a la descripció de les biorefineries termoquímiques per a la producció de biocombustibles Fischer-Tropsch, hidrogen i electricitat, que són els processos d'aprofitament de la biomassa proposats en este treball. En el capítol quart es descriuen els distintes conceptes de biorefineria termoquímica modelats en esta tesi, així com els models que componen els distintes conceptes que van ser empleats per a simular la producció dels productes energètics desitjats. En el capítol quint es mostren els resultats obtinguts de la simulació dels distintes conceptes de biorefineria proposats i es fa una anàlisi dels resultats.

Entre els resultats més destacats es va trobar que emprant els recursos de biomassa existents a la Comunitat Valenciana es pot instal·lar una planta de 313 MW tèrmics de capacitat considerant un temps d'operació de planta de 8000 hores a l'any. De l'anàlisi del procés de gasificació es va trobar que les propietats del gas de síntesi obtingut a partir de les distints tipus de biomassa són relativament semblants i l'eficiència de gasificació d'estos es troben entre 76% i 79%. Dels conceptes de biorefineries proposats el més eficient és el de la producció d'hidrogen amb un gasificador tipus IGT que aconseguix una eficiència energètica de 53%, encara que el concepte emprà gasificació amb oxigen el que fa que els seus costos d'instal·lació siguen molt majors que el concepte que emprà gasificació amb aire. L'economia d'escala de la planta juga un paper important en el cost de producció d'energia; així es va trobar que plantes inferiors a 500 MW tèrmics hi ha una influència significativa. A partir de plantes de 1000 MW tèrmics la influència disminueix i no es mostra una millora significativa en el cost de producció a l'incrementar la grandària de planta.

Índice General

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA GLOBAL	2
1.2. LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA	4
1.3. PROCESOS DE APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA	5
1.4. CONCLUSIONES CAPÍTULO I	9
1.5. REFERENCIAS CAPÍTULO I	9
2. BIOREFINERÍAS	10
2.1. BIOREFINERÍAS VERDES	11
2.2. BIOREFINERÍAS DE CULTIVO COMPLETO	12
2.3. BIOREFINERÍAS LIGNOCELULÓSICAS (BIOREFINERÍA – LCF)	12
2.4. BIOREFINERÍAS DE DOS PLATAFORMAS	13
2.5. BIOREFINERÍAS MARINAS	14
2.6. BIOREFINERÍAS TERMOQUÍMICAS	15
2.7. CONCLUSIONES CAPÍTULO II	17
2.8. REFERENCIAS CAPÍTULO II	18
3. DESCRIPCIÓN DE LAS BIOREFINERÍAS TERMOQUÍMICAS	19
3.1. LA GASIFICACIÓN DE LA BIOMASA	19
3.2. LIMPIEZA Y ADECUACIÓN DEL GAS PRODUCIDO	25
3.3. PROCESOS DE APROVECHAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS	27
3.4. CONCLUSIONES CAPÍTULO III	31
3.5. REFERENCIAS CAPÍTULO III	31
4. MODELADO Y EVALUACIÓN DE BIOREFINERÍAS TERMOQUÍMICAS	33
4.1. OBJETIVOS	33
4.2. METODOLOGÍA	33
4.3. ANÁLISIS DE LA BIOMASA	34
4.4. CONCEPTOS DE BIOREFINERÍAS PROPUESTOS	36
4.5. MODELO DE LA GASIFICACIÓN DE LA BIOMASA	37
4.6. MODELO DE LOS SISTEMAS DE LIMPIEZA DE LOS GASES PRODUCIDOS	44
4.7. MODELO DE LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH	45
4.8. MODELO DE PRODUCCIÓN DE CALOR Y ELECTRICIDAD	46
4.9. MODELO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	47
4.10. ANÁLISIS ECONÓMICO	48
4.11. CONCLUSIONES CAPÍTULO IV	51
4.12. REFERENCIAS CAPÍTULO IV	51
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	53
5.1. ANÁLISIS DE LA BIOMASA	53
5.2. GASIFICACIÓN DE LA BIOMASA	57
5.3. PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES FISCHER-TROPSCH, ELECTRICIDAD E HIDRÓGENO	68
5.4. ANÁLISIS ECONÓMICO	71
5.5. CONCLUSIONES CAPÍTULO V	75
6. CONCLUSIONES	77
7. BIBLIOGRAFÍA GENERAL	80

ANEXO 1	GASIFICACIÓN DE LA BIOMASA	88
ANEXO 2	SISTEMAS DE LIMPIEZA DEL GAS	115
ANEXO 3	PROCESOS DE APROVECHAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS	125
ANEXO 4	ANÁLISIS DE LA BIOMASA	141

Índice de Figuras

Figura 1. Distribución de la producción de energía por fuentes [2].	2
Figura 2. Producción de electricidad mediante fuentes renovables [2].	2
Figura 3. Producción de calor mediante fuentes renovables [2].	3
Figura 4. Consumo global de energía por sectores [2].	3
Figura 5. Concepto de biorefinería verde (adaptada de[5]).	11
Figura 6. Concepto de biorefinería de cultivo completo (adaptada de[5]).	12
Figura 7. Concepto de biorefinería lignocelulósica (adaptada de[5]).	13
Figura 8. Concepto de biorefinería de dos plataformas (adaptada de[5]).	14
Figura 9. Concepto de biorefinería marina (adaptada de [5]).	15
Figura 10. Concepto de biorefinería termoquímica.	16
Figura 11. Distribución de fuentes de gas de síntesis[11].	20
Figura 12. Esquema de la gasificación indirecta.	24
Figura 13. Distribución de productos F-T según la ecuación ASF	28
Figura 14. Diagramas de los conceptos propuestos.	36
Figura 15 Importador de datos de la corriente de entrada en Chemcad.	40
Figura 16. Diagrama del modelo de gasificación propuesto en CHEMCAD	42
Figura 17. Diagrama del modelo del proceso de síntesis FT en CHEMCAD	46
Figura 18. Diagrama del modelo de ciclo combinado en CHEMCAD	47
Figura 19. Diagrama de producción de hidrógeno en CHEMCAD	48
Figura 20. Dependencia de la pérdida de peso con la temperatura.	55
Figura 21. Dependencia de la velocidad de pérdida de peso con la temperatura.	56
Figura 22. Evolución de la temperatura a lo largo del proceso	56
Figura 23. Composición del gas de síntesis variando la RE (aire).	57
Figura 24. Composición del gas de síntesis variando la RE (oxígeno).	58
Figura 25. Temperatura de gasificación variando la RE (aire).	59
Figura 26. Temperatura de gasificación variando la RE (oxígeno).	59
Figura 27. Poder calorífico, energía y volumen del gas de síntesis variando la RE (aire).	60
Figura 28. Poder calorífico inferior del gas y energía del gas variando la RE (oxígeno).	61
Figura 29. Eficiencia del proceso de gasificación variando RE (oxígeno y aire).	61
Figura 30. Composición del gas de síntesis variando VB con RE a 0,3.	62
Figura 31. PCI y energía del gas variando la relación VB con RE a 0,3.	63
Figura 32. Eficiencia del proceso de gasificación variando VB con RE a 0,3.	63

Figura 33. Composición del gas de síntesis variando la relación VB para T constante.....	64
Figura 34. PCI y energía del gas variando la relación VB con T constante.	65
Figura 35. Eficiencia del proceso de gasificación variando la relación VB con T constante.....	65
Figura 36. Concentración de H ₂ para distintos tipos de biomasa (% mol).....	66
Figura 37. Concentración de CH ₄ para distintos tipos de biomasa (% mol).....	66
Figura 38. Concentración de CO para distintos tipos de biomasa (% mol).....	67
Figura 39. Concentración de CO ₂ para distintos tipos de biomasa (% mol).....	67
Figura 40. Poder calorífico inferior para distintos tipos de biomasa	68
Figura 41. Eficiencia de gasificación para distintos tipos de biomasa.....	68
Figura 42. Costes de producción para los distintos conceptos con gasificador IGT.....	71
Figura 43. Costes de producción para los distintos conceptos con gasificador TPS.....	72
Figura 44. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción de electricidad.....	73
Figura 45. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción de hidrógeno.....	73
Figura 46. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción para los distintos conceptos con gasificador IGT.....	74
Figura 47. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción a para los distintos conceptos con gasificador TPS.....	74
Figura 48. Distribución de producción de gas de síntesis.....	91
Figura 49. Gasificador de lecho fijo ascendente.....	98
Figura 50. Gasificador de lecho fijo descendente.....	99
Figura 51. Efecto de la relación VB sobre el gas producido [65].....	100
Figura 52. Efecto de la temperatura en el gas producido [65].....	101
Figura 53. Efecto de la Olivina y Dolomita en la gasificación de huesos de melocotón [66].....	102
Figura 54. Comparación de la gasificación con Oxígeno/Vapor y gasificación con aire [67].....	102
Figura 55. Composición del gas producido por composición de biomasa [70].....	103
Figura 56. Gasificador de lecho fluidizado burbujeante.....	104
Figura 57. Gasificador de lecho fluidizado circulante.....	105
Figura 58. Efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno [74].....	106
Figura 59. Efecto de la relación estequiométrica en la composición del gas [74].....	107
Figura 60. Efecto de la relación V/B sobre la composición del gas [74].....	108
Figura 61. Elemento principal del separador rotacional de partículas [87].....	118
Figura 62. Reactor de lecho fluidizado Synthol [105].....	128

Figura 63. Reactor de lecho fluidizado del proceso SAS [106].	129
Figura 64. Reactor multitubular de Sasol [51].	130
Figura 65. Reactor Sasol de lecho en suspensión [51].	131
Figura 66. Diagrama de una planta de ciclo combinado para con gasificación integrada.	136

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de los distintos tipos de biorefinerías revisados.....	17
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los gasificadores de lecho fijo.....	24
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los gasificadores de lecho fluidizado.....	25
Tabla 4. Residuos considerados en la simulación de las biorefinerías.....	34
Tabla 5. Residuos característicos de la zona mediterránea que fueron analizados.....	36
Tabla 6. Matriz de conceptos simulados.....	37
Tabla 7. Nomenclatura de los conceptos propuestos.....	37
Tabla 8. Composición elemental de los tipos de biomasa introducidos en CHEMCAD. (% peso seco sin ceniza).....	40
Tabla 9. Temperaturas de los procesos físico-químicos en la gasificación.....	40
Tabla 10. Características del proceso de gasificación Termiska Processer (TPS)[50].	43
Tabla 11. Comparación de la composición obtenida del proceso de gasificación Termiska Processer (TPS) [50] y el modelo empleado.	43
Tabla 12. Parámetros analizados en el proceso de gasificación.....	44
Tabla 13. Suposiciones para el modelado en ChemCad.....	45
Tabla 14. Datos para calcular los costes de producción.	49
Tabla 15. Datos de costes, factor de escalado, tamaño máximo de equipo considerados en los análisis económicos [32][50].....	50
Tabla 16. Rangos del poder calorífico, humedad, ceniza y volátiles (% en peso).	53
Tabla 17. Rangos de composición de elementos principales de la biomasa.....	54
Tabla 18. Rangos de composición de otros elementos en la biomasa.....	54
Tabla 19. Rangos de composición del gas de síntesis.....	67
Tabla 20 Matriz de conceptos de biorefinería simulados.....	69
Tabla 21 Nomenclatura de los conceptos propuestos.....	69
Tabla 22. Eficiencia energética de los distintos conceptos de biorefinería analizados.....	70
Tabla 23. Costes totales de instalación de los distintos conceptos analizados (MUS\$).	71
Tabla 24 Reducción de las Emisiones de dióxido de carbono para los distintos conceptos analizados.....	75
Tabla 25. Condiciones de operación, composición del gas y producción [76].	108
Tabla 26. Costes típicos para la producción de energía a partir de la biomasa [115].....	137
Tabla 27. Composición de los compuestos biomásicos introducidos en CHEMCAD.....	142

Tabla 28. Cantidad de biomasa disponible en la Comunidad Valenciana por comarca. (Fuente: proyecto BIODER IIE).....	142
Tabla 29. Cantidad de biomasa disponible en la Comunidad Valenciana por tipo de residuo (Fuente: proyecto BIODER IIE).....	142

Capítulo I

1. Introducción

La utilización de los combustibles fósiles ha sido un gran motor para el desarrollo de la Sociedad. A medida que este recurso se agota, la importancia de hacer una transición hacia un esquema energético sustentable se hace más evidente. Este esquema sustentable estaría basado en el aprovechamiento de distintas fuentes de energía, entre las que destacan las energías renovables.

Se entiende por energías renovables, aquellas cuya fuente de energía se considera inagotable. Los combustibles fósiles no son renovables, por lo tanto eventualmente llegarán a terminarse. Como son una fuente finita de recursos y con una distribución altamente localizada en zonas del mundo que además tienen una situación política inestable, éstos se volverán más caros. Más aún, la generación de energía a partir de estos combustibles requiere de la combustión de los mismos, lo que genera una gran cantidad de emisiones contaminantes y de gases de efecto invernadero. La inclusión de las energías renovables como alternativa a los combustibles fósiles ayuda a aliviar estos problemas, permitiendo disminuir los efectos medioambientales y distribuyendo los puntos de generación de energía.

Las fuentes renovables incluyen fundamentalmente: la energía solar, la energía eólica, la energía geotérmica y la biomasa.

La cantidad de energía solar captada por la tierra es cerca de $5,4 \times 10^{24}$ J por año [1]. Esta gran cantidad de energía recibida puede ser captada directamente o a través de otros fenómenos naturales tales como las olas y el viento que son generados por la absorción de una cantidad de energía solar en los océanos y en la atmósfera, respectivamente, y pueden igualmente ser aprovechados para general energía útil.

Dentro del conjunto de energías renovables, la biomasa representa una importante opción para sustituir el uso de los combustibles fósiles, sobre todo en el sector del transporte al poder ser transformada en un combustible líquido para su uso en motores de combustión interna, en electricidad para vehículos eléctricos o en hidrógeno para vehículos con células de combustible.

En general, los biocombustibles –combustibles producidos a partir de la biomasa– pueden contribuir de forma significativa en este contexto. Sin embargo, dado que la capacidad de producción está limitada por la falta de tierras para la producción de materia prima, hace de gran importancia la optimización de la producción del biocombustible. Se debe tener especial cuidado en evitar influir los mercados alimenticios y competir con la producción de alimentos, y así lograr una amplia aceptación social.

Los combustibles líquidos de primera generación que se producen a partir de semillas oleaginosas, maíz o trigo tienen desventajas en términos de su incapacidad para aprovechar residuos agrícolas, forestales u otros obteniendo una menor producción de biocombustibles y por lo tanto, una menor contribución al ahorro de emisiones de efecto invernadero. Los combustibles gaseosos de primera generación como el biogás no juegan un papel importante en el transporte y no se espera que lo hagan en un futuro.

Los futuros biocombustibles deben ser sostenibles en términos técnicos, económicos, ambientales y sociales para jugar un papel importante. Es en este escenario donde los biocombustibles de segunda generación cobran importancia.

1.1. Situación energética global

En el año 2009 la producción mundial de energía superaba los 12 GTEP [2], siendo los combustibles fósiles la principal fuente primaria de producción. A pesar de la necesidad de reducir las emisiones que derivan del uso de estos combustibles y de la necesidad de realizar una transición hacia un sistema energético sustentable y distribuido, las energías renovables aun juegan un papel mínimo dentro del mercado energético como puede verse en la Figura 1.

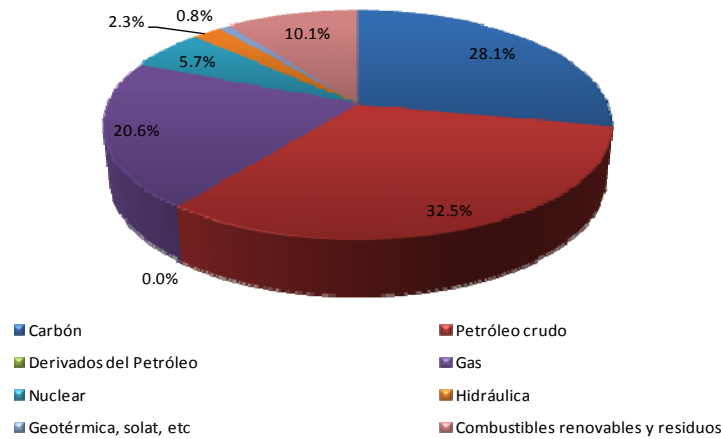


Figura 1. Distribución de la producción de energía por fuentes [2].

A pesar de la gran cantidad de recursos energéticos renovables disponibles en todo el mundo, tan sólo el 10% aproximadamente de la energía producida en todo el mundo es de origen renovable y ello porque se incluye el uso de la biomasa como leña en los países menos desarrollados. La contribución de los combustibles fósiles, por el contrario, alcanza el 80% del consumo de energía primaria a nivel mundial.

Sin tomar en cuenta la producción de electricidad proveniente de la transformación de la energía hidráulica, la producción de electricidad mediante fuentes renovables asciende a casi 650 TWh (véase Figura 2) [2]. Electricidad generada en un 42% por el uso de la energía eólica y en un porcentaje de 26 % por la combustión de biomasa, siendo estas dos las principales fuentes de energía renovable empleadas en la producción de electricidad.

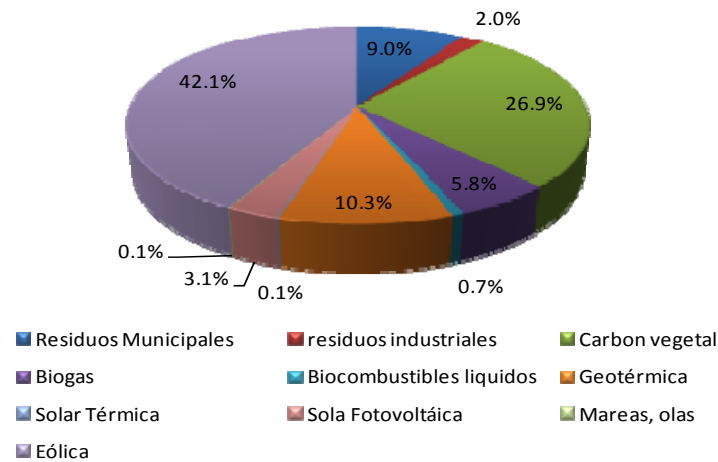


Figura 2. Producción de electricidad mediante fuentes renovables [2].

En cuanto a la producción de calor a partir de las energías renovables que se muestra en la Figura 3, la producción en el año 2009 fue de 660 PJ aproximadamente [2], de los cuales la mitad fueron aportados por el uso de la biomasa. Esto muestra la importancia que la biomasa tiene dentro de las energías renovables y esa importancia puede acrecentarse con la ayuda de tecnologías que mejoren los rendimientos energéticos de los procesos de su aprovechamiento y amplíen el espectro de materiales biomásicos utilizables para uso producir energía, ampliando también el rango de productos energéticos derivados de la biomasa.

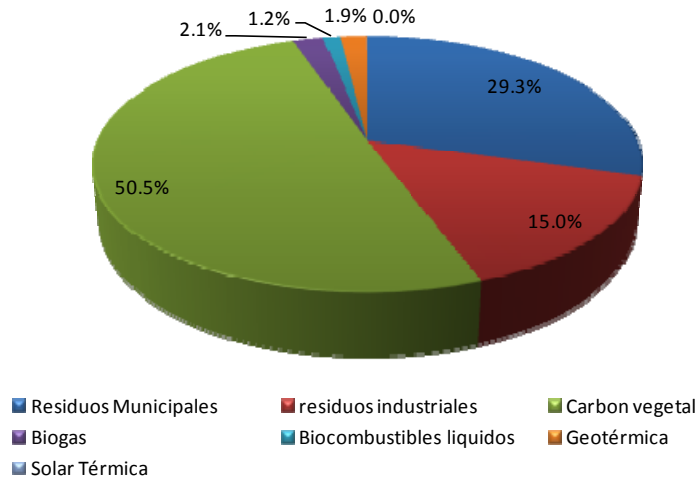


Figura 3. Producción de calor mediante fuentes renovables [2]

En la Figura 4 se observa el total de la energía consumida en el mundo por sectores, una tercera parte se consume en el sector del transporte, y un porcentaje similar es consumido en el sector industrial. Los biocombustibles de segunda generación pueden ayudar a reducir el uso de productos derivados del petróleo como las gasolinas o el diesel en el sector del transporte y, dada la importancia de este sector en el consumo de combustibles fósiles, contribuir a disminuir de forma significativa la dependencia respecto a dichos combustibles del consumo energético global.

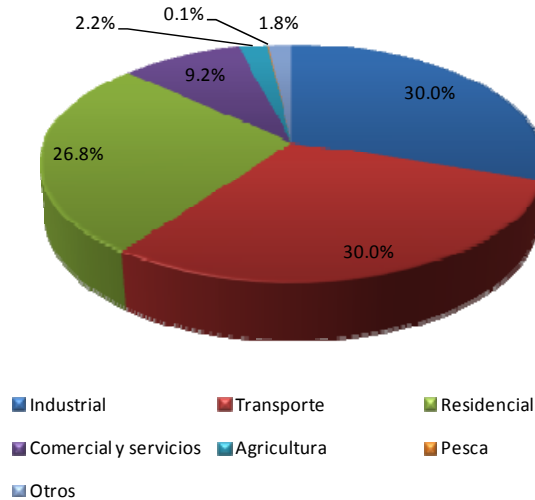


Figura 4. Consumo global de energía por sectores [2]

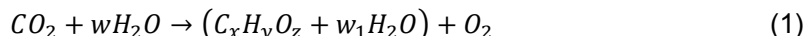
1.2. La biomasa como fuente de energía

El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica que, proveniente de árboles, plantas y desechos de animales, pueda ser convertida en energía; igualmente la procedente de la agricultura (residuos de maíz, café, arroz, nueces, etc.), de aserraderos (podas, ramas, aserrín, cortezas, etc.) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica y otros). La biomasa es la fuente de energía más antigua conocida por el hombre, pues ha sido usada desde que nuestros ancestros descubrieron el secreto del fuego.

Desde la prehistoria, la forma más común de utilizar la energía de la biomasa ha sido por medio de la combustión directa: quemándola en hogueras a cielo abierto, en hornos y cocinas artesanales e, incluso, en calderas; convirtiéndola en calor para suplir las necesidades de calefacción, cocción de alimentos, producción de vapor y generación de electricidad.

Los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de procesos más eficientes y limpios para la conversión de biomasa en energía; transformándola, por ejemplo, en combustibles líquidos o gaseosos, los cuáles son más convenientes y eficientes. Así, aparte de la combustión directa, se pueden distinguir otros dos tipos de procesos útiles para la generación de energía: el termoquímico y el bioquímico.

El valor energético de la biomasa de origen vegetal proviene originalmente de la energía solar absorbida por las plantas a través del proceso conocido como fotosíntesis. La energía química que se almacena en las plantas y los animales (que se alimentan de plantas u otros animales), o en los desechos que producen, se conoce como bioenergía. Durante los procesos de conversión, tales como la combustión, la biomasa libera su energía, generalmente en la forma de calor, y el carbón se oxida nuevamente a dióxido de carbono, restituyendo el que fue absorbido durante el crecimiento de la planta en los procesos de fotosíntesis. Esencialmente, el uso de la biomasa para la producción de energía es el proceso inverso a la fotosíntesis. Puede resumirse el proceso de fotosíntesis en la reacción siguiente:



Este proceso de captación de la energía solar y su acumulación en las plantas y árboles como energía química es un proceso bien conocido. Los carbohidratos, entre los que se encuentra la celulosa, constituyen los productos químicos primarios en el proceso de bioconversión de la energía solar. Al formarse los carbohidratos, cada átomo gramo de carbono (14 g) absorbe 469 kJ de energía solar, que posteriormente podrá liberarse, al menos parcialmente, en la combustión de la celulosa o de los combustibles obtenidos a partir de ella (gas, alcohol, hidrógeno, etc.)

En la naturaleza, en última instancia toda la biomasa se descompone a sus moléculas elementales acompañada por la liberación de calor. Por lo tanto la liberación de energía de conversión de la biomasa en energía útil imita procesos naturales pero con una tasa más rápida. En consecuencia, la energía obtenida de la biomasa es una forma de energía renovable. Utilizar esta energía recicla el dióxido de carbono sin añadirlo globalmente al medio ambiente, en contraste con los combustibles fósiles que si lo hacen de forma continuada durante su utilización. De todas las fuentes renovables de energía, la biomasa se diferencia en que almacena energía solar con eficiencia. A diferencia de la mayoría de las restantes fuentes renovables que deben ser utilizadas en el momento de su aparición dada la imposibilidad de almacenarlas directamente.

Las fuentes más importantes de biomasa son los campos forestales y agrícolas pues en ellos se producen residuos (rastros) que normalmente son dejados en el campo al consumirse sólo un bajo porcentaje de ellos con fines energéticos. En la agroindustria,

los procesos de secado de granos generan subproductos que son usados para generación de calor en sistemas de combustión directa; tal es el caso del bagazo de caña de azúcar, la cascarilla de café y la de arroz. Por otro lado, los centros urbanos generan grandes cantidades de basura, compuestas en gran parte por materia orgánica, que puede ser convertida en energía después de procesarla adecuadamente.

Existen diferentes tipos o fuentes de biomasa que pueden ser utilizados para suministrar la demanda de energía de una instalación. Una de las clasificaciones más generalmente aceptada es la siguiente:

- Biomasa natural: es la que se produce de forma natural en los distintos ecosistemas sin ningún tipo de intervención humana, principalmente en zonas boscosas. Los recursos generados en las podas naturales de un bosque constituyen un ejemplo de este tipo de biomasa. La utilización de estos recursos requiere de la gestión de su adquisición y transporte hasta la empresa, lo que puede provocar que su uso sea inviable económicamente. En la explotación de esta biomasa cabe vigilar el hecho de no explotar los recursos por encima de la tasa de renovación del ecosistema, ya que, si así fuese, éste se vería afectado de una forma irreversible. Es una de las principales fuentes energéticas de los países subdesarrollados. Éstos, presionados por sus necesidades, pueden llegar a la sobreexplotación, con la consiguiente desaparición de grandes masas forestales. Cabe tener en cuenta que la extracción de biomasa de un ecosistema natural con la finalidad de usarla como combustible significa la liberación en la atmósfera de una cantidad de carbono equivalente que hasta entonces permanecía confinada en el seno del ecosistema natural. Por este motivo, para la explotación de biomasa es preciso una planificación que sea sostenible, a fin de que el ecosistema incorpore nuevos individuos, que a la vez capturarán más CO₂ atmosférico.
- Biomasa residual seca: se incluyen en este grupo los subproductos sólidos no utilizados en las actividades agrícolas, en las forestales y en los procesos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera y que, por tanto, son considerados residuos. Este es el grupo que en la actualidad presenta un mayor interés desde el punto de vista del aprovechamiento industrial. Algunos ejemplos de este tipo de biomasa son la cáscara de almendra, el orujillo, las podas de frutales, el serrín, etc.
- Biomasa residual húmeda: son los vertidos denominados biodegradables; las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos (principalmente purines).
- Cultivos energéticos: son cultivos realizados con la única finalidad de producir biomasa transformable en combustible. Algunos ejemplos son el cardo (*cynara cardunculus*), el girasol cuando se destina a la producción de biocarburantes, el miscanto, etc. Los cultivos que tienen esta finalidad deben tener dos aspectos concretos. Por una parte, su alta producción por unidad de superficie y año y, por otra, por los pocos requerimientos que exige su cultivo.

1.3. Procesos de aprovechamiento de la biomasa

El creciente interés en los procesos de utilización de la biomasa está motivado por los hechos siguientes:

- Contribuyen a reducir las emisiones de dióxido de carbono al ser neutral en cuanto a las emisiones de este gas se refiere, ya que por su ciclo de carbono, actúa como reservorio de carbono atmosférico.

- Dado un tamaño de instalación, el suministro de energía puede ser constante, no depende de las variaciones atmosféricas (viento, nubes).
- Puede suministrar energía en muchas formas (líquidos, gases, electricidad, calor).
- Puede ayudar a reutilizar tierras de cultivo poco productivas o degradadas.

La biomasa puede ser transformada en formas útiles de energía empleando diferentes procesos. La elección de los procesos de transformación depende de ciertos factores como son: el tipo y cantidad de biomasa disponible; el tipo de energía deseada; los estándares medioambientales; las condiciones económicas, entre otros.

La biomasa puede ser transformada en tres productos energéticos principales: dos relacionados con la energía que son la electricidad/calor y los combustibles para transporte y otro producto que es materia química.

De los diversos procesos por los cuales se puede transformar la biomasa en energía ya sea eléctrica, térmica o química, cada proceso tiene una ruta de transformación distinta con sus ventajas y desventajas. Las rutas para transformar la biomasa pueden clasificarse en bioquímicas/biológicas y termoquímicas.

1.3.1. Procesos Termoquímicos

Los procesos de transformación termoquímicos han sido estudiados principalmente para el carbón y los materiales lignocelulósicos como la madera. Los productos de estos procesos se dividen en productos volátiles que son gases, vapores y alquitranes y un residuo sólido carbonoso. Estos procesos incluyen la pirólisis, la gasificación, la licuefacción directa y la combustión.

La pirólisis produce combustibles líquidos que se obtienen por la degradación de la biomasa en ausencia de aire o con muy poca presencia de un agente oxidante. Esta degradación no sólo produce líquidos, también produce una fracción de gases, que son los componentes volátiles de la biomasa, y un residuo sólido. El producto líquido y el gaseoso pueden ser empleados en motores de combustión interna o en turbinas para producir electricidad con la ayuda de un generador. La fracción líquida también puede ser empleada para la producción de químicos u otros productos.

El proceso de pirólisis se lleva a cabo a temperaturas entre 350° C y 500° C. El líquido producido contiene una gran cantidad de compuestos alquilados especialmente derivados metilados. Las desventajas de estos compuestos producidos por la pirólisis son sus propiedades químicas. Son compuestos altamente oxigenados, viscosos, corrosivos, relativamente inestables y químicamente muy complejos.

La gasificación, otra de las rutas termoquímicas de transformación de la biomasa, es reconocida porque el gas producido es flexible en cuanto a su aplicación. La gasificación es un proceso que resulta en un producto altamente gaseoso con bajas cantidades de carbono sólido. La gasificación incluye procesos de pirólisis y también de combustión, esta última para proporcionar el calor para las reacciones endotérmicas de la pirólisis.

Es un proceso conocido que se puede clasificar dependiendo del agente gasificante: aire, oxígeno, vapor, etc. Los principales reactores en los que se lleva a cabo pueden clasificarse en tres categorías: lechos fijos, lechos fluidizados, y lechos móviles. Las temperaturas de gasificación van desde los 700° C hasta los 1000° C. Los compuestos principales resultantes de la gasificación incluyen el monóxido de carbono, el hidrógeno, el dióxido de carbono, el metano y agua. La distribución de los productos depende de la tecnología de gasificación empleada y la temperatura de gasificación,

entre otros factores. El gas posee un poder calorífico bajo ($4\text{-}6 \text{ MJ/ Nm}^3$) pero puede ser empleado directamente en motores de gas y turbinas de gas.

El gas obtenido da la oportunidad de producir un combustible gaseoso limpio o producir un gas de síntesis. El gas de síntesis compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono, es un precursor para la producción de combustibles de segunda generación como los combustibles Fischer-Tropsch, el hidrógeno entre otros.

La combustión de biomasa es el proceso más antiguo de aprovechamiento de la biomasa en el que se transforma la energía química almacenada en calor, que a su vez puede ser aprovechado para generar energía mecánica o electricidad, usando diversos equipos como lo son calderas, hornos, turbinas de vapor etc. La combustión produce gases calientes a $800\text{-}1000^\circ \text{ C}$. Se puede producir la combustión de cualquier tipo de biomasa pero en la práctica la combustión es posible si la biomasa posee un grado de humedad inferior al 50%.

El tamaño de las plantas de combustión de biomasa varía desde plantas de muy pequeña escala (calderas domésticas) hasta plantas de gran escala en el rango de $100\text{-}3000 \text{ MW}$. La co-combustión de biomasa en plantas de carbón es una opción atractiva por la alta eficiencia de conversión de este tipo de instalaciones.

Las eficiencias de las plantas de combustión para la producción de electricidad van desde el 20% hasta el 40%. Los valores más elevados se logran en plantas superiores a los 100 MW eléctricos o cuando la biomasa es empleada de forma conjunta en plantas de carbón.

1.3.2. Procesos Bioquímicos

Los procesos bioquímicos comprenden principalmente la fermentación alcohólica como proceso aerobio para producir combustibles líquidos y la digestión anaeróbica, donde se produce el biogás.

El proceso de fermentación es utilizado a gran escala para la producción de etanol a partir de cultivos como la caña de azúcar o el maíz. La transformación de la biomasa ligno-celulósica es más compleja debido a la presencia de moléculas de cadenas largas de polisacáridos y requieren de una hidrólisis enzimática o ácida antes de que los azúcares puedan ser transformados a etanol.

La digestión anaeróbica convierte directamente la materia orgánica en biogás, una mezcla de metano y dióxido de carbono con pequeñas cantidades de otros gases como el sulfuro de hidrógeno. La biomasa se transforma por la acción de bacterias en un medio anaeróbico, produciendo un gas con un contenido energético de $20\text{-}40\%$ del poder calorífico inferior de la biomasa. La digestión es un proceso probado comercialmente y es empleado para tratar residuos sólidos con un elevado grado de humedad, mayor al 80%.

Generalmente se emplea residuos de animales como materia prima en los procesos de digestión, aunque otros tipos de residuos pueden ser también aprovechados.

El proceso de extracción de aceites y su posterior esterificación es un proceso para la producción de biodiesel a partir de semillas oleaginosas. El proceso no solo produce aceite también un residuo sólido conocido como torta que puede ser empleado como alimento para animales. El aceite de colza extraído es procesado haciéndolo reaccionar con alcohol en un proceso de esterificación para obtener biodiesel y generando un subproducto que es la glicerina.

1.3.3. Procesos Físicos

Existe una serie de procesos de naturaleza física que son empleados en el aprovechamiento de la biomasa y que generalmente actúan como auxiliares tanto en los procesos termoquímicos como en los bioquímicos. Estos procesos van desde el triturado de la biomasa empleando molinos de bolas o martillos hasta las prensas necesarias para separar los compuestos de la biomasa y poder procesarlos posteriormente.

Muchos de los distintos procesos de aprovechamiento de la biomasa que se han revisado en los apartados anteriores convergen en un concepto que se encuentra en investigación que son las instalaciones de gran escala llamadas biorefinerías.

El uso de las llamadas biorefinerías para la producción de biocombustibles de segunda generación amplía la posibilidad de participación de estos combustibles dentro del sector del transporte, produciendo una mayor cantidad de combustibles a partir de tipos de biomasa que en otros procesos de producción no sería posible utilizar, con lo que no sólo se reduce la competencia de los cultivos para generación de energía con los cultivos tradicionales, sino que es posible aprovechar los residuos de los cultivos tradicionales para aumentar la producción de biocombustibles de segunda generación.

En el año 2003 un consorcio europeo liderado por Volkswagen AG unió sus esfuerzos para desarrollar, investigar y comparar rutas para producir distintos combustibles a partir de la biomasa utilizando un producto intermedio común: el gas de síntesis. La transformación de biomasa ligno-celulósica mediante la gasificación para producir gas de síntesis ofrece una oportunidad para producir combustibles para los medios de transporte.

Las biorefinerías se presentan como una opción interesante para disminuir la dependencia energética aprovechando los recursos locales para producir combustibles disminuyendo el impacto ambiental ocasionado por el uso de los combustibles fósiles. Para determinar la factibilidad de instalar una biorefinería es necesario contestar algunas preguntas como: ¿Qué tecnología es mejor emplear con los recursos disponibles?, ¿Cuáles productos ofrecen los mejores rendimientos energéticos?, ¿Qué configuración ofrece las mejores ventajas económicas?

1.3.4. Objetivo y estructura de la tesis

Este trabajo tiene como objetivo general desarrollar una metodología para analizar la viabilidad técnica y económica de instalar una biorefinería de segunda generación y su aplicación a la biomasa disponible en la Comunidad Valenciana. Para alcanzar este objetivo se hace un análisis del estado del arte del concepto de biorefinería para la producción de biocombustibles y se desarrollan una serie de modelos para optimizar el diseño y el coste de producción de biocombustibles de segunda generación.

En el **Capítulo II** de esta tesis se revisa el concepto de biorefinería y las distintas plataformas que se han propuesto con el fin de desarrollar biorefinerías que incrementen el rango de materia prima aprovechable en la producción de materiales, polímeros, combustibles, químicos, calor y electricidad.

En el **Capítulo III** se detallan los procesos que se involucran en el concepto de biorefinerías termoquímicas. Se estructura en tres secciones principales. En la primera se describe el proceso de la gasificación de la biomasa, un proceso en el cual se crea el gas que sirve de materia prima para la producción de los biocombustibles. La segunda sección del capítulo describe el proceso de adecuación del gas producido, detallando los sistemas de limpieza, así como otros procesos necesarios para que el gas de síntesis cumpla con las condiciones requeridas en los procesos de producción de los biocombustibles. La tercera sección está enfocada a los procesos de

aprovechamiento del gas de síntesis, es decir los procesos en que se producen los biocombustibles. En este trabajo se contemplan tres procesos de aprovechamiento, la producción de electricidad, la producción de combustibles Fischer-Tropsch y la producción de hidrógeno.

En el **Capítulo IV** se describe la metodología desarrollada para analizar los distintos conceptos de biorefinerías que se contemplan en la tesis. También se muestran cómo se definieron los modelos de simulación de cada sección descrita en el Capítulo III, es decir, el modelo de gasificación, el modelo de adecuación del gas y los modelos de producción de los biocombustibles. Finalmente, se describe la metodología empleada para realizar los análisis económicos de cada concepto.

En el **Capítulo V** se analizan los resultados obtenidos en el estudio y se analiza las implicaciones económicas de cada concepto. Y por último en el **Capítulo VI** se muestran las conclusiones a las que se llegó con este trabajo y se muestran líneas futuras de continuación de la investigación en el tema considerado.

1.4. Conclusiones Capítulo I

La contribución de las energías renovables dentro del mercado energético mundial es muy limitada, tan sólo el 10% aproximadamente de la energía producida en todo el mundo es de origen renovable. En contraste, los combustibles fósiles siguen siendo el principal insumo energético y alcanzan el 80% del consumo de energía primaria a nivel mundial.

El uso de la biomasa representa una importante opción para sustituir en parte el uso de los combustibles fósiles. Es necesario aprovechar los recursos existentes de forma más eficiente para evitar que se encarezcan los productos obtenidos y evitando que la biomasa con fines energéticos compita con los recursos alimentarios.

Existen distintas tecnologías para poder aprovechar la biomasa y la selección de la tecnología dependerá del producto deseado y de la cantidad de materia disponible, entre otros factores. El uso de la biomasa puede ser de gran importancia en sectores como el del transporte.

Los biocombustibles de segunda generación tienen como ventaja la capacidad de poder aprovechar una gran cantidad de recursos biomásicos, sin importar que sean provenientes de cultivos dedicados a la producción de energía o simplemente residuos orgánicos de otras actividades (agrícolas, forestales, etc.)

Del total de la energía consumida en el mundo, una tercera parte lo es en el sector del transporte, y un porcentaje similar es consumido en el sector industrial. Los biocombustibles de segunda generación pueden ayudar a reducir el uso de productos derivados del petróleo como las gasolinas o el diesel en el sector del transporte.

1.5. Referencias Capítulo I

- [1] Bent Sorensen, *Renewable Energy; Its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects*, Elsevier Academic Press, Third, (2004).
- [2] International Energy Agency, <http://www.iea.org/index.asp>, 2010

Capítulo II

2. Biorefinerías

La demanda de productos derivados del petróleo como combustibles aumenta constantemente y debido al carácter finito que tiene este recurso fósil, el suministro de combustibles derivados del mismo puede verse comprometido. Los combustibles comúnmente empleados en el sector del transporte se obtienen en instalaciones industriales llamadas refinerías, en donde se procesa el petróleo para obtener una serie de hidrocarburos de donde se extraen los combustibles como la gasolina o el gasóleo u otros productos químicos.

Existe un concepto análogo a las refinerías actuales y son las llamadas biorefinerías, que son instalaciones en donde se busca la producción de combustibles, energía y químicos derivados del empleo de la biomasa como materia prima.

La definición de biorefinería depende en gran medida de la tecnología que se emplea en sus procesos. El Departamento de Energía (DOE) emplea la siguiente definición: “una biorefinería es un concepto de planta de procesamiento donde la biomasa es convertida en una variedad de productos valiosos”. Basándose en una refinería petroquímica, el National Renewable Energy Laboratory (NREL) las define como “aquella instalación que integra procesos de transformación de biomasa y equipos adecuados para producir combustibles, energía y químicos a partir de la biomasa”.

Las biorefinerías están compuestas por diferentes tecnologías de transformación de la biomasa integradas en una plataforma que varía dependiendo del tipo de tecnología empleada; por ejemplo el NREL de EUA se fija en dos plataformas para sus conceptos de biorefinería. La primera plataforma está basada en la transformación biológica de la biomasa mediante la fermentación de los azúcares presentes en la misma. La segunda plataforma está basada en procesos termoquímicos de transformación y está enfocada principalmente a la gasificación de la biomasa [3]. Existen diversos conceptos [4] cuya clasificación se basa de acuerdo a:

- Materia prima utilizada (Biorefinería Verde, Biorefinería de Cultivo Completo, Biorefinería Lignocelulósica, Biorefinería Marina)
- Tipo de tecnología (Biorefinería Termoquímica, Biorefinería Biológica)
- Madurez de la tecnología (Biorefinerías de primera o segunda generación)
- Productos generados (Plataforma Syngas)

La idea detrás del concepto de biorefinería es desarrollar más las instalaciones existentes basadas en cultivos alimenticios para la producción de biocombustibles a partir de aceites vegetales, azúcares, granos y hacer instalaciones nuevas en donde se pueda fraccionar y procesar toda la biomasa en materias primas adecuadas para transformarlas y obtener bioproductos sustentables, como materiales, polímeros, productos químicos, combustibles, calor y electricidad.

La producción de combustibles en biorefinerías da la oportunidad de reemplazar una parte del consumo de los combustibles fósiles utilizando los biocombustibles de primera generación como el biodiesel o el bioetanol cuya tecnología está probada o con los biocombustibles de segunda generación (etanol y el etil-terbutil-éter (ETBE) de biomasa lignocelulósica, biocombustibles Fischer-Tropsch (FT), bio-hidrógeno o biometano) que se encuentran en investigación [6].

El objetivo de las biorefinerías es producir productos de alto valor/bajo volumen y productos de bajo valor/alto volumen mediante una serie de operaciones unitarias que ayudan a transformar la biomasa en un producto deseado. Los productos de alto valor mejorarán la rentabilidad de las plantas, mientras los productos de alto volumen ayudarán a cubrir las demandas de energía [7].

Los biocombustibles líquidos actuales incluyen el bioetanol, biodiesel y otros como el biobutanol. A partir de los granos oleaginosos como las semillas de girasol o de canola se produce el biodiesel, los cultivos con alto contenido en azúcares como la remolacha o la caña de azúcar son empleados para producir el bioetanol. Estos cultivos son alimentos y los combustibles derivados de estos se denominan biocombustibles de primera generación. Los combustibles generados a partir de materiales lignocelulósicos que no compiten con los cultivos alimenticios son denominados biocombustibles de segunda generación.

2.1. Biorefinerías verdes

El término biorefinería verde se definió como aquella que se basa en sistemas tecnológicos totalmente integrados y sustentables, ambientalmente amigables para la utilización y explotación de los materiales biológicos ya sean de origen residual o proveniente de tierras dedicadas a la producción sustentable de estos. El proceso inicial consiste en presionar y separar la biomasa en dos componentes: un filtro de torta y un zumo. El filtro de torta es una fuente de fibras, alimento para animales y/o materia prima para digestión anaerobia. El zumo es un concentrado de proteínas. Es posible extraer otros productos de estos dos productos básicos. Así, el zumo contiene proteínas y amino ácidos que pueden ser empleados para la producción de ácido láctico o bioetanol mediante fermentación.

Las corrientes residuales de los procesos secundarios de la torta de filtro como del zumo, pueden ser alimentados en un digestor anaerobio para producir biogás que se podría emplear para la producción del calor y electricidad demandados en la planta. La figura 5 esquematiza este tipo de biorefinerías.

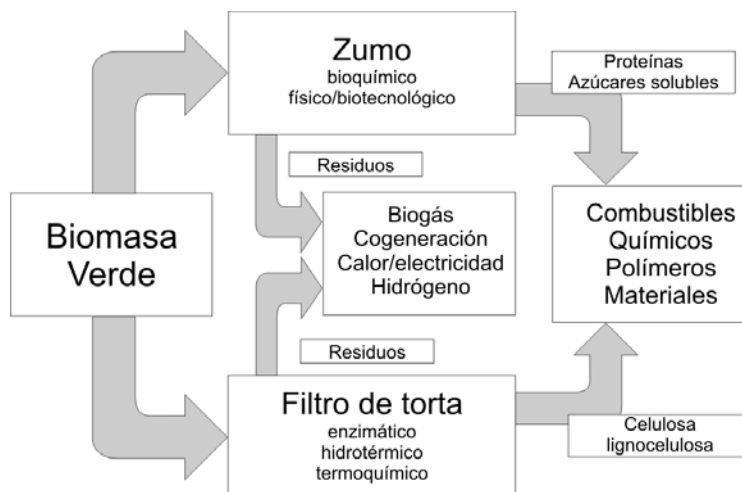


Figura 5. Concepto de biorefinería verde (adaptada de [5])

Entre las ventajas más destacables de las biorefinerías verdes están: a) la materia de alimentación es abundante y barata; b) la lignocelulosa de la torta de filtro puede ser

fraccionada más fácilmente que la presente en materiales leñosos, y c) se pueden producir proteínas y azúcares como productos secundarios.

2.2. Biorefinerías de cultivo completo

Una biorefinería de cultivo completo procesa y consume todo el material obtenido en cultivos agrícolas para obtener productos útiles desde el punto de vista energético y/o químico. Materias primas como el trigo, el centeno, el maíz pueden ser utilizados en una biorefinería de este tipo. El proceso se inicia con una separación mecánica de los componentes del cultivo para tratarlos de forma independiente.

El concepto de biorefinería depende de un fraccionado eficiente de los cultivos en materias primas para transformarlos en productos valiosos. Una amplia variedad de productos químicos valiosos, polímeros y materiales se pueden producir a partir del almidón, las proteínas, aceites y otros polisacáridos que se extraen de los cereales. La biorefinería puede incorporar un molido en seco o en húmedo que provee el fraccionado inicial de los cereales.

Las etapas se pueden resumir como

- El fraccionado del grano y la separación de los componentes de la harina en materia prima, ya sea mediante un triturado en seco o por molienda húmeda.
- El almidón se hidroliza para formar corrientes de glucosa y generar así bioetanol u otros productos químicos como el ácido láctico y el ácido succínico mediante distintos procesos, fundamentalmente por fermentación.
- Se extraen y se separan los compuestos restantes para obtener las proteínas, aceites y polisacáridos que se transforman en polímeros de alto valor, intermediarios farmacéuticos y especiales.
- Los residuos agrícolas se alimentan en una sección de pretratamiento para fraccionarlos en lignina, celulosa y hemicelulosa. Estas corrientes pueden ser procesadas para producir productos químicos de gran valor aunque inicialmente estén destinadas a producir calor y electricidad para la planta.

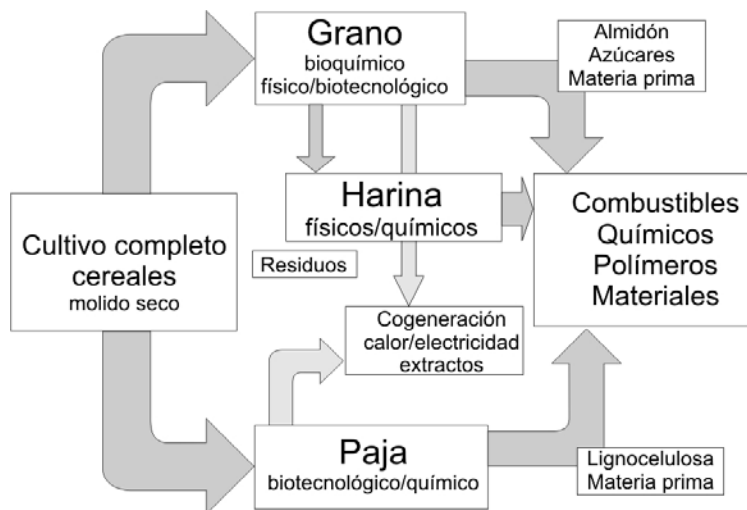


Figura 6. Concepto de biorefinería de cultivo completo (adaptada de[5])

2.3. Biorefinerías lignocelulósicas (Biorefinería – LCF)

Este tipo de biorefinerías (Figura 7) emplea madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos y residuos municipales. Estos recursos son ideales en términos de costes

reducidos y flexibilidad del recurso. El concepto es una progresión para las instalaciones de bioetanol de segunda generación hacia un sistema de producción más avanzado con una mayor variedad de subproductos. En una planta lignocelulósica de producción de etanol, los azúcares pentosa y hexosa son transformados en etanol para maximizar la producción del biocombustible. Por contraste, en una planta LCF los sacáridos pentosa y hexosa son separados para producir bioetanol y productos químicos de mayor valor. La lignina por sí sola, representa una valiosa fuente para compuestos químicos aromáticos como, fenoles, pero las limitaciones en la tecnología de transformación sugieren que sea utilizada inicialmente como combustible para la producción de calor y electricidad para la biorefinería.

Las etapas de una biorefinería LCF se pueden resumir de la siguiente forma

- Extracción de los productos primarios del material lignocelulósico
- Fraccionado de la biomasa lignocelulósica en sus componentes; celulosa, hemicelulosa y lignina
- Hidrólisis de los polisacáridos celulosa y la hemicelulosa á sacáridos como la glucosa y la xilosa
- Conversión de la glucosa a compuestos químicos intermedios como el etanol, butanol, ácidos orgánicos empleando la fermentación y otras transformaciones químicas convencionales
- Conversión de xilosa a productos como el etanol, xilitol, furfural, usando la fermentación y otras transformaciones.
- Utilización de lignina y otros residuos como combustibles de un gasificador con un ciclo combinado para proveer el calor y la electricidad demandados en la biorefinería, exportando el exceso hacia la red eléctrica.

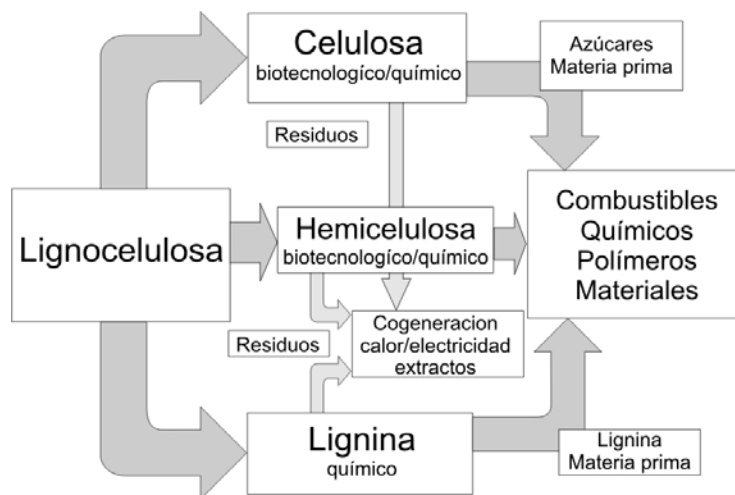


Figura 7. Concepto de biorefinería lignocelulósica (adaptada de[5])

2.4. Biorefinerías de dos plataformas

Este concepto integra dos plataformas de transformación de la biomasa; la plataforma de azúcar y la plataforma termoquímica. La plataforma de azúcar se dedica a la producción de azúcares fermentables a partir de materiales lignocelulósicos mientras que la plataforma termoquímica se emplea para la producción de gas de síntesis y los productos posteriores mediante la gasificación a alta temperatura de la biomasa. La ruta termoquímica emplea otros procesos a alta temperatura como la producción de bio-aceites mediante la pirólisis. La combinación de estas dos plataformas en una

refinería integrada provee una gran flexibilidad en cuanto al tipo de biomasa que puede ser alimentada y la cantidad de productos posibles. Esta plataforma incrementa la posibilidad de producción combinada de bioetanol y diesel sintético.

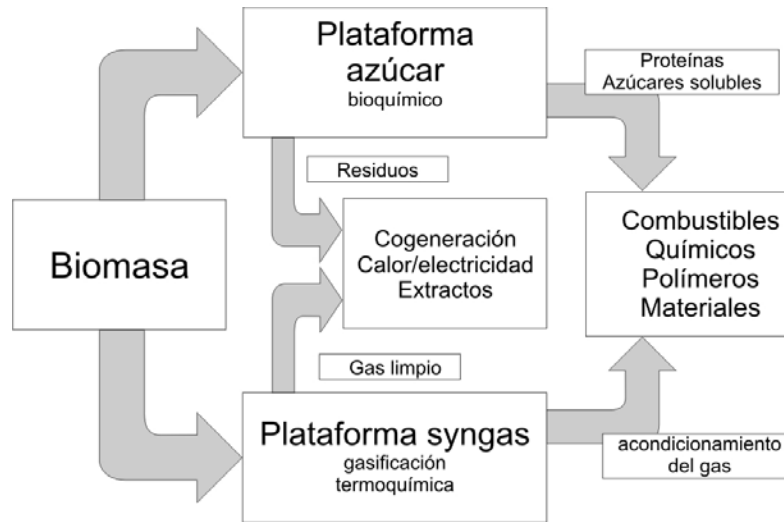


Figura 8. Concepto de biorefinería de dos plataformas (adaptada de[5])

2.5. Biorefinerías Marinas

De la producción de biomasa neta, generalmente es aceptado que un 50% de esta producción es de origen acuático, por lo que la biomasa marina ofrece un gran potencial para su utilización energética. Dependiendo del tipo de alga que se va a procesar, se pueden producir diferentes productos. Así, por ejemplo, las diatomeas acumulan aceites; las algas verdes, almidón y aceites, y las algas doradas, aceites y carbohidratos.

En el caso de la producción de energía utilizando micro-algas se tienen que combinar con otros sistemas, como por ejemplo, con el tratamiento de aguas residuales y/o la producción de productos de valor añadido (alimentos, materiales, productos químicos) para que el todo el concepto de cultivo/procesado logre ser económicamente factible. Los sistemas de macro algas han sido explotados por muchos años en Asia donde se cultivan para la producción de alimento, y ahora se están desarrollando conceptos para aprovechar la infraestructura marina existente para el cultivo y procesado de las algas off-shore.

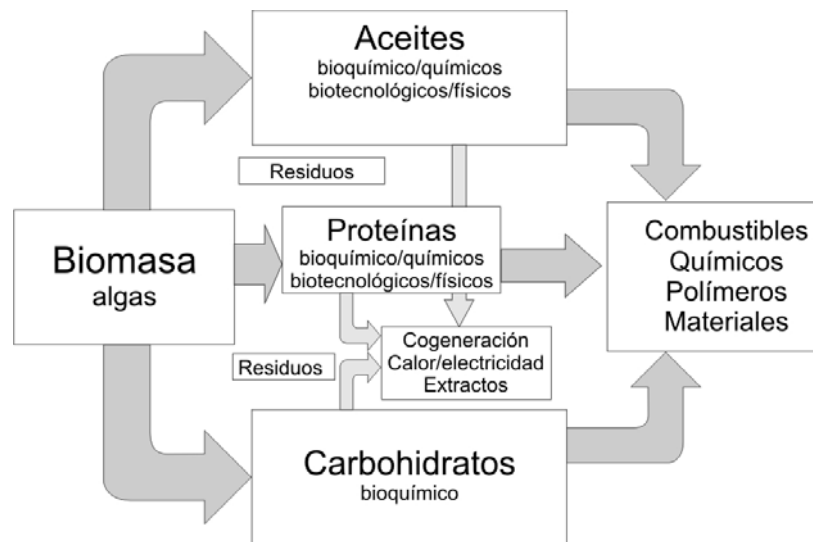


Figura 9. Concepto de biorefinería marina (adaptada de [5])

2.6. Biorefinerías termoquímicas

Las biorefinerías termoquímicas son instalaciones basadas en la descomposición por procesos termoquímicos de la biomasa. Constan de las siguientes etapas, pretratamiento (secado, triturado, etc), alimentación, conversión (gasificación, pirólisis), limpieza y acondicionamiento y producto final. De los procesos de conversión, la gasificación es el proceso que está recibiendo mayor atención en las publicaciones especializadas.

La gasificación es una etapa clave para el aprovechamiento de la biomasa de forma más flexible, el gas obtenido a partir de este proceso se compone de una mezcla de compuestos distintos (CO , CO_2 , CH_4 y H_2) y puede ser empleado en diversos procesos posteriores como la producción de electricidad, calor y biocombustibles de segunda generación (metanol, combustibles Fischer-Tropsch, hidrógeno).

Para que el gas producido pueda ser utilizado en los distintos procesos es necesario adecuarlo mediante procesos de limpieza o reacción para obtener la composición necesaria para su uso en los procesos de aprovechamiento.

Los biocombustibles de segunda generación están llamados a tener una creciente importancia en el futuro para reducir las emisiones de CO_2 en el sector del transporte que consume el 21% [8] de la energía primaria del mundo. Estos biocombustibles pueden ser obtenidos a partir del gas de síntesis que es una mezcla de gases de CO y H_2 que se pueden producir de una serie de procesos de gasificación de la biomasa y acondicionado del gas producido mediante estas biorefinerías.

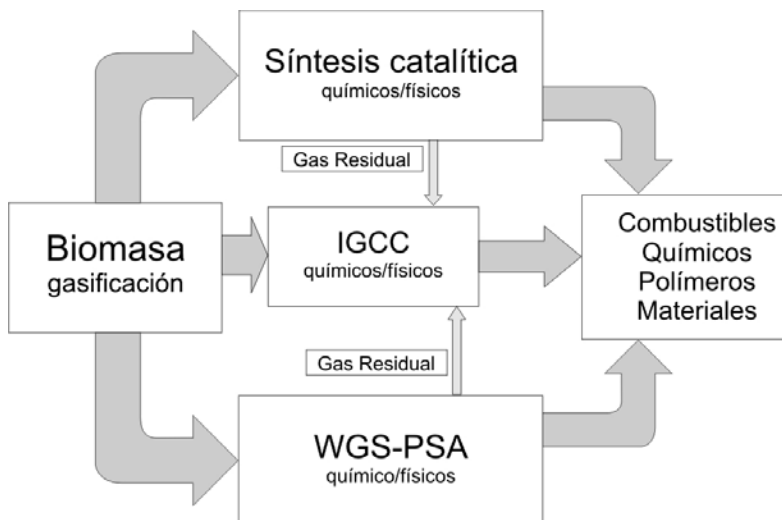


Figura 10. Concepto de biorefinería termoquímica.

Los procesos de adecuación del gas producido varían, dependiendo de la aplicación que éste va a tener.

Para la simple combustión del gas para producir calor y electricidad por medio de un ciclo térmico, es necesario eliminar del gas residuos como alquitranes y componentes volátiles mediante un proceso de limpieza del gas.

Para aplicaciones más complejas como la producción de metanol o combustibles de Fischer-Tropsch, es necesario que el gas tenga una relación H₂/CO específica y que no existan componentes como CH₄ o hidrocarburos superiores que suelen generarse en los procesos de gasificación de baja temperatura (900 °C), como alquitranes entre otros. Debido a esto es necesario transformar el gas producido para obtener un gas de síntesis que sea útil a los procesos de generación de biocombustibles de segunda generación.

Los procesos a los cuales se debe someter el gas producido varía dependiendo de la tecnologías de gasificación con que se genera el gas, si se trata de una gasificación de baja temperatura es necesario una limpieza de los gases que después debe someterse a un proceso de craqueo térmico para descomponer los hidrocarburos presentes en el gas producido y obtener un gas compuesto principalmente de H₂ y CO.

Dependiendo de la composición de este gas, puede ser necesario o no aumentar el contenido de hidrógeno con el fin de obtener la relación de H₂/CO necesaria para los procesos de Fischer-Tropsch o producción de metanol. Este hidrógeno adicional puede ser obtenido a partir del reformado con vapor de una porción del gas de síntesis en el cual el CO de la corriente de gas es transformado en hidrógeno mediante la reacción (2)



Una vez que se obtiene la composición necesaria para llevar a cabo los procesos de conversión del gas de síntesis, el producto final dependerá de factores como los catalizadores empleados y los parámetros del proceso.

En el capítulo III se describen las distintas tecnologías que intervienen en las biorefinerías termoquímicas basadas en la gasificación de la biomasa. Los procesos en los que se centra esta tesis son la producción de combustibles líquidos Fischer-

Tropsch (FT) y la producción de hidrógeno como combustible. También se analiza el concepto de gasificación de la biomasa integrada en un ciclo combinado, enfocado a la producción de electricidad que puede formar parte de una biorefinería de este tipo.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las biorefinerías descritas en el capítulo actual.

Tabla 1. Resumen de los distintos tipos de biorefinerías revisados.

Tipo	Biomasa utilizada	Productos obtenidos	Tecnologías utilizadas	Fase de desarrollo
Biorefinería Verde	Biomasa húmeda: pastos y cultivos verdes	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros	Pretratamiento, prensado, fraccionado, separación y digestión	Planta piloto (en I +D)
Biorefinería de cultivo completo	Cultivos completos incluida la paja de cereales (trigo, el centeno, el maíz)	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros	Molido seco o húmedo, conversión bioquímica	Planta piloto
Biorefinería lignocelulósica	madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos y residuos municipales	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros	Pretratamiento, hidrólisis química y enzimática, fermentación, separación.	I+D, Planta piloto
Biorefinería de dos plataformas	Todo tipo de biomasa	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros	Combinación de la plataforma azúcar y plataforma de gas de síntesis	Planta piloto
Biorefinería Marina	Biomasa acuática: microalgas y macroalgas	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros	Extracción y separación	I+D, Planta piloto
Biorefinería Termoquímica	Todo tipo de biomasa	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros	Conversión termoquímica, torrefacción, pirolisis, gasificación, separación de productos, síntesis catalítica.	Planta piloto, I+D

2.7. Conclusiones Capítulo II

Las biorefinerías son instalaciones cuyo objetivo es la producción de combustibles, productos químicos, calor y energía, de forma similar a las refinerías convencionales que existen actualmente. Estos conceptos buscan aprovechar los recursos biomásicos con el fin de sustituir, al menos parcialmente, el uso de los combustibles fósiles.

Las biorefinerías pueden aprovechar en parte la infraestructura ya existente en las refinerías convencionales para producir biocombustibles de segunda generación y contribuir en el sector del transporte a reducir el uso de los combustibles fósiles.

Existe una variedad de conceptos de biorefinerías que se distinguen por el tipo de biomasa que emplean en sus procesos, además del tipo de tecnología que utilizan en sus instalaciones. De los conceptos existentes las biorefinerías termoquímicas están recibiendo una gran atención gracias a la flexibilidad en cuanto a la materia prima de alimentación que puede aceptar, para producir biocombustibles de segunda generación.

2.8. Referencias Capítulo II

- [3] National Renewable Energy Laboratory, *Conceptual Biorefinery*, <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> (2008).
- [4] Van Ree, R and Annevelink, B, *Status Report Biorefinery 2007*, Biorefinery.nl, 847, ISBN 978-90-8585-139-4 (2007).
- [5] Birgit Kamm, Patrick R.Gruber, and Michael Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, 1, ISBN 9783527310272 (2006).
- [6] Zwart, R. W. R, Biorefinery, *The worldwide status at the beginning of 2006*, www.biorefinery.nl, 0603, (2006).
- [7] Fernando, Sandun, Adhikari, Sushil, Chandrapal, Chauda, and Murali, Naveen, *Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction*, Energy & Fuels, 20, 4, 1-7-2006
- [8] Hamelinck, Carlo N. and Faaij, André P. C., *Outlook for advanced biofuels*, *Energy Policy*, 34, 17, 2006.

Capítulo III

3. Descripción de las biorefinerías termoquímicas

Las biorefinerías termoquímicas son aquellas orientadas al aprovechamiento máximo de una gran variedad de residuos o cultivos energéticos para la producción de biocombustibles de segunda generación. Este concepto de biorefinerías se puede dividir en dos grandes componentes, el primero dedicado a la producción de gas de síntesis mediante procesos termoquímicos, y el segundo, utilizando dicho gas de síntesis, uno o varios procesos que permitan la síntesis de combustibles, productos químicos y/o en procesos de generación de electricidad y calor.

La gasificación es de los procesos termoquímicos para producir gas de síntesis que por la flexibilidad en el tipo de residuos que puede admitir, tiene un creciente interés, siendo un proceso adecuado para la producción de gas de síntesis a gran escala necesaria en las biorefinerías. Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la gasificación determinan la calidad del gas de síntesis producido así como las necesidades de limpieza y acondicionamiento del mismo antes de ser empleado en los procesos de síntesis de biocombustibles.

Los procesos de aprovechamiento del gas de síntesis exigen distintas características del gas y toleran distintos niveles de limpieza. Para obtener un aprovechamiento óptimo del gas producido mediante la gasificación es necesario que éste pase por un número de etapas que lo limpien y lo transformen para que el gas resultante cumpla con los requisitos del proceso de síntesis o producción en el cual va a ser empleado. De manera que es necesario conocer las condiciones tanto a las que se lleva a cabo la gasificación como los requerimientos que exigen los procesos de aprovechamiento del gas así como las características de los productos obtenidos para poder optimizar el proceso general en la biorefinería.

En este capítulo se revisan las distintas tecnologías involucradas en las biorefinerías termoquímicas que se proponen en esta tesis.

El capítulo está dividido en tres secciones, en la primera sección se describen las tecnologías de gasificación existentes para la producción de gas de síntesis a partir de la biomasa. La segunda sección se dedica a explicar los procesos necesarios para limpiar y adecuar el gas de síntesis antes de ser aprovechado. En la tercera sección se describen los procesos de aprovechamiento del gas de síntesis contemplados en este trabajo que son la producción de combustibles mediante la síntesis Fischer-Tropsch, la producción de hidrógeno y la producción de electricidad.

Con las bases teóricas presentadas en este capítulo se formulan los distintos conceptos de biorefinerías que se analizan en esta tesis y que serán descritos en el Capítulo 4.

3.1. La gasificación de la biomasa

Aunque la gasificación comenzó como una fuente para iluminación y calefacción, a partir del año 1900, con el proceso agua-gas donde se producen cantidades aproximadamente iguales de hidrógeno y de monóxido de carbono, la gasificación comenzó a tener importancia en la industria química.

Convirtiendo parte del monóxido de carbono en hidrógeno, siguiendo la reacción de intercambio, se hace posible la producción de hidrógeno o gas de síntesis para la

generación de amoníaco o metanol. Otra aplicación del gas de síntesis es la producción de hidrocarburos mediante el proceso Fischer-Tropsch.

Con el descubrimiento de grandes cantidades de gas natural y naftas en los años 1950, la importancia de la gasificación de carbón decayó. Sin embargo la necesidad de gas de síntesis no lo hizo. Al contrario, la demanda de amoníaco como fertilizante nitrogenado creció exponencialmente, algo que pudo satisfacerse gracias a la introducción a gran escala del proceso de reformado de gas natural y nafta.

Existen diversas razones para creer que en los próximos años la tecnología de gasificación volverá a tener interés, pero la mayor razón es el incremento en el coste de la energía. Mientras que antes del año 2003 los precios del petróleo oscilaban entre 20 y 30 dólares por barril, desde 2005 este rango se incrementó a 55-70 dólares por barril y en la actualidad supera los 100 dólares por barril. Algo similar ocurre con el gas natural, el precio comercial en EEUU de los años 1983 al 2003 ha sido entre 5 y 6 dólares por MMBtu; desde el 2005 el coste es de 10 dólares por MMBtu [9]. La percepción es que esta tendencia es ocasionada por la rápida industrialización e incremento en la demanda de energía de países como China e India, provocando un renovado interés en el carbón como una fuente de energía alternativa, particularmente por su gran disponibilidad. Pero el uso de carbón para la producción de gas de síntesis sigue generando el problema de las emisiones de CO₂ por lo que el uso de la biomasa como materia prima en los procesos de gasificación se presenta como una alternativa razonable.

Existen diversos tipos de gasificadores para biomasa desarrollados principalmente en Europa y en E.U.A. para la producción de gas de síntesis de medio y bajo poder calorífico. En Europa los gasificadores como el Bioneer de lecho fijo, el High Temperature Winkler o los gasificadores Studsvik, Gotaverken, Ahlstrom y Lurgi de lecho fluidizado. En los E.U.A. se han desarrollado los gasificadores como el del Institute of Gas Technology (IGT), el del Battelle Columbus Laboratory (BCL), el de la Universidad de Missouri y el de Manufacturing and Technology Conversion International. Algunos de estos procesos se encuentran en desarrollo y otros están cerca de ver la fase de comercialización [10].

3.1.1. Producción de gas de síntesis

El gas de síntesis es materia prima para la producción de combustibles y otros productos químicos. Puede ser obtenido a partir de distintas fuentes como el petróleo, el gas natural, el carbón, la biomasa y los residuos sólidos urbanos (RSU) (ver Figura 11).

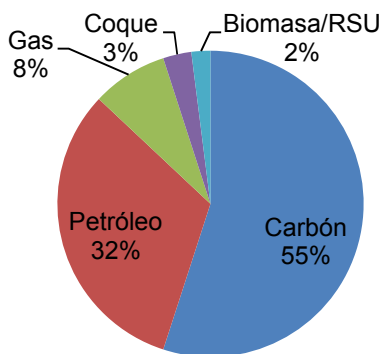


Figura 11. Distribución de fuentes de gas de síntesis[11].

Se puede clasificar el gas de síntesis en función de su componente principal como: (1) rico en H₂, (2) rico en CO, (3) rico en CO₂, (4) rico en CH₄, etc.

El gas también puede ser clasificado dependiendo de su poder energético que varía como resultado del proceso de gasificación que lo produjo; son tres tipos:

- Bajo - consiste en una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y otros gases con poder calorífico por debajo de 11 MJ/Nm³. También se le conoce como gas pobre.
- Medio – contiene una mezcla de metano, monóxido de carbono e hidrógeno principalmente y posee un poder calorífico entre 11 y 27 MJ/Nm³
- Alto – consiste principalmente de metano con un poder calorífico de 40 MJ/Nm³ aproximadamente. Este gas es conocido como gas natural sintético (SNG por sus siglas en inglés).

El gas pobre se produce por la gasificación con aire. El uso del aire para gasificar hace que se introduzca una alta concentración de elementos indeseados como el nitrógeno. La presencia del nitrógeno hace que el poder calorífico del gas sea bajo, de 4 a 10 MJ/Nm³. La composición típica del gas pobre tiene 5 compuestos principales, un 50 % en volumen de nitrógeno, cantidades variables de hidrógeno y monóxido de carbono (combustibles), dióxido de carbono y una pequeña cantidad de metano.

El gas medio se produce utilizando oxígeno puro en lugar de aire como agente gasificante lo que produce un gas con un poder calorífico entre 10 y 27 MJ/Nm³. Los productos principales son monóxido de carbono e hidrógeno con algo de metano y dióxido de carbono. Su principal uso es la síntesis de metanol e hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch, entre otros productos químicos. También puede ser utilizado para producir energía mediante turbinas o generar vapor. El ratio de H₂/CO varía de 2:3 (rico en CO) a 3:1 (rico en H₂). El incremento en el poder calorífico se debe a mayor concentración de metano e hidrógeno así como la baja concentración de CO₂ y la ausencia de nitrógeno en el agente gasificante.

El gas de alto poder calorífico consiste casi en puro metano, por lo que su poder calorífico ronda los 35 – 40 MJ/ MJ/Nm³. El gas es comparable al gas natural y puede ser utilizado como sustituto de éste. Este tipo de gas se produce por la reacción catalítica del monóxido de carbono con el hidrógeno, en lo que se conoce como reacción de metanación.

3.1.2. Principios de Gasificación

La composición de la biomasa es principalmente carbono, oxígeno e hidrógeno. Aunque puede existir azufre y nitrógeno, sus cantidades presentes son tan pequeñas que pueden despreciarse. La gasificación es un proceso térmico que se puede entender como una combustión parcial que se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 800°C, en donde los principales gases resultantes son el CO, H₂, CO₂ y CH₄.

El proceso de gasificación puede describirse como un conjunto de etapas que se llevan a cabo dentro del gasificador y que transforman un combustible sólido en gases más cenizas. Las principales etapas son:

Pirólisis: Biomasa + calor → carbón + aceites + gas

Gasificación: Biomasa + oxígeno limitado → gas combustible

Combustión: Biomasa + oxígeno estequiométrico → productos de combustión calientes

El proceso de pirólisis (o volatilización) es el primer paso en la gasificación de la biomasa. Cuando la biomasa se calienta en ausencia de oxígeno a temperaturas de 350 °C a 800 °C, se producen gases (CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄), carbón (C) y vapores de alquitrán. Estos vapores de alquitrán a la temperatura de pirólisis se comportan

como gases, sin embargo al enfriarse se condensan y se convierten en humo formado por pequeñas gotitas.

En la gasificación o reducción se craquean los vapores de alquitrán y los gases producidos durante la etapa de pirólisis, que representan más del 70 % del peso de la biomasa en general.

La etapa de combustión otorga energía para que se puedan realizar otras etapas. En esta etapa el carbón formado después de la pirólisis al igual que algunos hidrocarburos volátiles se oxidan parcialmente por la insuficiencia de oxígeno.

Dependiendo del tipo de gasificador empleado estas etapas pueden presentarse de forma estratificada, o por zonas, o producirse de forma simultánea a lo largo del reactor.

El proceso de gasificación de la biomasa es muy similar al de gasificación de carbón, produciendo en ambos casos una mezcla de gases con los mismos componentes principales. Sin embargo, la proporción de los mismos en el gas generado es diferente para cada tipo de combustible.

3.1.3. Características del combustible

El rendimiento de los gasificadores varía dependiendo del combustible utilizado. Los sistemas de gasificación generalmente están optimizados para un tipo de combustible específico (petróleo, biomasa, carbón, etc.). El combustible viene definido por los siguientes parámetros:

- Tamaño de partícula
- Contenido energético
- Densidad
- Contenido de Humedad
- Contenido de polvo
- Contenido de cenizas

Cuanto menor sea el tamaño de la partícula, más rápido se gasificará al permitirse una mejor transferencia de calor. Al igual que el tamaño de partícula, una baja densidad puede significar una mayor superficie lo que permite acelerar las reacciones.

En la mayoría de los combustibles, la humedad es un parámetro determinado por el tipo de combustible, su origen y los tratamientos a los que haya sido sometido. Es deseable que el contenido de humedad sea bajo porque ocasiona pérdidas de calor por la evaporización antes de la gasificación, lo que produce ineficiencias energéticas en el gasificador. Generalmente se considera que el contenido de humedad máximo debería ser del 20%.

El contenido mineral del combustible en forma de óxidos que aparece al final de la combustión es conocido como ceniza. El contenido y composición de la ceniza es de gran importancia en el proceso de gasificación. La ceniza interfiere básicamente de dos formas distintas:

- Se funde para formar escoria lo que podría obstruir el flujo de alimentación de biomasa al gasificador.
- Aun si no se funde, la ceniza cubre el combustible encendido, reduciendo la velocidad de reacción del combustible.

La eliminación de la ceniza y el alquitrán son dos pasos fundamentales para que el gas producido en el proceso de gasificación se aproveche de forma correcta.

Otras variables como la estructura del combustible, la forma, el medio y la tasa de calentamiento han sido analizadas para mejorar la tasa de gasificación [12].

3.1.4. **Gasificadores**

En general, la composición del gas obtenido mediante los distintos gasificadores varía no sólo por las características del combustible o del tipo de gasificador utilizado, también son importantes los parámetros en los que estos últimos operan, como la temperatura, el agente gasificante utilizado, la relación estequiométrica (RE) (definida como la relación de oxígeno – combustible dividida entre el oxígeno estequiométrico requerido para realizar una combustión completa de la biomasa), el tamaño de la partícula y el tiempo de residencia. Todos estos parámetros están siendo evaluados por algunos investigadores para conocer el efecto que tienen sobre la composición del gas resultante.

Los gasificadores pueden ser clasificados en dos grandes grupos; lecho fijo (con dos configuraciones distintas: corriente ascendente y corriente descendente) y lecho fluidizado (lecho fluidizado burbujeante y lecho fluidizado circulante). Las diferencias se basan en la dirección de entrada de la biomasa y el agente gasificante, el tipo de soporte del reactor y la forma en que es suministrado el calor [13]. Existe un tercer tipo de gasificador, el gasificador de lecho en suspensión que ha sido desarrollado para el carbón, pero necesita de partículas muy finas (<0,1 -0,4 mm) por lo que presenta problemas con materiales fibrosos como la madera, lo que hace al proceso inadecuado para la mayor parte de la biomasa[14].

Los procesos de gasificación pueden ser clasificados en base al método de transferencia de calor; al agente gasificante; la capacidad térmica, y el diseño técnico. El método de transferencia de calor puede ser a) directo, cuando una parte de la biomasa es quemada in situ para producir el calor necesario para llevar a cabo la gasificación o b) indirecto, donde el calor procede de una fuente externa al gasificador.

3.1.4.1. **Gasificadores directos**

Los gasificadores de transferencia directa, requieren que el mismo proceso proporcione el calor necesario mediante la combustión de una parte de la alimentación de biomasa. En este caso los gases de combustión se mezclan con los gases producidos por la gasificación. Si se emplea oxígeno puro o aire enriquecido con oxígeno, se produce un gas con un poder calorífico superior al gas producido en los gasificadores de transferencia indirecta. Al emplear oxígeno la concentración de nitrógeno en el gas generado es despreciable. Sin embargo la concentración de dióxido de carbono es mayor en comparación del método indirecto.

Existen distintos conceptos de gasificadores directos que han sido desarrollados en distintas partes del mundo. El Instituto en Tecnología del Gas (IGT por sus siglas en inglés) desarrolló el proceso RENUGAS en 1977. El proceso de Foster Wheeler fue desarrollado a principios de 1980. El proceso Winkler, el proceso Carbo-V, y el proceso Thermiska Processor (TPS) son procesos de gasificación directa que también han sido desarrollados recientemente.

3.1.4.2. **Gasificadores indirectos**

Los gasificadores indirectos están diseñados para tomar ventaja de la reactividad de la biomasa y producir un gas con una mayor concentración de hidrógeno comparado al obtenido en los gasificadores directos. Se han desarrollado diversas tecnologías a escala piloto que están siendo probadas en todo el mundo. La gasificación indirecta produce un gas de poder calorífico medio que no está diluido por nitrógeno. En un gasificador indirecto el calor necesario para la gasificación es producido en una cámara separada al reactor y se transfiere mediante intercambiadores o material de

intercambio como la arena (Figura 12). Se introduce vapor junto con la materia prima para promover la gasificación incrementando la producción de hidrógeno. La desventaja de la gasificación indirecta para la producción de gas de síntesis es la relativamente alta concentración de metano y alquitranes, ya que operan a menor temperatura.

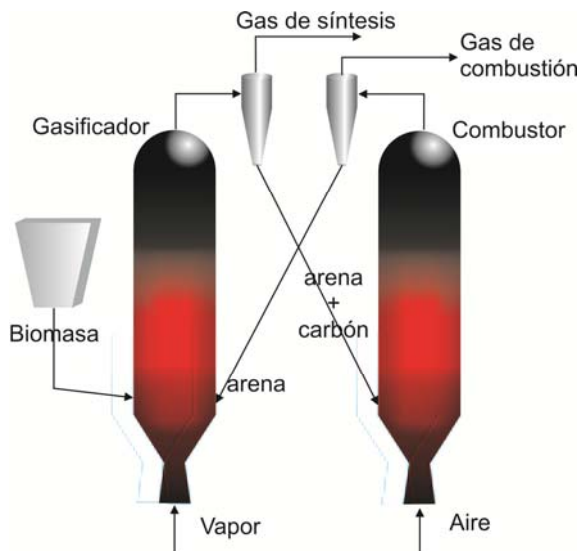


Figura 12. Esquema de la gasificación indirecta.

Los procesos de gasificación indirecta emplean gasificadores de lecho fluidizado paralelo para producir el gas y el calor de forma separada. Dentro de este tipo de sistemas destacan los desarrollados por Battelle llamado SilvaGas, el proceso DMT desarrollado en Alemania y el FICFB desarrollado por la Universidad de Viena.

3.1.4.3. **Gasificadores de Lecho Fijo**

Los gasificadores de lecho fijo son los más antiguos y usados en la industria, de los cuales los más empleados son los de tipo lecho fijo ascendente (updraft) y lecho fijo descendente (downdraft), aunque existen otros tipos, como los gasificadores de lecho fijo de corriente cruzada. Ejemplos de gasificador de lecho fijo es el modelo Sasol-Lurgi empleado durante más de 50 años por la empresa Sasol para producir gas de síntesis a partir de carbón[15], o su derivado el British Gas/Lurgi (BGL).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los gasificadores de lecho fijo

Gasificador	Ventajas	Desventajas
Updraft	Simple y de bajo coste Capaz de admitir biomasa de alta humedad Permite biomasa con alto contenido de ceniza Tecnología probada	Produce gran cantidad de alquitranes
Downdraft	Produce bajas cantidades de alquitrán Poco arrastre de ceniza Proceso simple y bajo coste Proceso probado	Requiere biomasa de baja humedad Gran cantidad de calor latente en gas de salida Carbono sin reaccionar del 4% al 7%

3.1.4.4. **Gasificadores de Lecho Fluidizado**

La tecnología de lecho fluidizado ha alcanzado un alto nivel de confianza y unos rendimientos aceptables. Gran parte de los gasificadores en desarrollo emplean una de las dos configuraciones de lecho fluidizado: lecho fluidizado burbujeante y lecho fluidizado circulante. Ejemplos de estos gasificadores son el proceso Renugas o el proceso Biosyn.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los gasificadores de lecho fluidizado

Gasificador	Ventajas	Desventajas
Lecho Fluido Burbujeante	Produce un gas uniforme Distribución uniforme de temperatura dentro del reactor Acepta un gran rango de tamaño de partícula Alta tasa de transferencia de calor Alto grado de conversión de biomasa Baja producción de alquitrán	Un tamaño de burbuja grande puede causar un bypass del gas a través del lecho
Lecho Fluido Circulante	Alta velocidad de operación Alta conversión de biomasa Baja producción de alquitrán Alta tasa de transferencia de calor	Existen gradientes de temperatura Altas velocidades pueden ocasionar corrosión Menor eficiencia en la transferencia de calor que el lecho burbujeante

3.1.5. **Equipos auxiliares en la gasificación**

Los equipos auxiliares en una instalación de gasificación varían dependiendo del tipo de gasificador y las características de la materia prima. Estos equipos pueden ser desde simples tolvas de almacenamiento hasta sistemas de secado y/o triturado de la biomasa. La elección de los equipos auxiliares dependerá en gran medida de las características que tenga la biomasa al ser recibida, así como las características que debe tener antes de ser introducida al gasificador. Los sistemas de secado necesarios, o el tipo de triturador a elegir, así como los sistemas de alimentación en los gasificadores pueden ser muy complejos o muy sencillos dependiendo del tipo de gasificador [16]. Los sistemas de limpieza de gases también son importantes y se tratan en la siguiente sección de forma más detallada.

En el Anexo 1 se describen con más detalle los distintos procesos de gasificación.

3.2. Limpieza y adecuación del gas producido

El gas producido en la gasificación debe ser procesado aún más para poder aprovecharlo de manera efectiva. El gas producido contiene partículas, alquitranes, compuestos alcalinos, así como compuestos nitrogenados y sulfurados que necesitan ser removidos antes de emplear el gas. Sin importar el tamaño del gasificador, su configuración o el tipo de biomasa utilizada, el gas producido debe cumplir con los requerimientos del proceso en donde se pretende emplear. Para algunas aplicaciones como los sistemas de co-combustión el gas puede ser empleado casi sin ninguna necesidad de limpieza. En otras aplicaciones como las turbinas de gas o los motores de combustión interna, puede ser necesaria una gran limpieza para que el gas alcance los requerimientos de calidad exigidos al combustible. Para una operación adecuada de motores de combustión interna empleando el gas producido, la eliminación de partículas debe ser superior al 90% [17]. Si el gas ha de ser utilizado para la síntesis de combustibles líquidos, el gas producido no solo debe ser limpiado, sino también debe ajustarse su composición molecular.

Las consecuencias de una limpieza inadecuada han sido demostradas ampliamente en sistemas de gasificación de biomasa [18].

El uso de la gasificación de la biomasa para producir combustibles como los líquidos F-T, está recibiendo un interés renovado. Los sistemas para producir estos combustibles deben tener un gas con la misma calidad que los sistemas que emplean turbinas, siendo necesario remover partículas y alquitranes. Estos sistemas también requieren de una transformación catalítica para producir un gas de síntesis con una razón hidrógeno/ monóxido de carbono específica. Es deseable que el gas limpio salga a una temperatura superior a la temperatura de trabajo del proceso F-T para incrementar la eficiencia ($T > 350$) [19].

Existe también un interés renovado en la producción de hidrógeno para su uso en células de combustible. La producción de gases ricos en hidrógeno requiere un acondicionamiento del gas quizás aún más estricta, siendo necesario remover no solo los alquitranes y las partículas, sino también los hidrocarburos ligeros, el monóxido de carbono y otros.

3.2.1. Contaminantes en el gas producido

Al diseñar un gasificador lo deseable es que el gas producido cumpla con los requerimientos de los procesos posteriores en los cuales se va a emplear, pero por la naturaleza de la gasificación de la biomasa el gas requiere una limpieza adicional. Los sistemas de limpieza pueden estar formados por diversos componentes como ciclones, lavadores, filtros; los cuales eliminan uno o varios contaminantes. Los sistemas de limpieza deben ser capaces de eliminar los contaminantes primordiales que son:

- Partículas
- Compuestos alcalinos
- Compuestos nitrogenados
- Compuestos sulfurados
- Alquitranes

Los sistemas que pueden emplearse para remover cada uno de estos contaminantes presentes en el gas se pueden consultar en el Anexo 2.

3.2.2. Adecuación del gas de síntesis para la producción de combustibles, químicos e hidrógeno

Remover el dióxido de carbono del gas producido es necesario por varias razones. En combinación con el agua es muy corrosivo y destruye las tuberías y equipos, a menos que sea parcialmente eliminado o se utilicen materiales de construcción muy caros. Para procesos como la síntesis del metanol o líquidos F-T, la presencia de este gas hace necesario una mayor presión de trabajo.

Los procesos como el Rectisol, Purisol, Sulfinol o Selexol fueron desarrollados para eliminar el dióxido de carbono entre otros contaminantes por medio de solventes diseñados para este propósito específico [20][21]. El proceso Selexol es un proceso ampliamente utilizado en procesos de gasificación y en la transformación de gas natural a gas de síntesis [22]. En [23] se pueden encontrar más detalles sobre los procesos para purificar y modificar los gases.

Los sistemas de variación de presión (PSA por sus siglas en inglés) permiten obtener un gas con un alto grado de pureza. La operación en paralelo de estos sistemas permite conseguir un gas puro de forma continua[24]. Para la purificación del

hidrógeno, el rendimiento de producción de hidrógeno es de 80 - 92%, con una pureza de 99 a 99,999 % en mol. Aunque se puede conseguir una separación buena de hidrógeno y CO o nitrógeno. Para separar el CO₂ el sistema no es demasiado bueno [25].

La necesidad de ajustar la relación H₂/CO para cumplir con los requerimientos de producción de biocombustibles se puede lograr mediante la utilización de un sistema de reacción de intercambio agua-gas. Estas reacciones se realizan en sistemas de alta temperatura, o de baja temperatura con un catalizador específico para cada tipo de proceso. Se puede leer con más detalle estos procesos de limpieza y adecuación del gas de síntesis en el Anexo 2.

3.3. Procesos de aprovechamiento del gas de síntesis

Una vez que se obtiene un gas de síntesis mediante la gasificación de la biomasa y este gas es limpiado y acondicionado, el gas es dirigido hacia el proceso final que es en donde se transforma.

El gas de síntesis tiene un amplio rango de procesos de aprovechamiento. En este trabajo se busca principalmente la producción de fuentes de energía que puedan ser aprovechadas en el sector del transporte, por lo que los procesos considerados se centran en la producción de combustibles líquidos mediante el proceso Fischer-Tropsch, la producción de hidrógeno y la de electricidad. Todos estos procesos se resumen a continuación y se detallan en el Anexo 3.

3.3.1. Síntesis de combustibles Fischer-Tropsch

El proceso Fischer-Tropsch (FT) es un proceso mediante el cual el gas de síntesis es transformado a una serie de hidrocarburos como la gasolina o el diesel. Esta transformación se logra con ayuda de un catalizador mediante la siguiente reacción:



El proceso FT da origen a una mezcla de hidrocarburos que van desde compuestos con un átomo de carbono como el metano CH₄ hasta largas cadenas de hidrocarburos como gasolinas, diesel o compuestos más pesados. Aunque no es posible la producción de un solo compuesto, el uso de catalizadores basados en hierro o cobalto principalmente pueden incrementar la producción de los compuestos más deseados como el diesel o las gasolinas.

Este proceso puede tener una participación importante en un futuro en el sector del transporte, ya que la utilización de los combustibles derivados, no requiere de infraestructuras adicionales para su aprovechamiento, al ser compatibles con las tecnologías actuales de transporte a diferencia del hidrógeno, metanol o DME, que requieren modificaciones [26].

La síntesis FT es básicamente un proceso de construcción a base de bloques de -CH₂- enlazados formando cadenas de hidrocarburos que siguen la reacción (4). En la mayoría de los casos la distribución de los productos obedece a la ecuación de distribución de Anderson- Schulz-Flory (ASF) caracterizada por un factor alfa (α) que indica la probabilidad de crecimiento de la cadena de hidrocarburo [27]. Si la cadena de hidrocarburo es formada por etapas por la inserción de C₁ intermedio con una probabilidad de crecimiento (α) constante, entonces la distribución de la longitud de la cadena está dada por la ecuación de distribución ASF. Asumiendo que α sea independiente de la longitud de la cadena del hidrocarburo la ecuación puede ser:

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right) \quad (4)$$

Donde W_n es la fracción másica de las especies con n número de carbonos.

Actualmente el proceso FT opera en dos modos: el proceso de alta temperatura (300 - 350° C), basado en catalizadores de hierro y empleado para la producción de gasolinas y olefinas de bajo peso molecular, y el proceso de baja temperatura (200 - 240° C) que puede emplear catalizadores a base de hierro o cobalto y es empleado para producir ceras lineales de alto peso molecular. Ambos modos de operación emplean presiones altas de 25 bares, aunque pueden operar a presiones mayores.

Dado que las reacciones del proceso FT son altamente exotérmicas, es muy importante retirar el calor excedente del catalizador, de lo contrario se incrementaría la desactivación del catalizador debido a la sinterización y el ensuciamiento, además del aumento en la producción de metano.

El calor retirado del reactor puede ser utilizado para producir vapor que después sería introducido en una turbina de vapor y generar electricidad; cuanto mayor sea la presión del vapor, mayor será la eficiencia de la turbina. La presión del vapor generado en el proceso FT de baja temperatura va de los 10 a los 30 bares, mientras que en el FT de alta temperatura puede producir presiones de vapor de hasta 70 bares [28].

En la síntesis de hidrocarburos mediante el proceso F-T se busca que los catalizadores posean una selectividad tal que los productos obtenidos tengan un número de carbono superior a 5, lo que se denomina SC_{5+} , esto quiere decir que si utilizamos la ecuación de ASF se debe buscar que el catalizador tenga un valor de alfa elevado para conseguirlo (Figura 13).

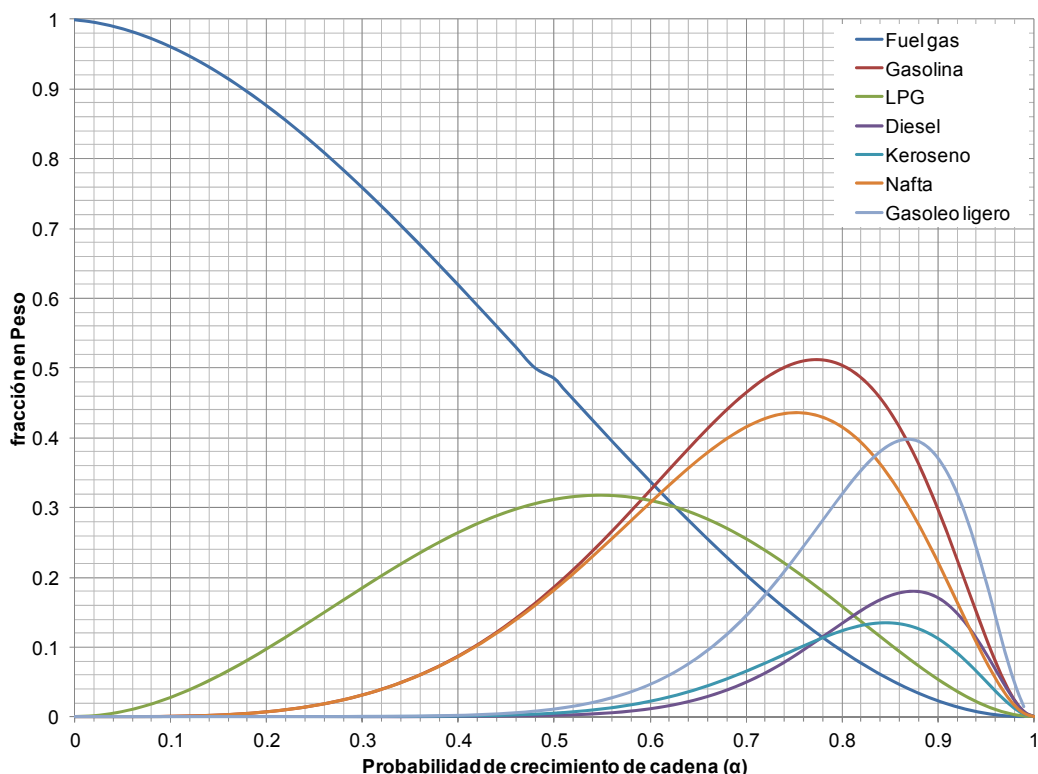


Figura 13. Distribución de productos F-T según la ecuación ASF

3.3.2. Producción de calor y electricidad

Ya sea mediante combustión directa en caldera o mediante la gasificación de la biomasa la producción de energía eléctrica y/o calor son las aplicaciones más empleadas para aprovechar la energía almacenada en la biomasa.

La producción de electricidad y/o calor, aprovechando el gas producido durante el proceso de gasificación, depende del poder calorífico del gas, la cantidad de gas disponible y las necesidades energéticas.

La producción de vapor en una caldera es uno de los métodos más sencillos para aprovechar el gas, aunque no el más eficiente, y es independiente del poder calorífico del gas y de la cantidad de gas disponible. En el caso de la gasificación, si el gas posee un poder calorífico mínimo de 4-6 MJ/Nm³ puede ser empleado en un motor de combustión interna o, si se dispone de cantidades de gas suficiente, éste puede ser empleado en una turbina de gas. Las aplicaciones para generar electricidad y calor utilizando el gas generan una salida típica de un tercio de energía eléctrica por dos tercios de energía térmica [29].

Al igual que para los otros procesos de aprovechamiento del gas de síntesis, la producción de electricidad y calor requiere unas condiciones mínimas de limpieza del gas que aunque no son tan estrictas como para las otras aplicaciones contempladas, si son necesaria para un correcto funcionamiento de los componentes de la planta de producción de electricidad.

Para producir electricidad a grandes escalas se prefiere que el gas sea empleado en una turbina de gas. La generación de energía mediante una turbina de gas se basa en un ciclo de Brayton. El principio de generación de energía en una turbina de gas es bien conocido. Una cantidad de aire que se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica es comprimida para quemar una cantidad de combustible comprimido. Los gases de la combustión se pasan a través de una turbina de gas donde se recupera algo del calor que porta el gas de escape y se transforma en trabajo mientras otra parte de la energía se escapa con el gas como calor de desecho. Una parte del trabajo obtenido en la turbina es empleado para comprimir el aire y el resto se emplea para generar electricidad.

Los conceptos denominados ciclo combinado con gasificación de biomasa integrado (BIGCC por sus siglas en inglés) son aquellos en donde el gas de síntesis una vez tratado y enfriado es quemado en una turbina de gas para generar electricidad. El gas de escape de la turbina es dirigido hacia un recuperador de calor para generar vapor. Este vapor es utilizado en una turbina de vapor para generar más electricidad o se emplea como calor para procesos. Las eficiencias de estas plantas pueden alcanzar el 80%, con eficiencias en las turbinas de gas de 35-40%[30].

En una planta IGCC no solo se puede aprovechar el calor que poseen los gases de escape de la turbina de gas, también los sistemas de enfriamiento del gas de síntesis pueden generar vapor o precalentar el agua comprimida antes de entrar el HRSG del ciclo de vapor. Otras fuentes de calor son en el caso de los procesos de Fischer Tropsch o de producción de hidrógeno, los reactores de intercambio agua-gas, los cuales deben permanecer a una temperatura lo más controlada posible o los reactores de Fischer Tropsch que también exigen una temperatura relativamente baja.

Las plantas IGCC también pueden formar parte de los otros procesos de aprovechamiento del gas de síntesis (Fischer Tropsch, hidrógeno, etc.) como complemento a los procesos de producción empleando el gas residual de estos, ya que no todo el gas de síntesis es transformado en los productos deseados y en el caso del proceso FT se producen hidrocarburos ligeros que pueden ser empleados en estas instalaciones.

3.3.3. Producción de Hidrógeno

La producción de hidrógeno es el mayor uso del gas de síntesis producido. El hidrógeno que se produce es consumido principalmente como materia prima en la producción de amoníaco, seguido de su consumo en procesos de hidrocrackeo en refinerías y en la producción de metanol.

El hidrógeno puede ser producido a partir del gas de síntesis de la gasificación mediante las reacciones de intercambio agua-gas. Como los productos son principalmente gases, la gasificación es una tecnología que favorece la producción de hidrógeno. Utilizando un gasificador de lecho fluidizado junto con un catalizador apropiado, es posible obtener una producción de hidrógeno de 60% vol. La gasificación de biomasa es una alternativa atractiva para la producción de hidrógeno y puede ser competitiva con el reformado de gas natural considerando un tamaño de planta de 1000 toneladas de biomasa al día. Esto sumado a los beneficios ambientales del uso de la biomasa podría colocar la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de la biomasa como una opción prometedora tanto económica como ambientalmente [31].

La producción de hidrógeno a partir de métodos de transformación termoquímica de la biomasa puede resultar económicamente atractiva. La producción del hidrógeno viene acompañada de la producción de otros gases que deben ser eliminados para purificar el hidrógeno. Se han desarrollado métodos para la absorción de CO₂ y membranas, que se emplean de forma exitosa en la purificación del hidrógeno.

Se espera que la producción de hidrógeno a partir de la transformación de la biomasa utilizando procesos termoquímicos, especialmente la gasificación de la biomasa esté disponible en plantas de gran escala en un futuro cercano [31].

Un aspecto importante de los reactores de intercambio es la necesidad de control del calor de reacción y obtener una temperatura de entrada al reactor de 350 °C o superior. Por otra parte se debe evitar las temperaturas excesivas.

Después de transformar el gas de síntesis en un gas rico en hidrógeno, el hidrógeno es separado y comprimido. En las plantas de producción de hidrógeno de hoy en día se emplean distintos conceptos. Las plantas modernas son diseñadas empleando el sistema PSA, aunque el sistema anterior de purificación aún continúa siendo empleado en las plantas ya establecidas.

Para purificar el hidrógeno se deben eliminar los condensados de hidrocarburos y el agua que pueda estar presente en la corriente de gas que sale de los reactores de intercambio ya que pueden dañar el sistema de absorción que consta de carbón activado y zeolitas. Usualmente es suficiente con utilizar un separador gas/líquido y un desnebulizador antes de emplear el sistema PSA.

El PSA opera con diferencias de presión de 4:1 entre la entrada de gas y el gas de salida, el cual tiene una presión de salida típica entre 1,17 bar y 1,37 bar para poder obtener una elevada recuperación de hidrógeno. El porcentaje de recuperación con estas presiones de salida del gas es de 85-90% y cae hasta 60-80% con altas presiones de salida (3.8 – 6.55 bar)[9]. La eficiencia del sistema también se ve afectada por la temperatura. Algunas impurezas son absorbidas a temperaturas mayores porque la capacidad de equilibrio del tamiz molecular disminuye con el incremento de la temperatura. El nitrógeno es absorbido de forma débil en el lecho del PSA por lo que la tasa de recuperación de hidrógeno se reduce. La cantidad de hidrógeno se puede reducir hasta un 2,5% si el gas alimentado al PSA tiene una concentración en nitrógeno de 10 ppm.

El sistema se basa en un ciclo isotérmico de absorción selectiva de un componente a alta presión y desorción a baja presión. Este ciclo de absorción desorción es de hecho

un proceso por lotes pero al colocar dos lechos en paralelo este opera casi de forma continua. Mientras en un lecho se realiza el proceso de absorción en el otro se realiza la desorción [32].

3.4. Conclusiones Capítulo III

Las biorefinerías termoquímicas constan de dos secciones, en una de ellas se emplea un proceso para descomponer la biomasa en un gas de síntesis que se empleará en la segunda sección de la biorrefinería, en donde se producen los combustibles, productos químicos o se genera electricidad y calor.

La amplia variedad de residuos que puede admitir el proceso de gasificación, lo hacen indicado para emplearse en las biorefinerías termoquímicas como proceso de producción de gas de síntesis. El gas de síntesis producido puede ser empleado para la producción de hidrógeno mediante la reacción de intercambio agua-gas, producir electricidad y calor mediante la combustión directa del gas, o producir hidrocarburos mediante el proceso Fischer-Tropsch.

De los distintos procesos de gasificación existentes, el proceso de gasificación en lecho fluidizado está recibiendo más atención por parte de los investigadores especializados en el área de biocombustibles.

Las condiciones de producción del gas de síntesis determinarán las características del gas y los procesos de adecuación necesarios para que el gas pueda ser empleado en el proceso de aprovechamiento del gas deseado.

En la producción de combustibles Fischer-Tropsch es deseable la utilización de catalizadores con un valor de α cercano a 1 para lo que incrementaría la producción de hidrocarburos con un número de carbonos superior a 5.

3.5. Referencias Capítulo III

- [9] Chris Higman and Maarten van der Burgt, *Gasification*, Gulf Professional Publishing, 2, ISBN 0-7506-7707-4 (2007).
- [10] Chmielniak, Tomasz and Sciazko, Marek, *Co-gasification of biomass and coal for methanol synthesis*, Applied Energy, 74, 3-4, 2003
- [11] *Gasification, Redefining Clean Energy*, Gasification Technologies Council, www.gasification.org (2008).
- [12] Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., and Subramanian, P., *A review on gasification of biomass*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 1, 2009
- [13] Warnecke, Ragnar, *Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier*, Biomass and Bioenergy, 18, 6, 1-6-2000
- [14] McKendry Peter, *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, Bioresource Technology, 83, 1, 2002
- [15] van Dyk, J, Keyser, M., and Coertzen, M., *Sasol's Unique Position in Syngas Production from South African Coal Sources Using Sasol-Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Gasifiers*, Sasol, proceedings of the 2004 Gasification Technologies Conference, Washington, D.C. (U.S.A.), October 3-6, (2004).
- [16] Cummer Keith R. and Brown Robert C., *Ancillary equipment for biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 23, 2, 2002

- [17] Hasler, P. and Nussbaumer, Th, *Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 16, 6, 1999
- [18] Stevens D.J., *Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems*, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-29952, (2001).
- [19] Leibold, Hans, Hornung, Andreas, and Seifert, Helmut, *H₂THP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis*, Powder Technology, 180, 1-2, 14-1-2008
- [20] Hochgesand, G., *Rectisol and Purisol*, Industrial & Engineering Chemistry, 62, 7, 1-7-1970
- [21] John W.Sweny, *Synthetic fuel gas purification by the Selexol process*, American Chemical Society, (1976).
- [22] UOP LLC, *Gas processing. Selexol process*, www.uop.com, (2002).
- [23] Kohl, Arthur L and Nielsen, Richard, *Gas Purification*, Elsevier Gulf, Quinta Edición, ISBN 0-88415-220-0, (1997).
- [24] UOP LLC, Polybed, *PSA systems for gas extraction and purification*, www.uop.com, (2002).
- [25] UOP LLC, Polysep *membrane systems for gas extraction and purification*, www.uop.com, (2002).
- [26] Takeshita, Takayuki and Yamaji, Kenji, *Important roles of Fischer-Tropsch synfuels in the global energy future*, Energy Policy, 36, 8, 2008
- [27] Sie, S. T. and Krishna, R., *Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactors*, Applied Catalysis A: General, 186, 1-2, 4-10-1999
- [28] Steynberg, André P. and Nel, Herman G., *Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology*, Fuel, 83, 6, 2004
- [29] Boerrigter H. and Rauch R., *Review of applications of gases from biomass gasification*, ECN-RX--06-066, (2006).
- [30] Islas, Jorge, Manzini, Fabio, and Masera, Omar, *A prospective study of bioenergy use in Mexico*, Energy, 32, 12, 2007
- [31] Ni, Meng, Leung, Dennis Y. C., Leung, Michael K. H., and Sumathy, K., *An overview of hydrogen production from biomass*, Fuel Processing Technology, 87, 5, 2006
- [32] Hamelinck, Carlo N. and Faaij, André P. C., *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass*, Journal of Power Sources, 111, 1, 18-9-2002

Capítulo IV

4. Modelado y evaluación de biorefinerías termoquímicas

4.1. Objetivos

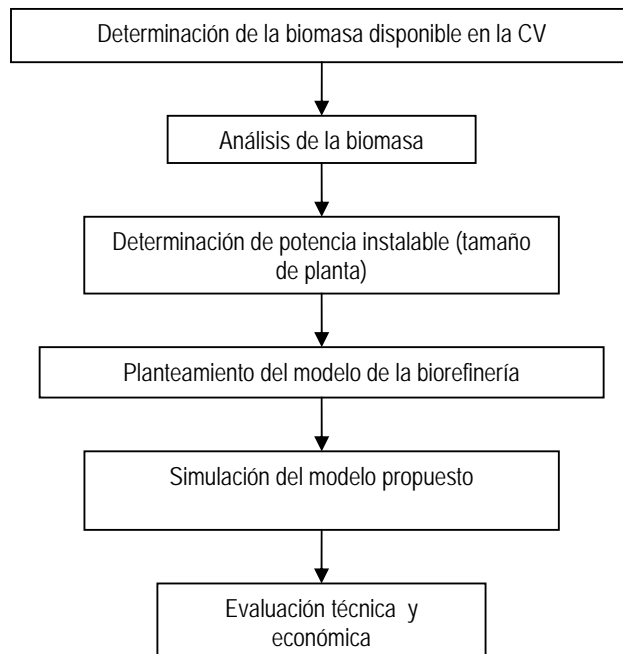
Los principales objetivos de este trabajo al evaluar distintos conceptos de biorefinerías para la producción de biocombustibles de segunda generación en la Comunidad Valenciana son:

- Determinar cual es la configuración óptima para obtener biocombustibles de segunda generación
- Evaluar la factibilidad tecno-económica del establecimiento de una biorefinería
- Detectar las necesidades de investigación para la implantación de este tipo de instalaciones

4.2. Metodología

Para cumplir con los objetivos de la tesis, fue necesaria una revisión bibliográfica de los distintos procesos que están involucrados en la producción de biocombustibles de segunda generación. Esta revisión ayudó a delimitar los procesos que se emplearían en los modelos propuestos para las biorefinerías.

Para evaluar cada modelo propuesto, en su aplicación a la Comunidad Valenciana (CV), se siguió la siguiente metodología:



Los pasos 1, 2 y 3 de la metodología seguida contienen la misma información para los modelos evaluados por lo que sólo se realizaron una vez.

Con la ayuda de la información recopilada durante la revisión bibliográfica se plantearon tres conceptos de biorefinerías termoquímicas para la producción de biocombustibles de segunda generación. Los conceptos están divididos en módulos, el módulo de gasificación (detalles en sección 4.5), el módulo de limpieza y adecuación del gas de síntesis (detalles en sección 4.6), y el módulo de aprovechamiento del gas (los procesos de aprovechamiento analizados son el proceso Fischer-Tropsch, la producción de electricidad y producción de hidrógeno y se detallan en las secciones 4.7, 4.8 y 4.9 respectivamente).

4.3. Análisis de la biomasa

Las aplicaciones energéticas de la biomasa pueden ser muy variadas y dependen en gran parte de las características de la biomasa concreta a utilizar. Para modelar la gasificación de la biomasa y poder determinar el modelo de aprovechamiento óptimo para los distintos recursos biomásicos disponibles, se realizaron pruebas de caracterización de los mismos, determinando las propiedades físicas y químicas de dichos residuos. Con la información recopilada en esta etapa se crearon hojas de cálculo en Excel que se emplearon en los modelos de gasificación evaluados mediante simulaciones basadas en la utilización de Chemcad [33]. El conocimiento de las propiedades de los distintos tipos de biomasa de los que se dispone, nos permite además, anticipar el tipo de pre-tratamientos necesarios para lograr un uso más eficiente de la biomasa

4.3.1. Caracterización de la biomasa

Los análisis realizados a las muestras de biomasa estaban orientados a la determinación de:

- Composición elemental
- Contenido de humedad
- Contenido de cenizas
- Poder calorífico

Las propiedades físicas y químicas fueron determinadas y los resultados de los análisis se muestran en las tablas de propiedades del Anexo 4 para cada residuo contemplado en este trabajo. Los residuos analizados fueron aquellos con mayor presencia en las actividades agrícolas de la Comunidad Valenciana, así como los residuos que pudiesen resultar de actividades forestales: estos residuos se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4. Residuos considerados en la simulación de las biorefinerías

Tipo de biomasa	Cantidad(t)
Frutales	30950
Almendro	34940
Arroz	40258
Cultivos Herbáceos	3287
Huerta	3554
Cítricos	241046
Olivo	45767
Viñedo	84176
Forestal	119789

4.3.2. Procedimientos de análisis

La caracterización realizada a las distintas muestras de biomasa incluyó el análisis básico de contenido en humedad, cenizas, poder calorífico superior e inferior y el análisis elemental de la biomasa, entre otras determinaciones. La determinación de estas características se realizó en los laboratorios del Instituto de Ingeniería Energética (IIE-UPV)[34]

Los análisis realizados para cada tipo de biomasa se hicieron siguiendo metodologías basadas en las normas establecidas para el análisis de biocombustibles sólidos. En concreto se utilizaron:

Norma UNE-CEN/TS 14774-1 EX para Biocombustibles Sólidos: Métodos para la determinación del contenido de humedad: Método de secado en estufa.

Norma UNE-CEN/TS 14775 EX para Biocombustibles Sólidos: Método para la determinación del contenido de ceniza.

Norma UNE 164001 EX para Biocombustibles Sólidos: Método para la determinación del poder calorífico.

Norma UNE-EN 15148 para Biocombustibles Sólidos: Determinación del contenido de materias volátiles

Las características analizadas y los equipos empleados para la obtención de cada una de ellas fueron los siguientes:

- **Análisis de Humedad:** se analizaron las distintas muestras de la biomasa característica de la Comunidad Valenciana para determinar la cantidad de humedad presente en cada una de ellas. En el análisis se empleó una mufla marca Selecta modelo Select-Horn con temperatura máxima de 1100° C y una balanza analítica marca Mettler Toledo modelo AB 304-S/Fact.
- **Análisis de ceniza:** Se determinó la cantidad de ceniza generada por cada tipo de biomasa. El análisis se realizó empleando una balanza analítica marca Mettler Toledo modelo AB 304-S/Fact y un horno mufla marca Selecta modelo Select-Horn con temperatura máxima de 1100° C donde se calcinaron las muestras de biomasa para determinar la cantidad de ceniza presente en la biomasa.
- **Análisis del Poder Calorífico:** La determinación del poder calorífico ayuda a hacer pronósticos sobre el potencial energético de la biomasa y el rendimiento energético de las posibles aplicaciones. Para determinar el poder calorífico se empleó un calorímetro marca Cal2k modelo ECO.
- **Análisis elemental de la biomasa:** El análisis ayuda a prever el tipo de emisiones y productos generados por la combustión o gasificación de la biomasa, ayudando al modelado del gasificador realizado en este trabajo. Los análisis se llevaron a cabo en la Universidad de Alicante en donde se detectaron los contenidos de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno como elementos primordiales en la composición de la biomasa. También fueron identificados algunos otros componentes inorgánicos presentes en la biomasa como el sodio, calcio, potasio, etc.
- **Obtención mediante análisis termogravimétricos** de los perfiles de pérdida de peso versus temperatura, velocidad de pérdida y cambio de temperatura de las muestras. Los análisis se llevaron a cabo en la Universidad de Alicante.

Los análisis anteriores se efectuaron para los residuos que podrían presentar un mayor potencial por ser característicos de la industria agroalimentaria de la zona del mediterráneo (Tabla 5).

Tabla 5. Residuos característicos de la zona mediterránea que fueron analizados.

Residuo	Características	ID de Muestra
Vid	Podas de vid	080037
Melocotonero	Podas de melocotonero	080040
Almendro	Podas de almendro	080041
Albaricoque	Podas de albaricoque	080042
Cítricos	Mezcla de poda de naranjo y mandarina sin hojas	080043S*
Olivo	Podas de olivo sin hojas	080046S*

*S - indica que el residuo no contiene hojas

Algunos de los residuos de la Comunidad Valenciana no fueron analizados por la falta de muestras de biomasa y, por ello, la información de las características de éstos se extrajo de la bibliografía.

4.4. Conceptos de biorefinerías propuestos

En este trabajo se proponen dos conceptos básicos para la producción de biocombustibles de segunda generación (combustibles F-T e hidrógeno) y un concepto de planta BIGCC para la producción de electricidad. Cada concepto propuesto se analiza considerando dos tipos distintos de tecnología de gasificación, gasificación con aire a presión atmosférica tomando como referencia la tecnología TPS y gasificación con oxígeno a presión de 34 bar condiciones que emplean los gasificadores tipo IGT.

Además, en los conceptos de producción de biocombustibles F-T se analiza la variación tanto del porcentaje de conversión que se alcanza dentro del reactor F-T, como del valor de α que posee el catalizador empleado.

En la figura 14 se muestran los diagramas de los conceptos de biorefinerías que se proponen en esta tesis.



Figura 14. Diagramas de los conceptos propuestos.

ASU. Unidad de separación de aire (por sus siglas en ingles)

WGS. Unidad en donde se lleva a cabo la reacción de intercambio agua-gas

IGCC. Planta de ciclo combinado con gasificación integrada.

En la tabla 6 se muestra la matriz de los conceptos analizados en este trabajo. Para identificar cada concepto se designó una nomenclatura con el fin de identificar de forma rápida cada modelo.

Tabla 6. Matriz de conceptos simulados

Electricidad	Hidrógeno	Combustibles FT		
IGT-P	IGT- H ₂	IGT A1	IGT A2	IGT A3
TPS-P	TPS- H ₂	TPS A1	TPS A2	TPS A3
		IGT B1	IGT B2	IGT B3
		TPS B1	TPS B2	TPS B3
		IGT C1	IGT C2	IGT C3
		TPS C1	TPS C2	TPS C3

Esta nomenclatura se describe en la tabla 7.

Tabla 7. Nomenclatura de los conceptos propuestos

IGT	Tecnología de gasificación con oxígeno y a presión de 34 bar
TPS	Tecnología de gasificación con aire y presión atmosférica
P	Producción de electricidad
H ₂	Producción de hidrógeno
A	Producción de combustibles FT con alfa = 0,9
B	Producción de combustibles FT con alfa = 0,85
C	Producción de combustibles FT con alfa = 0,8
1,2,3	Porcentaje de conversión de CO de 60%, 80% y 100% respectivamente

4.5. Modelo de la gasificación de la biomasa

La necesidad de predecir el comportamiento del proceso de gasificación, con la finalidad de mejorar el diseño de los equipos de gasificación y aprovechar de mejor manera los recursos energéticos disponibles, ha orientado la realización de estudios en donde se pretende modelar el comportamiento de este proceso.

A pesar de que se conocen las reacciones básicas que se llevan a cabo durante el proceso de gasificación y los modelos cinéticos proveen información esencial de los mecanismos de las reacciones y las velocidades de reacción, los modelos de equilibrio son ampliamente utilizados porque ayudan a predecir los límites termodinámicos de los procesos y constituyen una guía muy fiable en los procesos de diseño, evaluación y mejora de las tecnologías [35]. Es por esto que se han propuesto modelos basados en el equilibrio, utilizando dos aproximaciones distintas.

La primera aproximación está basada en el uso de constantes de equilibrio. Este método debe definir específicamente las reacciones químicas a considerar en los cálculos. Esto significa que es necesario elegir las reacciones químicas y los valores de las constantes de equilibrio. Sharma [36] propone un modelo basado en las constantes de equilibrio para la gasificación de la biomasa en un gasificador de lecho fijo centrándose en las reacciones que se llevan a cabo en la zona de reducción. Dutta et al. [37] proponen un modelo de equilibrio para la gasificación en lecho fijo de residuos sólidos. En su modelo, a diferencia de otros modelos, predicen la influencia de la cantidad de oxígeno sobre la temperatura de reacción y viceversa. Zainal et al. [38] proponen un modelo de gasificación de distintos tipos de biomasa en un

gasificador de lecho fijo evaluando los efectos de la humedad inicial en la biomasa, así como los efectos de la temperatura en la zona de gasificación.

El segundo método se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs. Tiene la ventaja de que no es necesario conocer con precisión las reacciones químicas que están involucradas para encontrar la solución.

Ruggiero y Manfrida [39] simulan la gasificación de biomasa para distintas condiciones de operación mostrando el potencial del método de equilibrio químico para predecir la composición final del gas producido. Altafini et al. [40], mediante un modelo basado en la minimización de la energía libre de Gibbs, hacen un análisis de la influencia de la cantidad de humedad sobre la composición final del gas y el poder calorífico del gas producido. Melgar et al. [41] analizan los efectos de la variación en la cantidad del agente gasificante, la humedad y la composición de la biomasa. Pellegrini y Oliveira [42] emplean un modelo para evaluar distintos parámetros en la gasificación de bagazo de caña de azúcar mediante el análisis de las pérdidas de exergía en el proceso de gasificación.

En el estado de equilibrio, la energía libre de Gibbs total de un sistema es minimizada. La energía libre de Gibbs total está definida como

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (5)$$

Donde G^t es la energía libre de Gibbs total y n_i es el número de moles de la especie i . μ_i es el potencial químico de la especie i y puede ser representado por

$$\mu_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (6)$$

Donde R y T son la constante universal de los gases y la temperatura, respectivamente. f_i representa la fugacidad de la especie i . El superíndice $^\circ$ indica un valor termodinámico estandar por lo que \bar{G}_i° y f_i° son la energía libre de Gibbs estandar y la fugacidad estandar de la especie i respectivamente. La ecuación (6) también puede ser expresada en términos de presión como

$$\mu_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\phi P_i}{P^\circ} \right) \quad (7)$$

Donde ϕ es el coeficiente de fugacidad. Normalmente f y P pueden tomar el mismo valor si la presión tiende a cero. Bajo esta condición el gas real también se aproxima al gas ideal. Si se asume que todos los gases son ideales a una presión de una atmósfera, la ecuación (7) puede ser escrita como

$$\mu_i = \Delta \bar{G}_{f,i}^\circ + RT \ln(y_i) \quad (8)$$

Donde y_i es la fracción molar de la especie gaseosa i , esto es la razón de n_i entre el número total de moles en la mezcla de reacción. $\Delta \bar{G}_{f,i}^\circ$ es la energía de formación libre de Gibbs estandar de la especie i y es tomada como cero para todas las especies químicas.

Sustituyendo (8) en (5):

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \Delta \bar{G}_{f,i}^\circ + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \right) \quad (9)$$

Ahora el problema es encontrar los valores de n_i que minimicen la función G^t . Los modelos basados en la minimización de la energía libre de Gibbs son muy generales y relativamente fáciles de implementar en una rutina de computación para determinar la composición del gas producido en la gasificación.

Se han realizado diversas publicaciones en donde se emplea algún software especializado de la industria química como Hysys y Aspen Plus [43][44][45][46] para simular la gasificación de la biomasa en distintos tipos de reactores, tipos de biomasa y para diferentes aplicaciones. De Kam et al. [43] plantean la simulación de la gasificación de biomasa para la producción de calor y energía en una planta de producción de etanol. Ersoz et al. [44] realizan una simulación de la gasificación de distintas variedades de biomasa en Hysys, analizando el efecto del contenido de humedad así como la relación oxígeno/carbono de la biomasa sobre la eficiencia de un sistema de gasificación acoplado con una célula de combustible. Nikoo y Mahinpey [45] realizaron la simulación de la gasificación de biomasa empleando un reactor Gibbs en Aspen Plus para las reacciones de los componentes volátiles de la biomasa y analizan el efecto de la cantidad de humedad, temperatura y cantidad de aire sobre la composición final del gas producido. Shen et al. [46] en su trabajo utilizan Aspen Plus para la simulación de la gasificación de lechos fluidizados interconectados para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa.

Aprovechando que el software de simulación CHEMCAD [33] posee dentro de sus unidades de operación reactores que calculan la composición final de un sistema reactivo mediante el método de la minimización de la energía libre de Gibbs, en este trabajo este software se emplea para simular la gasificación de distintos tipos de biomasa.

El software de simulación CHEMCAD es empleado en industrias químicas y petroquímicas para resolver problemas propios de la industria. CHEMCAD contiene una base de datos de unos 2000 compuestos y sustancias químicas incluyendo hidrocarburos y sólidos de todo tipo. Esta base de datos puede ser ampliada creando nuevos compuestos que representen la biomasa utilizando como entrada la composición elemental del tipo de biomasa a considerar..

El software también dispone de distintas opciones termodinámicas que emplean parámetros almacenados en la base de datos para determinar las propiedades termodinámicas de los compuestos, así como los equilibrios de las mezclas.

El software contiene equipos frecuentes en la industria química como son reactores, intercambiadores de calor, unidades de separación, etc, que son empleados para simular el proceso de gasificación de la biomasa.

Los datos obtenidos de los análisis de la composición elemental de los tipos de biomasa más comunes en la Comunidad Valenciana (sección 4.3) y datos de algunas bases de datos externas como Phyllis fueron empleados para crear los compuestos sólidos de biomasa empleados en las simulaciones de CHEMCAD. En la Tabla 8 se muestra la composición de cada uno de los compuestos de biomasa creados.

Los nuevos compuestos son creados como uno sólido y se introduce la composición elemental y el poder calorífico de cada tipo de biomasa. Esto representa la biomasa sin contenido de humedad o ceniza. Las cantidades de humedad y ceniza son introducidas en la corriente de entrada al proceso en combinación con los compuestos creados. Para simular la cantidad de ceniza contenida en la biomasa se emplea el óxido de calcio que, de acuerdo con el análisis de compuestos inorgánicos realizados, es el elemento secundario de mayor presencia en la biomasa.

Tabla 8. Composición elemental de los tipos de biomasa introducidos en CHEMCAD. (% peso seco sin ceniza)

	Frutales ^a	Almendro ^b	Arroz ^b	Cultivos herbáceos ^a	Huerta ^a	Citricos ^b	Olivo ^b	Vinedo ^b	Forestal ^a	Serrin ^c
C	50,2	46,1	30,8	49,4	50,3	45,2	45	44,9	52	48,1
H	5,9	6,2	4,2	6,55	6	6,15	6,1	5,6	6,2	6,0
O	43,6	47,2	63	43,4	40,65	48,3	48	48	41,7	45,6
N	0,3	0,5	1,8	0,48	2,69	1,27	0,4	1,12	0,1	0,15
S	-	-	0,1	0,17	0,36	-	-	-	-	0,05

a Base de datos Phyllis [47]

b Datos medidos en el Instituto de Ingeniería Energética

c S. Turn et al. [48]

Los datos de entrada al sistema están compuestos por los distintos tipos de biomasa que se consideraron, por la cantidad de agua que se introduce por la humedad de la biomasa y la cantidad de ceniza presente. Estas cantidades son importadas de una hoja de cálculo que contiene la cantidad de biomasa disponible y sus propiedades mediante una tabla existente en el software CHEMCAD 6 y que se muestra en la Figura 15.

6		Excel Worksheet Name:	entrada			
7						
8						
9						
10	Map Rule	CC Obj Type	CC Obj ID	Par ID	Component	WrkSht Cel... Weight
11	To CC Only	Stream	1	1 Temperature	<None>	B7 1.00000
12	To CC Only	Stream	1	2 Pressure	<None>	B8 1.00000
13	To CC Only	Stream	1	6 Total mass rate	<None>	B11 1.00000
14	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Water	B14 1.00000
15	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Calcium Oxide	B15 1.00000
16	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Forestal	B16 1.00000
17	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Frutales	B17 1.00000
18	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Almendro	B18 1.00000
19	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Paja Arroz	B19 1.00000
20	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Herbáceos	B20 1.00000
21	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Huerta	B21 1.00000
22	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	Citricos	B22 1.00000
23	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	olivo	B23 1.00000
24	To CC Only	Stream	1	Comp mass rate	viñedo	B24 1.00000

Figura 15 Importador de datos de la corriente de entrada en Chemcad.

4.5.1. Gasificación de la biomasa

El proceso de gasificación consta de los siguientes procesos que se realizan a las temperaturas indicadas en la Tabla 9

Tabla 9. Temperaturas de los procesos físico-químicos en la gasificación

1	Secado	>150° C
2	Pirólisis (volatilización)	150 – 700° C
3	Combustión	500 – 1500° C
4	Reducción	800 – 1100° C

Los procesos 1, 2 y 4 son procesos endotérmicos que absorben calor del proceso 3 que es un proceso exotérmico. En el proceso de secado, la humedad del sólido se evapora. El proceso de pirólisis separa el vapor de agua, los líquidos orgánicos y los gases no condensables del carbón fijo del combustible. El proceso de combustión oxida los compuestos del combustible en una reacción exotérmica, mientras el proceso de reducción transforma los gases de la combustión en gases combustibles en una reacción endotérmica.

Pirólisis o volatilización

La pirólisis o volatilización (también llamada gasificación parcial) es una etapa donde ocurren una serie de reacciones complejas que comienzan lentamente a bajas temperaturas $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se aceleran hasta llegar a ser casi instantáneas a temperaturas superiores a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. La composición de los productos es función de la temperatura, la presión y la composición del gas durante la volatilización. El proceso se inicia cerca de los $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando los componentes térmicamente inestables a esa temperatura como el lignito en la biomasa se rompen y se evaporan junto con otros compuestos volátiles.

Los productos de la volatilización comunes son:

1. Gases ligeros (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4)
2. Alquitranes, compuestos orgánicos pesados.
3. Carbón, residuo sólido.

Combustión

La oxidación o combustión del carbón es una de las reacciones más importantes que se llevan a cabo dentro del gasificador, ya que provee prácticamente todo el calor necesario para las reacciones endotérmicas. El oxígeno suministrado al gasificador reacciona con las sustancias combustibles presentes dando como resultado la formación de CO_2 y H_2O , que posteriormente son reducidos por el contacto con el carbón producido en la pirólisis.

Gasificación

La gasificación involucra una serie de reacciones endotérmicas mantenidas por el calor producido por la combustión. La gasificación produce gases combustibles como el hidrógeno, el monóxido de carbono y metano mediante una serie de reacciones.

El modelo de gasificación simulado en CHEMCAD consta de 4 reactores de Gibbs en los cuales se simulan las distintas etapas del proceso de gasificación enumeradas en la Tabla 9. En la Figura 16 se muestra el diagrama del proceso de gasificación simulado con CHEMCAD.

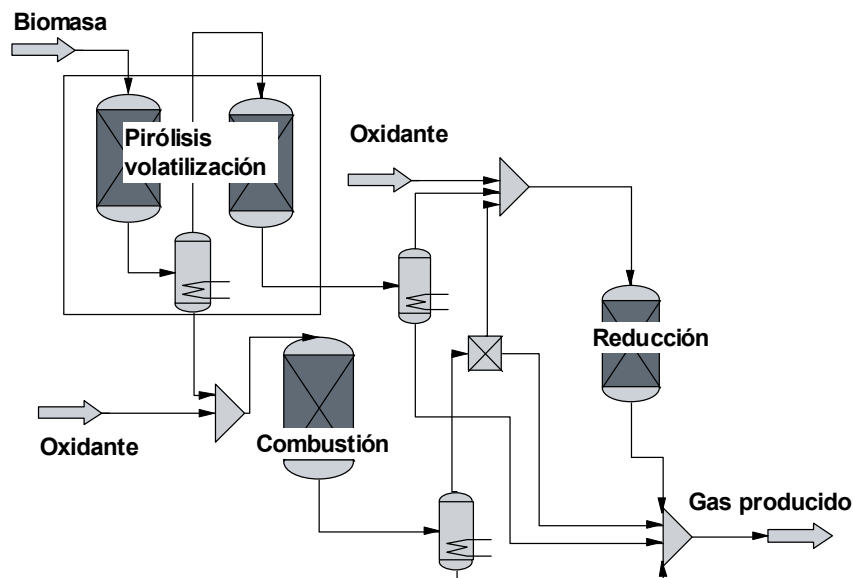


Figura 16. Diagrama del modelo de gasificación propuesto en CHEMCAD

En el primer reactor la biomasa es introducida y se descompone en sus componentes elementales, carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre[49]. La ceniza y el agua introducidas en la corriente de entrada al proceso son consideradas como inertes en este reactor. El reactor está operado de forma isotérmica a una temperatura de 250 °C, esta temperatura es fijada de acuerdo con los análisis termogravimétricos realizados a las distintas muestras de biomasa y de los cuales se puede observar que la temperatura a la cual la biomasa comienza a perder peso por la volatilización de compuestos es 230 °C aproximadamente-

La corriente de salida del reactor 1 pasa por un separador en donde el carbono fijo y la ceniza son separados de la materia volátil de la biomasa. La cantidad de carbono fijo que es separado se determina a partir de los análisis realizados para los distintos tipos de biomasa. La corriente con los componentes volátiles es dirigida a un reactor donde se simulan las reacciones de volatilización, mientras que el carbono fijo se dirige al reactor número 3 donde se simula la combustión.

El segundo reactor se considera como complemento del primer reactor ya que los compuestos volátiles reaccionan entre ellos para proveer parte de la energía necesaria en el reactor uno. El reactor es operado isotérmicamente a 250 °C considerando -al igual que en el reactor uno- que la temperatura a la que se da la volatilización es la misma que se desprende de los análisis termogravimétricos. Las reacciones se dan en fase gaseosa y los principales gases producidos son; H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 .

La corriente que sale del separador conteniendo el carbono fijo y las cenizas pasa al tercer reactor en donde se simulan las reacciones de combustión. En este reactor son introducidos el carbón y la ceniza, en combinación con una cantidad variable de aire, para producir la combustión de carbón que proporciona la energía complementaria para que se realicen las reacciones de la fase de volatilización a la temperatura fijada. El reactor opera de forma adiabática, con una temperatura mínima de operación de 600 °C. La temperatura mínima de operación del reactor se desprende de los resultados de los análisis termogravimétricos realizados al carbón vegetal en donde se puede observar que la temperatura a la cual el carbón comienza a reaccionar es aproximadamente los 550 °C.

En el cuarto reactor se introducen los gases producidos en los reactores dos y tres en combinación con una cantidad variable de aire para simular las reacciones de

oxidación-reducción que dan la composición final del gas generado en el proceso de gasificación de la biomasa. En este reactor se opera adiabáticamente.

4.5.2. Validación del modelo de gasificación

Para validar los resultados obtenidos por el modelo de gasificación en la simulación en CHEMCAD, las características del proceso de gasificación Termiska Processer (TPS) publicados en [50] y mostrados en la Tabla 10 son empleados para realizar la gasificación en el modelo en CHEMCAD y posteriormente comparar la composición del gas producido de acuerdo a los resultados del modelo, con la composición que se reporta para el proceso TPS.

Tabla 10. Características del proceso de gasificación Termiska Processer (TPS)[50].

Nombre del gasificador	Termiska Processer (TPS)
Tipo de proceso de gasificación	Atmosférico, gasificación directa, aire como agente gasificante.
Presión (bar)	1,3
Temperatura de salida (°C)	900
Humedad de la biomasa	15%
Flujo de aire	1.4 kg/kg biomasa húmeda
Vapor	0.34 kg/kg biomasa húmeda

La composición obtenida por nuestro modelo de gasificación puede ser observada en la Tabla 11 donde es comparada con la composición del gasificador TPS. Se puede observar que la composición obtenida por el modelo coincide satisfactoriamente, con diferencias inferiores a un 5%, con los datos reportados para el proceso TPS, por lo que se considera el modelo como válido para realizar los estudios sobre la composición final del gas para distintas combinaciones de parámetros: variaciones de temperatura, relación aire-combustible, humedad, tipo de agente gasificante, así como para distintos tipos de biomasa.

Tabla 11. Comparación de la composición obtenida del proceso de gasificación Termiska Processer (TPS) [50] y el modelo empleado.

Composición (% mol)	TPS		Modelo	
	Húmedo	Seco	Húmedo	Seco
H ₂	13,25	15,3	13,9	15,9
CO	17,22	19,9	16,9	19,3
CO ₂	12,22	14,1	11,9	13,6
CH ₄	2,82	3,26	3,0	3,4
N ₂ +Ar	39,20	45,3	41,7	47,7
H ₂ O	13,55	0	12,4	0
C ₂₊	0,96	1,11	0	0

Estudio paramétrico de la gasificación

Considerando que el modelo puede predecir la composición del gas de síntesis, se realizaron análisis variando algunos parámetros del proceso. Los parámetros variados son la relación estequiométrica (RE), la relación vapor-biomasa (VB), el tipo de biomasa y el agente gasificante empleado en el proceso de gasificación. Los rangos de variación son mostrados en la Tabla 12. Los resultados obtenidos de este estudio

son empleados como guía para determinar los parámetros óptimos del proceso de gasificación empleando una mezcla de residuos de biomasa.

Tabla 12. Parámetros analizados en el proceso de gasificación

Parámetros	Variación
RE	0,15 – 0,5
VB	0-1,5
Biomasa	Distintos tipos
Agente gasificante	Oxígeno- aire

Para el estudio de la variación de la temperatura, en los reactores 3 y 4 del modelo son operados de forma isotérmica. introduciendo la cantidad de oxidante necesario para alcanzar la temperatura fijada y cuidando que el balance de energía de sistemas no sea negativo, es decir, controlando que no se produzca en ningún momento un déficit de energía.

La relación estequiométrica (RE) viene definida por:

$$RE = \frac{\text{Masa del oxígeno (aire) / Masa de la biomasa}}{\text{Oxígeno estequiométrico (aire) / razón de biomasa}} \quad (10)$$

La masa estequiométrica de oxígeno requerida para una combustión completa de 1 kg de biomasa está dada por:

$$M_{O_2} = 32 \times \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32} \right) \quad (11)$$

Y la masa estequiométrica de aire para la combustión de 1 kg de biomasa se determina mediante:

$$M_{aire} = 32 \times 4,32 \times \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32} \right) \quad (12)$$

El estudio de la relación estequiométrica se realiza considerando el oxígeno y aire como agente gasificante.

La relación vapor biomasa (VB) también es analizada introduciendo vapor en los reactores 3 y 4 y manteniendo una cantidad de gasificante constante para promover la combustión.

El análisis de la influencia de la composición de la biomasa se realiza gasificando distintos tipos de biomasa bajo las mismas condiciones de operación para observar la variación en las concentraciones de los distintos compuestos en el gas de síntesis. Los tipos de biomasa analizados y su composición se muestran en la Tabla 8.

4.6. Modelo de los sistemas de limpieza de los gases producidos

El gas de síntesis obtenido mediante la simulación, al igual que en el proceso real, debe ser acondicionado para su utilización en procesos distintos, por lo que el gas pasa por una serie de equipos antes de ser utilizado.

El primer equipo es un intercambiador de calor para enfriar el gas producido, el calor retirado del gas es empleado para precalentar las distintas corrientes de entrada al proceso de gasificación (aire, vapor secado de biomasa). A continuación el gas pasa por un wet scrubber que elimina las partículas sólidas que pueda arrastrar el gas. Este proceso es modelado con un Venturi Scrubber precedido de un filtro de mangas.

Algunos compuestos o partículas pueden ser perjudiciales para los procesos, como el azufre que puede envenenar los catalizadores de algunos procesos, y deben ser removidos forzosamente. Para los propósitos de este trabajo no es necesario un modelado detallado de este proceso por lo que se emplea un módulo de separación para eliminar los compuestos peligrosos.

El gas que se obtiene después del proceso de limpieza es empleado directamente en los equipos de generación de calor y energía. Si este gas es empleado para producir hidrógeno puro, u otro proceso que requiera una composición específica. se emplean otros equipos como los PSA donde se separan componentes de una mezcla de gas como el CO₂, CO, etc. o se producen gases con una alta pureza.

En la Tabla 13 se muestran las condiciones a las cuales son modelados los distintos procesos de limpieza de los gases producidos.

Tabla 13. Suposiciones para el modelado en ChemCad

Wet scrubber	Modelado como Venturi Scrubber
Bag Filter	Modelado como filtro de partículas con 99% de eficiencia
PSA	Presión de operación 14-28 bar Pureza de Hidrógeno: 99,99% H ₂ Hidrógeno obtenido: 85% Presión del gas salida: 1,5 bar
PSA	Presión de operación 14-28 bar Adsorción del 100% CO ₂ + H ₂ O Presión del gas salida 1,5 bar

4.7. Modelo de la síntesis Fischer-Tropsch

La síntesis F-T permite transformar el gas de síntesis en una variedad de hidrocarburos de amplio espectro. Desde el punto de vista económico, la selectividad juega un papel importante en el diseño de los procesos de F-T. El desarrollo de modelos cinéticos ayuda a la optimización del proceso de síntesis.

Se han desarrollado modelos tanto para catalizadores de hierro como de cobalto [51][52]. Sin embargo la complejidad de las reacciones hace difícil obtener un modelo que describa el proceso. Existen desarrollos de modelos desde dos aproximaciones. En la primera se desarrolla un modelo basado en tasa de reacción y otro modelo de distribución de productos de forma separada. En la segunda, los mecanismos en los que se consume el CO y el H₂ se consideran ambos de forma conjunta [52].

Para este trabajo se asume la utilización del proceso de baja temperatura de Fischer Tropsch que opera a temperaturas de 200–250°C con catalizadores basados en Cobalto que incrementan la producción de hidrocarburos de cadena larga y ayudan a obtener una selectividad S_{C₅+} entre 80 y 90%. Se asumen eficiencias de conversión de CO de 60%, 80% y 100% suponiendo un solo paso del gas por el reactor F-T [52]. La distribución de los productos se obtiene con la ecuación ASF tomando como valores de alfa 0,8; 0,85 y 0,9.

El programa Chemcad en su base de datos posee una gran cantidad de hidrocarburos por lo que no fue necesario definir nuevos compuestos. Los compuestos que se consideró se formarían, van desde el metano hasta el n-hexatriacontano, ya que no están definidos hidrocarburos con un mayor número de carbonos; sin embargo, las fracciones de los compuestos con más de 32 átomos de carbono es muy pequeña,

pero para no despreciarla se englobó en la fracción del n-hexatriacontano que en total no es superior al 0,1% en peso de la corriente de salida del reactor. Con estas suposiciones el módulo de síntesis F-T se presenta en la figura 17.

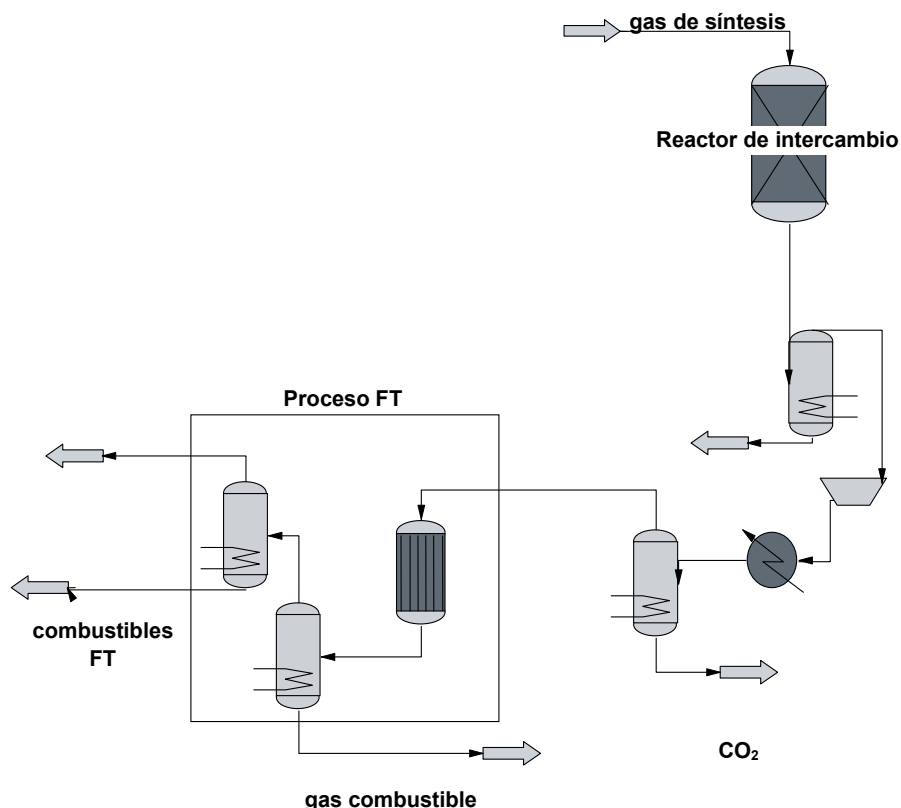


Figura 17. Diagrama del modelo del proceso de síntesis FT en CHEMCAD

El módulo construido en CHEMCAD consta de un reactor estequiométrico en donde se introduce la corriente de gas de síntesis. Las fracciones de cada hidrocarburo varían dependiendo del valor de alfa empleado en la ecuación de ASF. Los valores de cada fracción se calculan empleando una hoja de cálculo en Excel que son automáticamente importados por el programa CHEMCAD al momento de realizar la simulación.

Se incluye un reactor de intercambio agua-gas para que la relación H_2/CO sea la indicada en la bibliografía para un catalizador de cobalto, que es de 2,1 aproximadamente.

4.8. Modelo de producción de calor y electricidad

Los modelos para aprovechar los subproductos de las opciones de producción de combustibles y el modelo de producción de electricidad como producto principal, se diseñaron dependiendo de las temperaturas y presiones a la cuales se realizaban los distintos procesos. Se trató de aprovechar al máximo los calores residuales de los diferentes procesos presentes para incrementar la eficiencia global de los modelos propuestos.

Todas las simulaciones de estos modelos se realizaron en el software CHEMCAD. En general las distintas configuraciones de las bloques de generación de energía contenían un bloque de un ciclo de vapor y uno de turbina de gas. La combustión de los gases de salida se simuló empleando un reactor de energía libre de Gibbs [43]. Se emplearon recuperadores de calor con generación de vapor, compresores, bombas de agua y condensadores. El diagrama del ciclo combinado empleado se muestra en la figura 18.

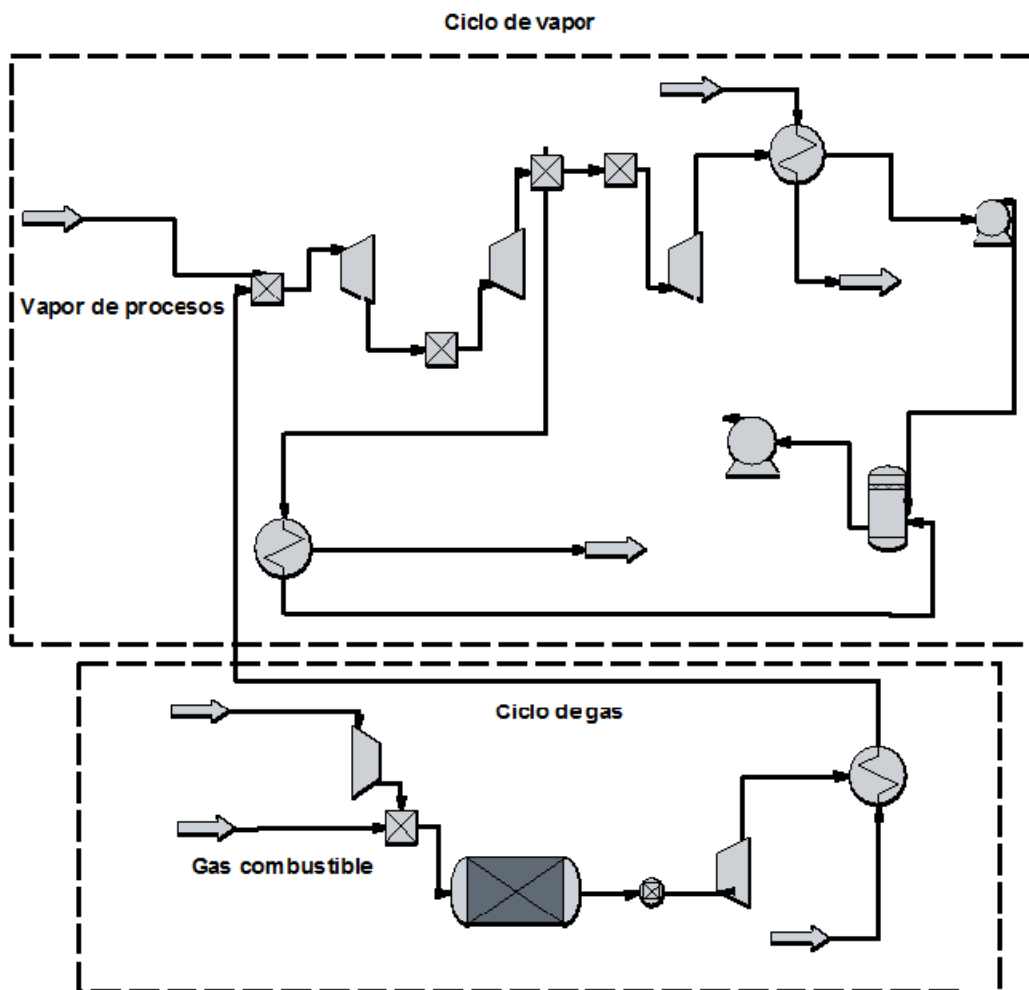


Figura 18. Diagrama del modelo de ciclo combinado en CHEMCAD

4.9. Modelo de producción de hidrógeno

El módulo de producción de hidrógeno está compuesto por un reactor de intercambio agua-gas y un sistema de purificación del hidrógeno producido, esto se logra mediante un PSA.

El reactor de intercambio se ha simulado con un reactor de equilibrio de Gibbs donde se introduce el gas que sale del sistema de limpieza y se precalienta a 350 °C con el reactor operando a una presión constante. El gas rico en hidrógeno que sale del reactor es enfriado antes de introducirlo en el PSA. El modelo empleado en CHEMCAD para la producción de hidrógeno se puede ver en la figura 19.

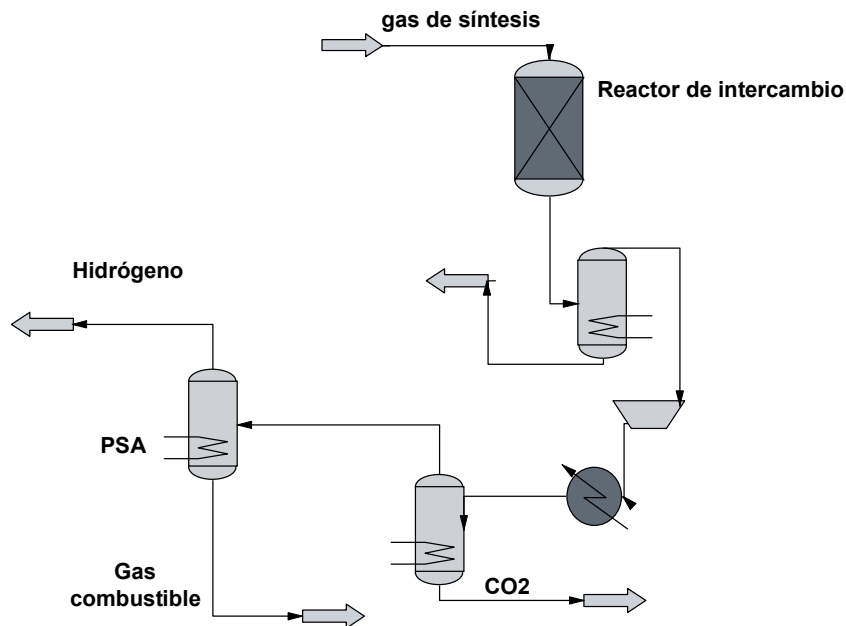


Figura 19. Diagrama de producción de hidrógeno en CHEMCAD

4.10. Análisis económico

El análisis económico se realizó a partir de los datos obtenidos de las simulaciones con CHEMCAD para dimensionar la planta y sus componentes. Para el análisis se creó una hoja de cálculo en Excel en donde se introdujeron las cantidades de combustible producido y sus eficiencias para obtener los costes de producción, los costes de instalación y analizar la influencia del tamaño de la planta.

Los costes de cada equipo que forman las biorefinerías fueron obtenidos de la literatura. Para actualizar los costes se utilizaron los Índices de costes que se publican en la revista Chemical Engineering y la fórmula siguiente:

$$Costo\ actual =\ coste\ de\ referencia \times \left(\frac{indice\ actual}{indice\ referencia} \right) \tag{13}$$

Algunos equipos tienen un tamaño máximo de equipo que no puede ser superado, por lo que para los procesos que superan ese límite se consideraron varios equipos dentro del rango disponible con su respectivo coste.

A los costes de algunos equipos se les añadió un coste de instalación que incluye los costes de construcción, instrumentación y control, electrónica, obra civil, etc. Estos costes son obtenidos multiplicando el coste del equipo por un factor de instalación.

Para calcular los costes de producción se utiliza las eficiencias energéticas de los distintos conceptos y los costes de instalación. Los costes de producción se obtienen tomando en cuenta los factores que se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 14. Datos para calcular los costes de producción.

<i>Costes</i>	<i>Unidad</i>
Depreciación anual	13.1 % de la inversión
Biomasa	2 US\$/GJ PCI
Coste de operación	
Mantenimiento	3% de inversión
Personal	0,7 MUS\$/100 MW PCI
Tratamiento de agua	0,2 MUS\$/100 MW PCI
NaOH ^a	1,3 kUS\$/ton NaOH
Catalizador para FT	1% depreciación anual

^a El consumo de NaOH es de 0,07 kg de NaOH por tonelada de combustible seco.

Para calcular la depreciación anual se consideró un periodo de depreciación de 15 años y una tasa de interés de 10% anual. También se consideró que el tiempo de operación anual de la instalación es de 8000 horas.

En caso de que la electricidad no sea el producto primario, se considera un coste de venta de electricidad de \$0,07 dólares por kWh.

Para el análisis de la influencia del tamaño de planta, se supuso que las eficiencias se mantenían constantes, por lo que se escalaron los distintos tamaños de equipo de cada concepto de biorefinería para determinar los costes correspondientes. El escalado de cada componente se realizó con la siguiente fórmula:

$$\frac{[Coste]_b}{[Coste]_a} = \left(\frac{[tamaño]_b}{[tamaño]_a} \right)^r \quad (14)$$

Donde r es un factor de escalado que usualmente va de 0,6 a 0,8 dependiendo del equipo. Los factores utilizados se presentan en la Tabla 15

Tabla 15. Datos de costes, factor de escalado, tamaño máximo de equipo considerados en los análisis económicos [32][50].

<i>Equipo</i>	<i>coste base</i>		<i>Factor escalado</i>	<i>escala base</i>		<i>Unidad Máxima</i>
	<i>MUS\$ 2009</i>					
tritador	0,46		0,8	33,5	Ton hum/h	110
almacenamiento	1,32		0,65	33,5	Ton hum/h	110
secador	10,06		0,8	33,5	Ton hum/h	110
alimentación	0,54		1	33,5	Ton hum/h	110
Gasificadores						
TPS	4,27		0,7	69,54	MWter	105
BCL (con alim)	21,57		0,65	68,8	Ton seca/h	
EP						
IGT	50,43		0,7	68,8	Ton seca/h	75
Compresor oxígeno	22,51		0,85	13,2	MWe	
Limpieza gas						
craquer	4,10		0,7	34,2	m3/s	52
ciclones	3,44		0,7	34,2	m3/s	180
filtros mangas	2,12		0,65	12,1	m3/s	64
lavador condensado	3,44		0,7	12,1	m3/s	64
Compresor 1 (shift)	14,69		0,85	13,2	MWe	
Compresor 2 (CO ₂)	14,69		0,85	13,2	MWe	
turbina gas + HRSG	25,02		0,7	26,3	MWe	
HRSG vapor	9,25		0,6	39,2	kg vapor/s	
turbina vapor+condensador	6,75		0,7	10,3	MWe	
Planta de oxígeno (instalada)	30,46		0,75	24	Ton O ₂ /h	3200
reactor shift	48,84		0,85	15,6	Mmol/h (CO+H ₂)	
Selexol CO ₂	71,61		0,7	9909	Kmol CO ₂ /h	
reactor F-T	22,10		1	100	MW FT liq	
lechos ZnO	0,030		1	8	m ³ NTP/s gas	
PSA	37,06		0,7	9600	kmol feed/h	

4.11. Conclusiones Capítulo IV

En este Capítulo se definió una metodología que permite simular los tres conceptos de biorefinerías propuestos. Cada concepto se dividió en tres módulos: el módulo de gasificación, el módulo de limpieza y adecuación del gas y el módulo de aprovechamiento del gas.

Para simular el módulo de gasificación se empleó el método de la minimización de la energía libre de Gibbs, debido a que permite conocer la composición final del gas sin necesitar de conocer las reacciones exactas que se llevan a cabo durante el proceso. El software de simulación química CHEMCAD permite realizar esta simulación mediante un reactor de Gibbs que viene incluido en el software.

Los resultados mostrados por el modelo de gasificación coinciden satisfactoriamente con los resultados de un gasificador TPS por lo que se confirma que el método de minimización de la energía libre de Gibbs es un buen método para conseguir la composición de la gasificación de distintos tipos de biomasa.

La simulación de los procesos de limpieza no representa un objetivo del trabajo y se considera que se eliminan del gas todas las impurezas.

La simulación del proceso Fischer-Tropsch se realizó en el software CHEMCAD empleando un reactor de tipo estequiométrico y los valores alfa derivados de la ecuación de ASF calculados en una hoja de excel. La simulación de producción de calor y electricidad se realiza mediante una serie de módulos de CHEMCAD entre los cuales se encuentran, un reactor de Gibbs, turbinas y compresores. La simulación de la producción de hidrógeno se realizó mediante la utilización de una unidad de separación que simula la participación de un sistema PSA.

4.12. Referencias Capítulo IV

- [33] Chemstations, Inc., CHEMCAD 6, <http://www.chemstations.com>, 2010
- [34] Instituto de Ingeniería Energética, *Laboratorio de Biomasa*, Universidad Politécnica de Valencia.
- [35] Li, X., Grace, J. R., Watkinson, A. P., Lim, C. J., and Ergdenler, A., *Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier*, Fuel, 80, 2, 2001
- [36] Sharma, Avdhesh Kr, *Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier*, Energy Conversion and Management, 49, 4, 2008
- [37] Jarunghammachote, S. and Dutta, A., *Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier*, Energy, 32, 9, 2007
- [38] Zainal, Z. A., Ali, R., Lean, C. H., and Seetharamu, K. N., *Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials*, Energy Conversion and Management, 42, 12, 2001
- [39] Ruggiero, M. and Manfrida, G., *An equilibrium model for biomass gasification processes*, Renewable Energy, 16, 1-4, 2001
- [40] Altafini, Carlos R., Wander, Paulo R., and Barreto, Ronaldo M., *Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model*, Energy Conversion and Management, 44, 17, 2003

- [41] Melgar, Andrés, Pérez, Juan F., Laget, Hannes, and Horillo, Alfonso, *Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process*, Energy Conversion and Management, 48, 1, 2007
- [42] Pellegrini, Luiz Felipe and de Oliveira, Jr, *Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification*, Energy, 32, 4, 2007
- [43] De Kam, Matthew J., Vance Morey, R., and Tiffany, Douglas G., *Biomass Integrated Gasification Combined Cycle for heat and power at ethanol plants*, Energy Conversion and Management, 50, 7, 2009
- [44] Ersoz, A., Ozdogan, S., Caglayan, E., and Olgun, H., *Simulation of Biomass and/or Coal Gasification Systems Integrated With Fuel Cells*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3, 4, 2006
- [45] Nikoo, Mehrdokht B. and Mahinpey, Nader, *Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS*, Biomass and Bioenergy, 32, 12, 2008
- [46] Shen, Laihong, Gao, Yang, and Xiao, Jun, *Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds*, Biomass and Bioenergy, 32, 2, 2008
- [47] *Phyllis, database for biomass and waste*, Energy research Centre of the Netherlands, <http://www.ecn.nl/phyllis/>, 2009
- [48] Turn, S., Kinoshita, C., Zhang, Z., Ishimura, D., and Zhou, J., *An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification*, International Journal of Hydrogen Energy, 23, 8, 1998
- [49] Emun, F., Gadalla, M., Majozi, T., and Boer, D., *Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization*, Computers & Chemical Engineering, 34, 3, 5-3-2010
- [50] Tijmensen, Michiel J. A., Faaij, Andrq P. C., Hamelinck, Carlo N., and van Hardeveld, Martijn R. M., *Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 23, 2, 2002
- [51] Yates, Ian C. and Satterfield, Charles N., *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*, Energy & Fuels, 5, 1, 1-1-1991
- [52] Visconti, Carlo Giorgio, Tronconi, Enrico, Lietti, Luca, Zennaro, Roberto, and Forzatti, Pio, *Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts*, Chemical Engineering Science, 62, 18-20, 2009
- [53] Espinoza, R. L., Steynberg, A. P., Jager, B., and Vosloo, A. C., *Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective*, Applied Catalysis A: General, 186, 1-2, 4-10-1999

Capítulo V

5. Resultados y Análisis

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos mediante las simulaciones de los modelos propuestos en el capítulo anterior.

5.1. Análisis de la Biomasa

De los análisis realizados a las distintas muestras de biomasa que interesan en este trabajo se obtienen los valores que se presentan en las tablas 16 a 18, donde se presentan los valores máximos y mínimos del contenido de humedad, ceniza, materia volátil y el poder calorífico (Tabla 16), así como los valores máximos y mínimos de la composición elemental de las muestras (Tabla 17 y Tabla 18). Se analizaron nueve residuos característicos de la Comunidad Valenciana, a cada uno de estos residuos se le realizaron los análisis que fueron descritos en el capítulo 4. Los análisis de % humedad, % de ceniza, % de volátiles y poder calorífico se repitieron cinco veces a cada residuo para dar mayor certidumbre a los resultados (más información en el Anexo 4).

Tabla 16. Rangos del poder calorífico, humedad, ceniza y volátiles (% en peso).

	<i>Poder Calorífico (MJ/kg)</i>	<i>Humedad</i>	<i>Ceniza</i>	<i>Volátiles</i>	<i>Densidad de pila (kg/l)</i>
<i>Máximo</i>	19,57	17,1%	8,2%	84,7%	0,33
<i>Mínimo</i>	17,26	4,7%	1,25%	70,27%	0,12
<i>Media</i>	18,40	9,2%	3,47%	78,20%	0,21
<i>Desviación Estándar</i>	0,69	3,67%	2,67%	4,64%	0,08

De la Tabla 16 se puede deducir que las propiedades de poder calorífico, cantidad de ceniza y contenido de volátiles de las muestras analizadas se encuentran dentro de un rango de variación aceptable (una desviación estándar). Las variaciones en el valor absoluto de la ceniza y el contenido en volátiles no modifica de manera significativa el porcentaje en peso de cada propiedad en la biomasa. La variación mostrada en la densidad de pila puede deberse al método de trituración empleado y puede ser necesario un proceso de compactación de la biomasa para homogeneizar este parámetro. La variación en la humedad puede ser controlada en el proceso de secado para homogeneizar esta propiedad antes de introducir la biomasa en el gasificador.

Las cantidades de humedad presentes en las muestras, al ser menor del 20%, son apropiadas para que la biomasa sea empleada energéticamente por procesos termoquímicos como son los considerados en el presente trabajo, aunque se debe considerar que las condiciones en las que se encontraba la biomasa en el momento del análisis facilitaban este bajo contenido en humedad, ya que ésta fue tratada mecánicamente antes de los análisis con un proceso de trituración y secado natural durante un periodo corto de tiempo (1 semana).

El contenido de cenizas detectado es bajo, lo que posibilita el empleo de la biomasa en tecnologías térmicas de aprovechamiento como la combustión o la gasificación. El contenido energético de la biomasa es igualmente bastante homogéneo lo que indica

que se podría utilizar una mezcla de residuos para incrementar la disponibilidad de materia prima.

La densidad de pila es baja para las muestras analizadas, por lo que la cantidad de energía por unidad de volumen será baja. Aunque en todas las muestras analizadas la densidad es baja, ésta puede variar de manera importante de unas especies a otras, ya que para los cítricos con hoja la densidad es la mitad de la densidad de la poda de olivo sin hoja.

En cuanto a la composición química de la biomasa (Tabla 17), la variación en la cantidad de hidrógeno, nitrógeno, carbono y oxígeno es pequeña entre las muestras analizadas, considerando la composición total de la biomasa. Se puede observar que la desviación estándar de las muestras no supera el 1% por lo que la composición química entre una muestra de biomasa y otra es relativamente homogénea, lo que permite realizar una mezcla de compuestos biomásicos para producir gas de síntesis.

Tabla 17. Rangos de composición de elementos principales de la biomasa

	<i>Nitrógeno</i>	<i>Carbono</i>	<i>Hidrógeno</i>	<i>Oxígeno (diferencia)</i>
<i>Máximo</i>	1,27 %	46,1%	6,20%	47,5%
<i>Mínimo</i>	0,41%	43,0%	5,65%	44,5%
<i>Media</i>	0,76%	45,1%	6,0%	46,3%
<i>Desviación Estándar</i>	0,32 %	0,95 %	0,20 %	1,0 %

El contenido de los elementos químicos minoritarios en la biomasa se muestran en la Tabla 18 y se puede observar que las concentraciones son bastante pequeñas y aunque muestran una gran variación de una muestra a otra, las concentraciones que en general presentan estos compuestos hace que dichas variaciones no tengan una influencia significativa en la composición del gas de síntesis que se pretende producir mediante la gasificación, ya que estos compuestos son retirados después de la gasificación como óxidos que constituyen la ceniza de la biomasa, siendo los óxido de calcio y de potasio los principales óxidos presentes en la ceniza.

No se detectaron metales pesados en la biomasa como arsénico o plomo por lo que la disposición de los residuos no requiere de tratamientos especiales.

Tabla 18. Rangos de composición de otros elementos en la biomasa

<i>Elemento</i>	<i>Máximo (%)</i>	<i>Mínimo (%)</i>	<i>Medio (%)</i>	<i>Desv Estándar %</i>
P	0,102	0,027	0,056	42%
S	0,072	0,010	0,032	63%
K	1,136	0,155	0,346	94%
Ca	2,879	0,291	1,293	67%
Cl ₂	0,073	0,017	0,034	63%
Si	0,043	0,003	0,017	91%
Mg	0,157	0,024	0,062	84%
Fe	0,211	0,008	0,047	172%
Mn	0,026	0,026	0,026	-
Al	0,028	0,004	0,011	85%
Sr	0,032	0,002	0,016	79%
Zn	0,028	0,003	0,009	124%
Ba	0,009	0,009	0,009	-
Cu	0,015	0,010	0,013	23%
Zr	0,004	0,004	0,004	9%

Br ₂	0,003	0,003	0,003	-
Rb	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-

En la Figura 20 se puede observar que el perfil de pérdida de peso de las muestras calentadas desde bajas temperaturas hasta altas temperaturas en una atmósfera oxidante es similar para todas las muestras, las etapas de evaporación y de volatilización-combustión son casi idénticas para todos los residuos y al final se puede observar las diferencias en cuanto al contenido de cenizas aunque éste no varía mucho de una especie a otra. En la figura se añaden los datos correspondientes a muestras de paja de arroz que tiene un alto contenido de ceniza y carbón vegetal que contiene muy bajas cantidades de materia volátil. Se puede observar que el perfil de pérdida de peso del carbón vegetal es muy distinto al de los otros residuos, ya que la pérdida importante de peso comienza a una temperatura cercana a los 600 °C y en cuanto a la paja de arroz la cantidad de ceniza residual es muy superior a los otros residuos con valores cercanos al 30% en peso para altas temperaturas.

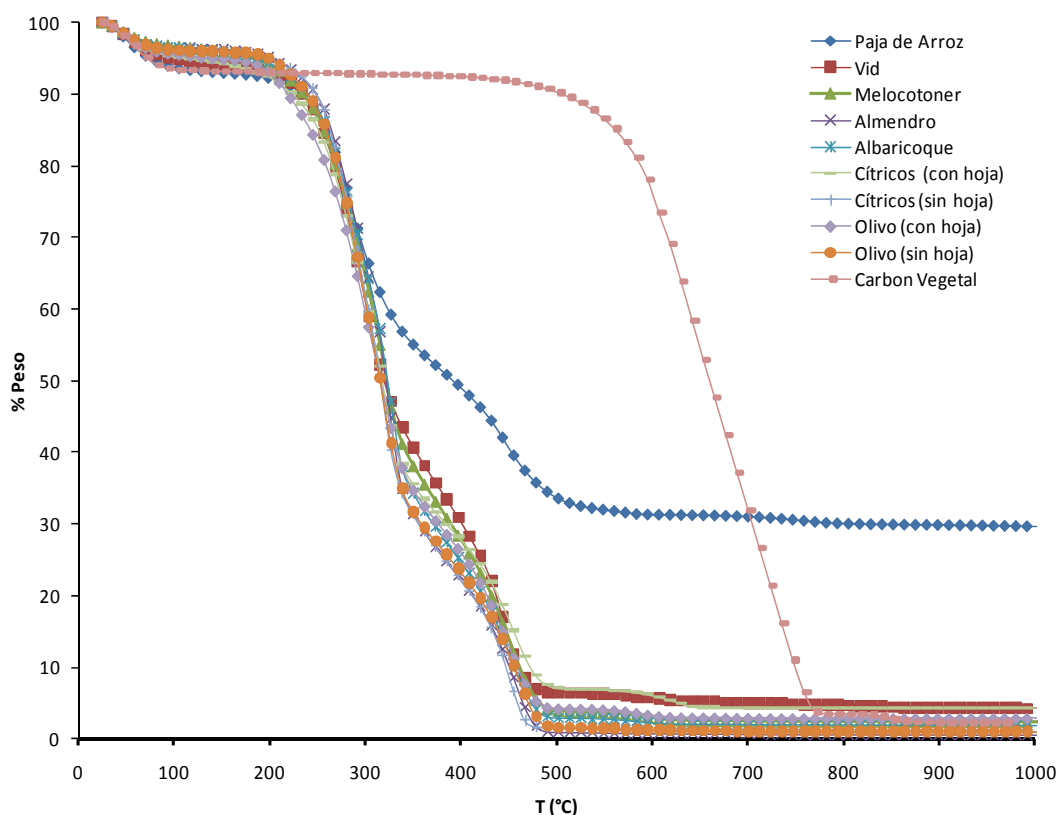


Figura 20. Dependencia de la pérdida de peso con la temperatura

En la figura siguiente se ve que al igual con el perfil de la pérdida de peso, la velocidad de pérdida (Figura 21) en atmósfera oxidante es muy similar para todas las muestras y lo mismo ocurre con el cambio de temperatura (Figura 22) de las muestras analizadas. Se observa que existen dos periodos. uno, endotérmico, donde existe una temperatura negativa al requerirse energía seguramente para la evaporación del contenido de humedad, y un segundo, exotérmico, con dos picos que corresponderían a periodos de combustión en donde se libera energía por lo cual aumenta la temperatura. Al igual que en la figura anterior la muestra de carbón vegetal varía considerablemente del resto de las muestras tanto en el perfil de velocidad como en el de temperatura.

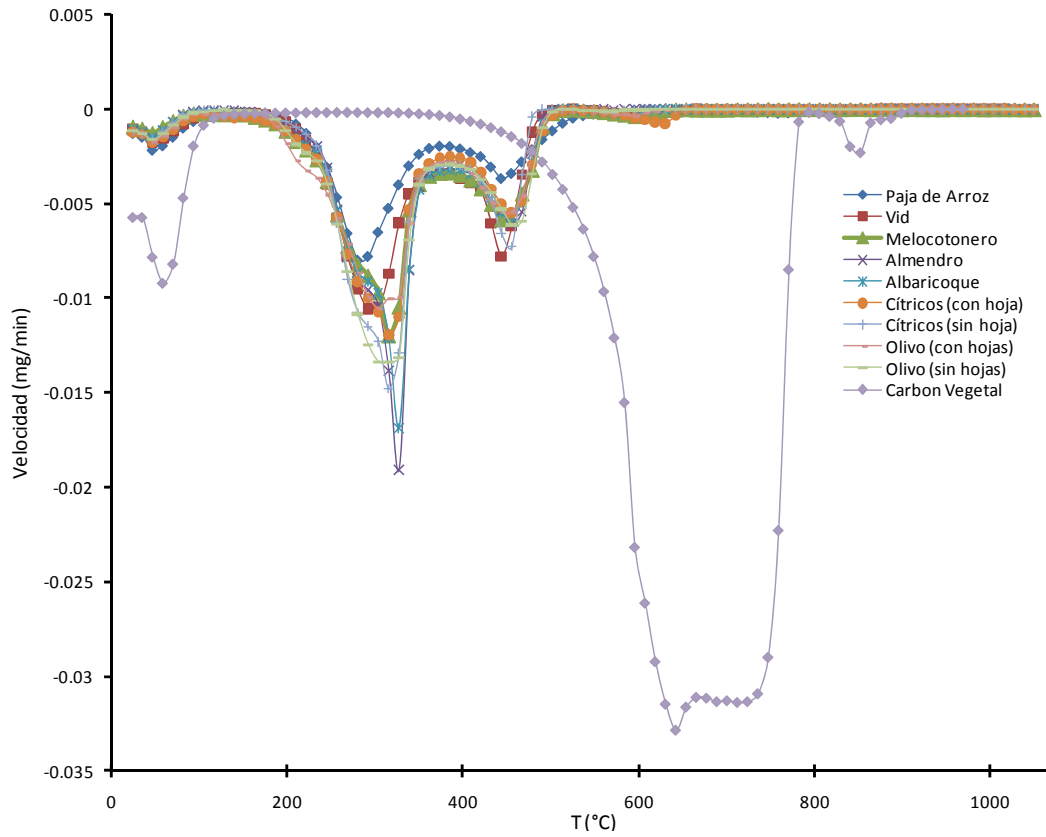


Figura 21. Dependencia de la velocidad de pérdida de peso con la temperatura

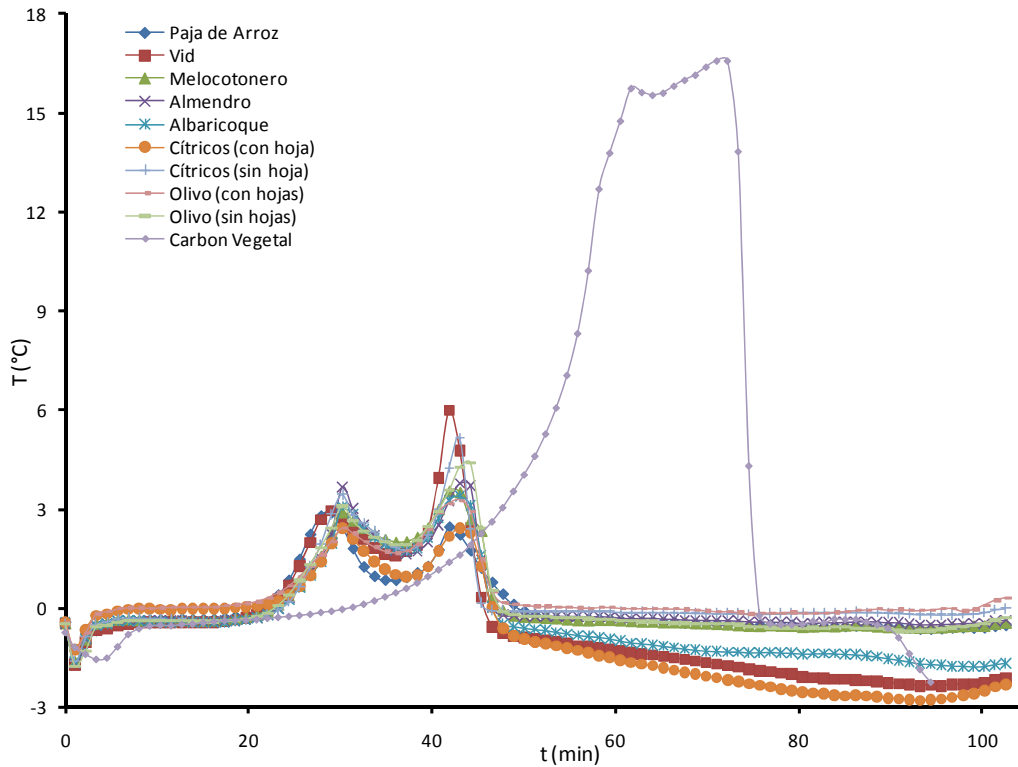


Figura 22. Evolución de la temperatura a lo largo del proceso

Los datos para la realización de las gráficas 20, 21 y 22 fueron obtenidos mediante los análisis termogravimétricos realizados a una muestra de cada tipo de biomasa. Este tipo de análisis consiste en el registro del cambio en masa de una muestra en una atmósfera controlada en función del tiempo o de la temperatura de la muestra, obteniendo los datos mostrados en las gráficas. Estos análisis fueron realizados en la Universidad de Alicante.

5.2. Gasificación de la biomasa

El primer estudio realizado fue el de la influencia de la relación estequiométrica (RE) donde, asumiendo un sistema como el representado en la figura 16 del capítulo anterior, se varió la entrada de aire para obtener un rango de variación de 0,15 a 0,5, manteniendo los reactores 3 y 4 adiabáticos con la condición de que la temperatura mínima del reactor 3 no caiga por debajo de 600 °C. Se analizaron dos casos, el primero empleando aire como agente oxidante y a presión atmosférica, y el segundo utilizando oxígeno como agente oxidante y manteniendo una presión de 34 bar.

Para los siguientes análisis se simuló la gasificación de 1000 kg de biomasa. La composición de la biomasa introducida corresponde a la del serrín (Tabla 6), con una humedad de 15% en peso. Los resultados se presentan en la Figura 23 y corresponden a la composición molar del gas limpio y seco (sin considerar el contenido de agua) en el proceso de gasificación.

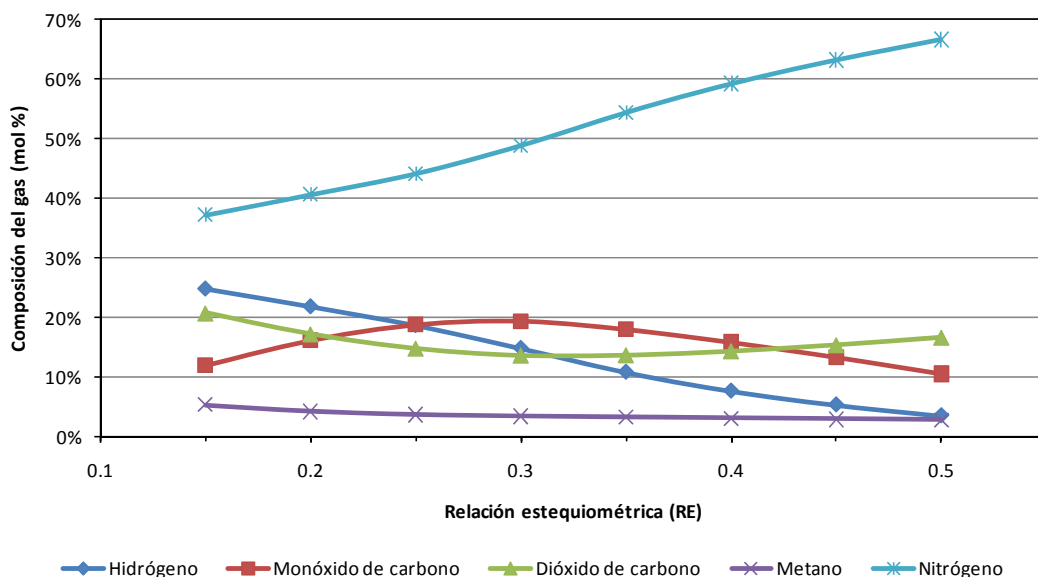


Figura 23. Composición del gas de síntesis variando la RE (aire).

De la figura 23 podemos observar que al incrementar RE la cantidad de monóxido de carbono se incrementa a la vez que el dióxido de carbono disminuye hasta que la RE es superior a 0,3 cuando la tendencia se invierte y se incrementa la concentración de CO₂ mientras que la concentración de CO disminuye, esto se puede deber a que a partir de una RE de 0,3 las reacciones de combustión pueden ser mayores. También se puede observar que la concentración de metano es descendente al incrementar RE aunque la pendiente de decrecimiento es muy baja. También la concentración de hidrógeno disminuye a pesar de que la liberación de energía es mayor como se evidencia por el incremento de las reacciones de combustión con el consiguiente

incremento de la concentración de CO₂, pero al no existir un incremento en la concentración de vapor es posible que la formación de hidrógeno se vea disminuida por la falta de reacciones de intercambio agua-gas (ecuación 2) que lo formarían.

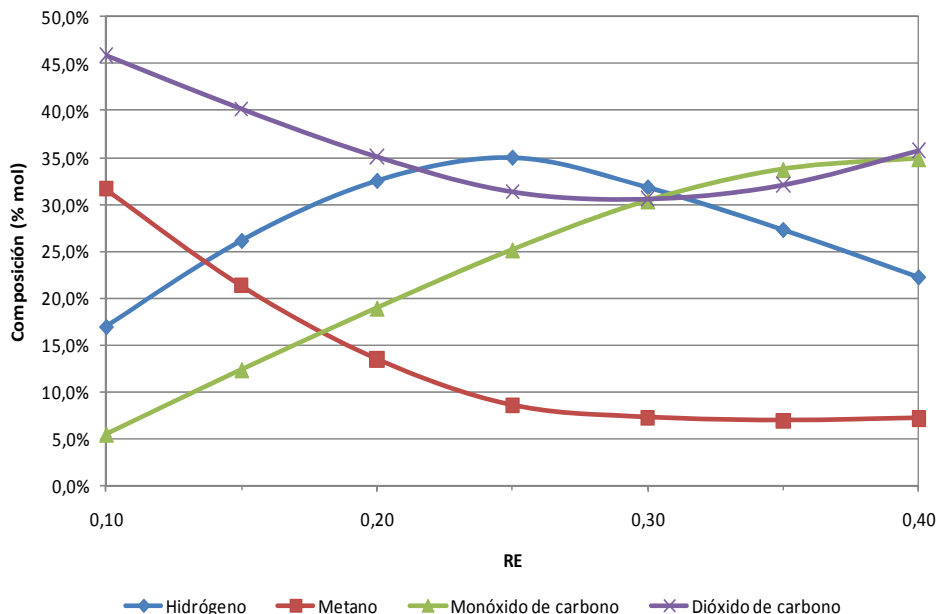


Figura 24. Composición del gas de síntesis variando la RE (oxígeno).

En la Figura 24 se muestra la composición del gas limpio y seco producido por la gasificación con oxígeno y se destaca que las concentraciones de los gases presentes son mayores que las que se encuentran en la gasificación con aire, ya que se evita que el nitrógeno diluya los gases. Al incrementar RE la cantidad de monóxido de carbono se incrementa a la vez que el dióxido de carbono disminuye hasta que RE es superior a 0,3 cuando la tendencia se invierte y se incrementa la concentración de CO₂ mientras que la concentración de CO se estabiliza. También se puede observar que la concentración de metano disminuye de forma monótona con RE, de forma rápida al incrementar RE hasta 0,25 aproximadamente, y mucho mas lentamente después de este punto. Por su parte el porcentaje de hidrógeno aumenta con el valor de RE hasta llegar a un máximo para 0,25, valor a partir del cual comienza a decrecer dicha concentración.

En la Figura 25 se muestra la dependencia de la temperatura de gasificación y la concentración de CO y C con la relación estequiométrica en el caso de gasificación con aire.

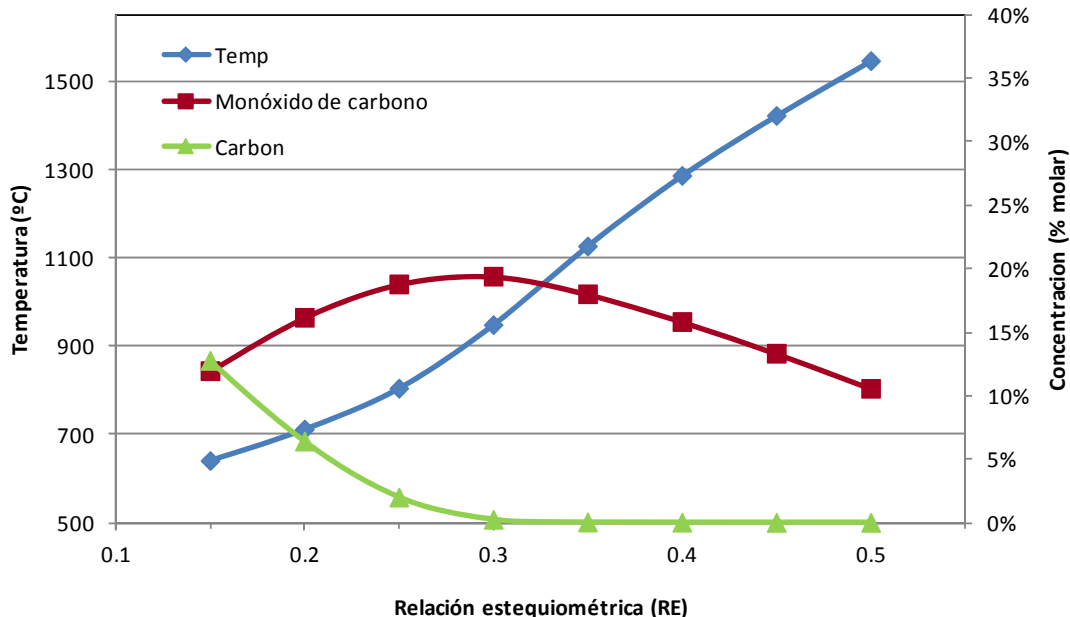


Figura 25. Temperatura de gasificación variando RE (aire).

En la figura 25 se puede observar que el incremento de la temperatura es constante y cuasi lineal al incrementar la relación estequiométrica, podemos observar que el inicio de la caída en la concentración de CO coincide con el punto más bajo (cercano a cero) de la concentración del carbón fijo a una RE de 0,3 aproximadamente. Esto hace suponer que el proceso de combustión parcial tiene su punto máximo a una RE de 0,3 para pasar a producirse una combustión completa con el consecuente incremento de la concentración de CO₂ como se muestra en la Figura 23.

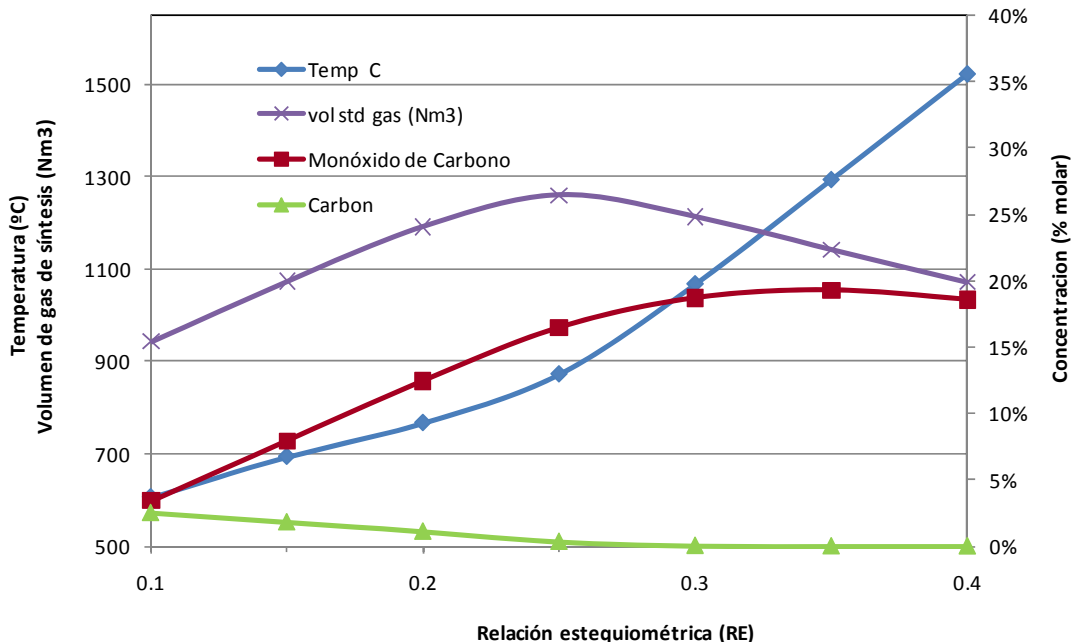


Figura 26. Temperatura de gasificación variando la RE (oxígeno).

En la Figura 26 se observa que la temperatura de gasificación presenta un crecimiento hasta hacerse lineal cuando se alcanza la estabilización de la concentración del monóxido de carbono, esto probablemente se debe a que la cantidad de oxidante

introducido es mayor que la necesaria para mantener la gasificación, por lo que se estaría produciendo una combustión de los gases de síntesis generados en el proceso de gasificación.

La energía que contiene el gas producido y el poder calorífico inferior del gas se muestra en la Figura 27. La energía del gas está definida como el poder calorífico inferior del gas de síntesis multiplicado por la cantidad de gas producida. El poder calorífico del gas es un dato obtenido mediante el software empleado, pero puede ser calculado con la sumatoria de la multiplicación de la fracción másica de cada componente del gas (H₂, CO, etc.) por su poder calorífico inferior y dividiendo la sumatoria entre la cantidad total de gas de síntesis obtenida.

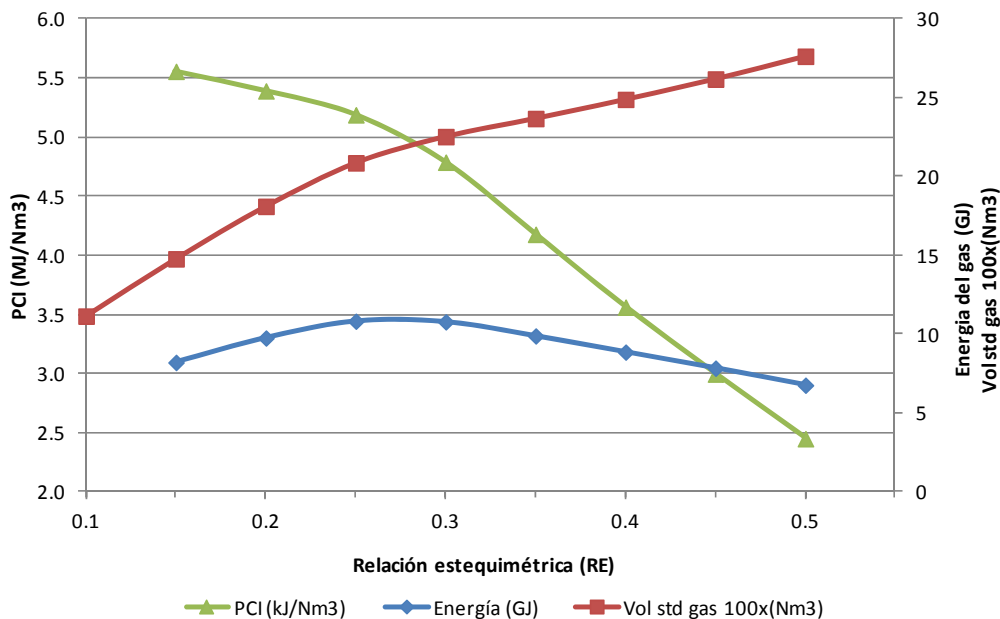


Figura 27. Poder calorífico, energía y volumen del gas de síntesis variando RE (aire).

Al incrementar la relación estequiométrica, el poder calorífico inferior se reduce constantemente, aunque la energía total que se obtiene en el gas inicialmente se incrementa hasta que a partir de una RE de 0,3 comienza a disminuir, ésto se puede explicar por la variación en la eficiencia de generación de gas del proceso de gasificación, calculada a partir de la medida de la cantidad de gas generado y representada en la Figura 29. Dicha eficiencia, (definida como el cociente entre la cantidad de energía que sale del gasificador en forma de gas de síntesis y la cantidad de energía, en forma de biomasa, introducida al sistema), aumenta hasta alcanzar un máximo en RE=0,27, compensando así la disminución del poder calorífico del gas generado..

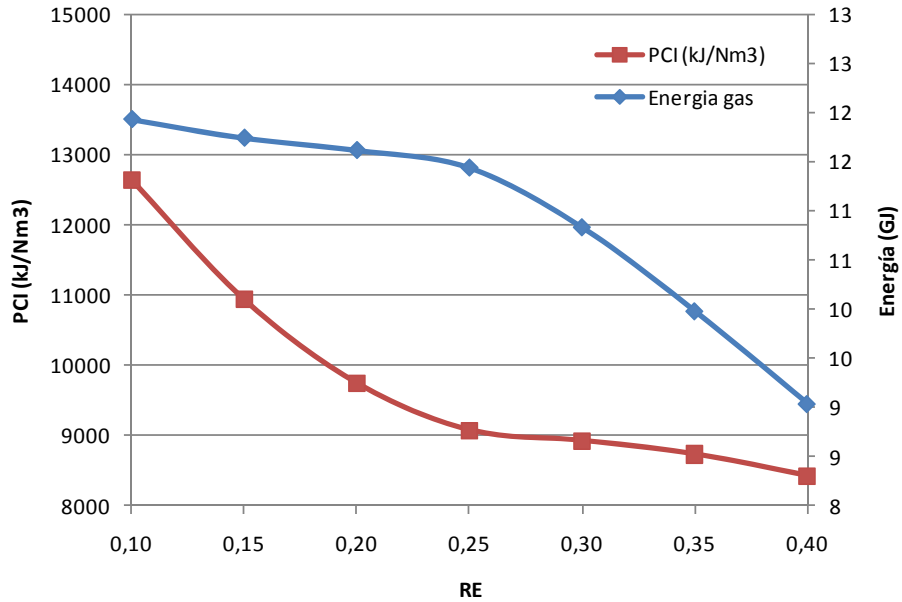


Figura 28. Poder calorífico inferior del gas y energía del gas variando RE (oxígeno).

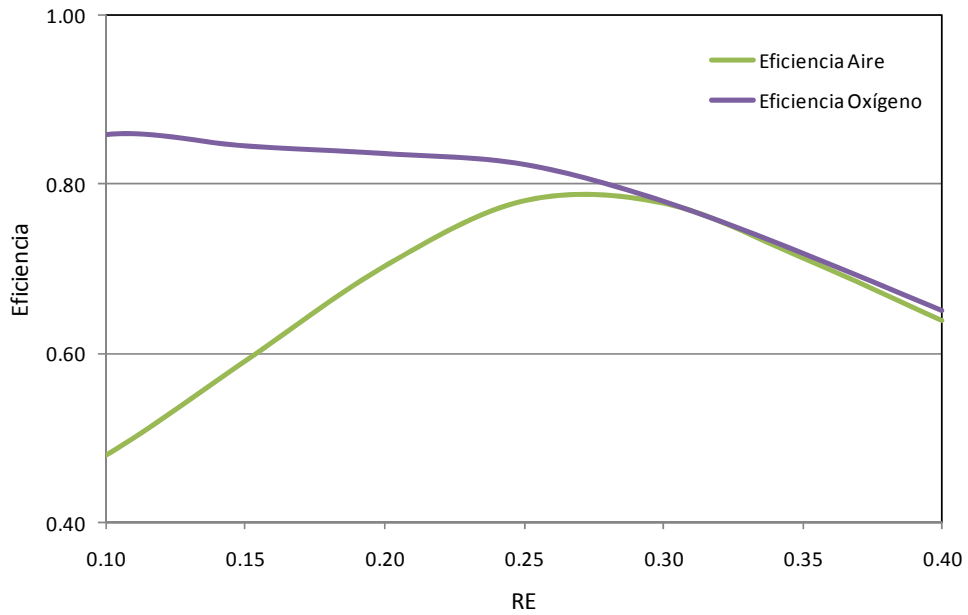


Figura 29. Eficiencia del proceso de gasificación variando RE (oxígeno y aire).

En la figura 29 se observa que la gasificación con aire tiene una eficiencia máxima cercana al 80% gasificando con una RE de 0,3 aproximadamente. El proceso de gasificación con oxígeno parece ser más eficiente que la gasificación con aire, para valores menores de RE, lo que probablemente ayuda a que se evite la dilución con nitrógeno del gas producido y permite poseer un poder calorífico sustancialmente mayor.

Variación de la relación vapor-biomasa (VB)

Para analizar la influencia de la cantidad de vapor introducida en el gasificador sobre la composición del gas de síntesis, se realizó una simulación en donde se mantuvo constante la cantidad de aire que es introducida al gasificador para una RE de 0,3, mientras se varia la relación VB desde 0 hasta 1,5 kilogramos de vapor por kilogramo de biomasa.

La cantidad de biomasa con la que se trabajó fue de 1000 kg con la composición correspondiente al serrín (tabla 6) y una humedad del 15 % en peso.

La Figura 30 muestra la composición del gas de síntesis obtenido variando la relación VB y manteniendo la RE constante en 0,3.

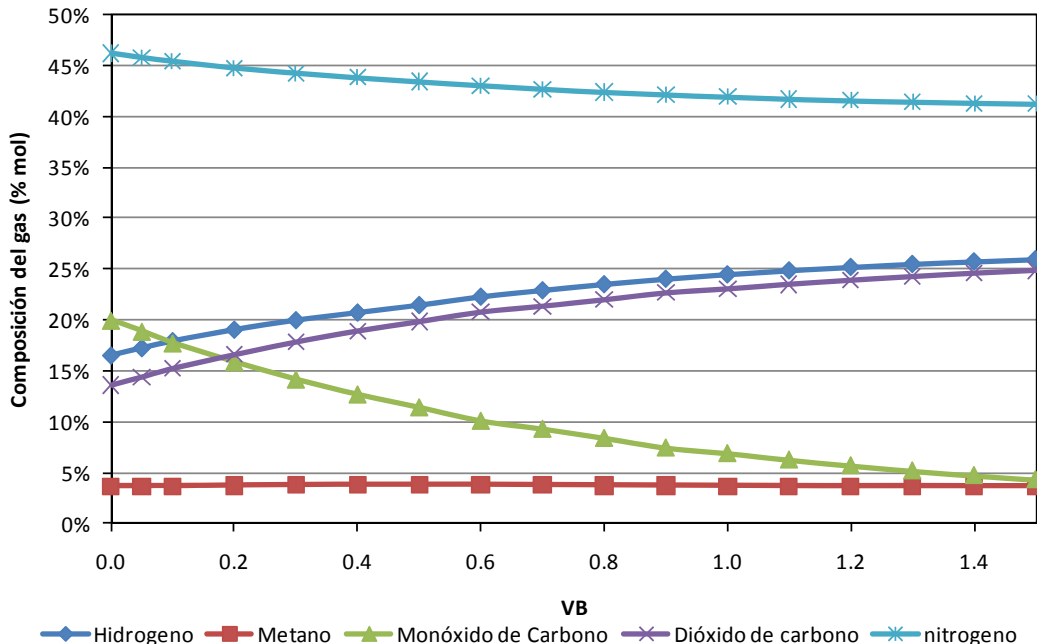


Figura 30. Composición del gas de síntesis variando VB con RE a 0,3.

De la figura anterior se observa que la concentración de hidrógeno aumenta al incrementarse la cantidad de vapor introducida en el gasificador. De igual forma la concentración de CO₂ aumenta, mientras que la concentración de CO disminuye. Esto podría deberse a que, al existir una mayor cantidad de vapor de agua, ocurren reacciones de intercambio agua-gas produciéndose hidrógeno y dióxido de carbono mientras el monóxido de carbono se consume. La concentración de metano parece no tener variaciones significativas en el modelo propuesto.

El efecto que tiene la variación de la relación VB sobre el poder calorífico inferior del gas de síntesis y sobre la energía contenida en el gas puede verse en la Figura 31.

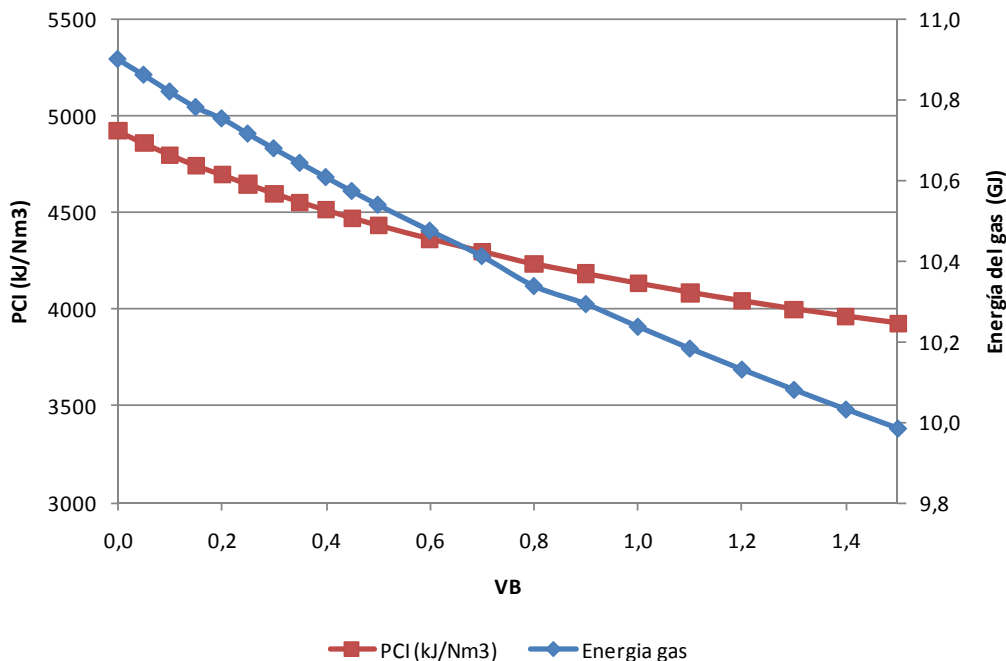


Figura 31. PCI y energía del gas variando la relación VB con RE a 0,3.

Al incrementar la cantidad de vapor introducido, tanto la energía que se puede obtener como el poder calorífico del gas se ven disminuidos, a pesar de que la cantidad de hidrógeno aumenta. El PCI disminuye desde los casi 5000 kJ/Nm³ hasta poco menos de 4000 kJ/Nm³ y la energía obtenible disminuye desde 11 GJ hasta poco menos de 10 GJ.

La eficiencia del proceso de gasificación del modelo propuesto variando la relación VB y manteniendo la RE a 0,3 se muestra en la Figura 32.

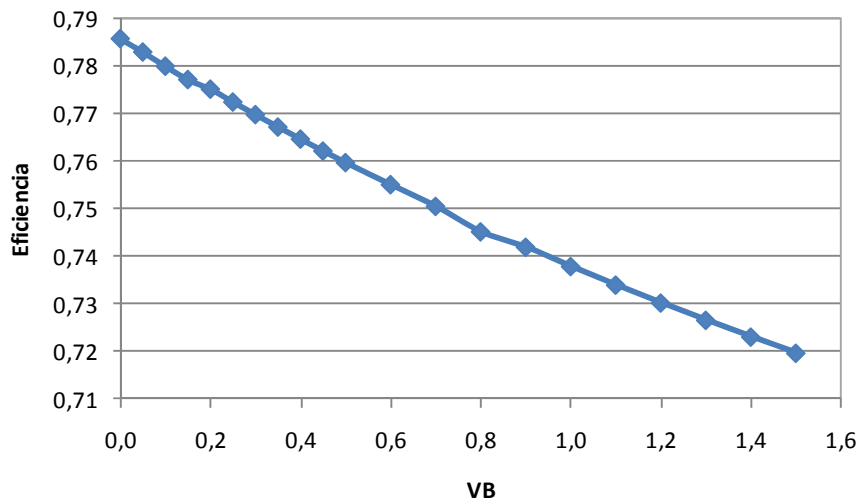


Figura 32. Eficiencia del proceso de gasificación variando VB con RE =0,3.

Se puede observar que la eficiencia del proceso cae en aproximadamente un 10% al aumentar la cantidad de vapor inyectada dentro del gasificador hasta un valor de VB=1,6 como consecuencia de la reducción de la cantidad de energía contenida en el gas de síntesis producido.

También se realizó un análisis de la influencia de la cantidad de vapor manteniendo la temperatura de la zona de reducción constante, para lograr ésto se introdujo el aire mínimo necesario para que las reacciones de reducción elevaran la temperatura del sistema hasta 900 °C. Es decir la RE variaba dependiendo de la cantidad de vapor introducida. El análisis se llevó a cabo modelando la gasificación de biomasa cuya composición es la del serrín con una humedad de 15 % en peso. La carga de biomasa fue de 1000 kg y la cantidad de vapor introducida inicial fue desde 0 hasta los 1,5 kg de vapor por kilogramo de biomasa. Los resultados de las pruebas con el modelo bajo estas condiciones se muestran en la Figura 33. La composición del gas se muestra considerando el gas seco.

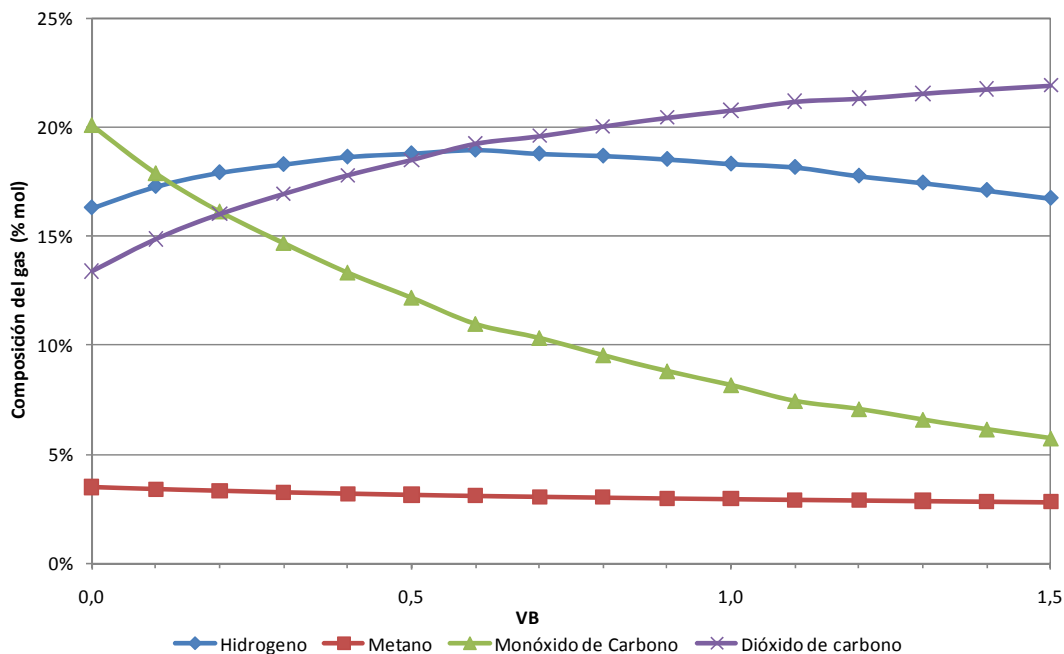


Figura 33. Composición del gas de síntesis variando la relación VB para T constante.

La variación de la composición de la figura anterior es muy similar a la variación de la composición del gas cuando mantenemos RE constante en 0,3. La cantidad de metano parece tener sólo una muy ligera variación. La concentración de monóxido de carbono se reduce al incrementar la cantidad de vapor presente en el modelo. La cantidad de dióxido de carbono aumenta al incrementar la relación VB en el sistema. En la figura se puede observar que para relaciones inferiores a 0,6 VB la cantidad de hidrógeno presente se incrementa al acrecentar la relación VB lo que probablemente se debe a las reacciones de intercambio agua-gas que producen hidrógeno y dióxido de carbono mientras consumen monóxido de carbono y vapor de agua. Para una VB mayor a 0,6 la cantidad de hidrógeno se reduce, lo que puede deberse a que para mantener la temperatura en 900 °C el aire introducido hace que el hidrógeno altamente reactivo se consuma al igual que consume monóxido de carbono produciendo una mayor cantidad de dióxido de carbono y vapor de agua.

Las variaciones en el poder calorífico inferior y la energía del gas al variar la relación VB manteniendo la temperatura constante se pueden ver en la Figura 34.

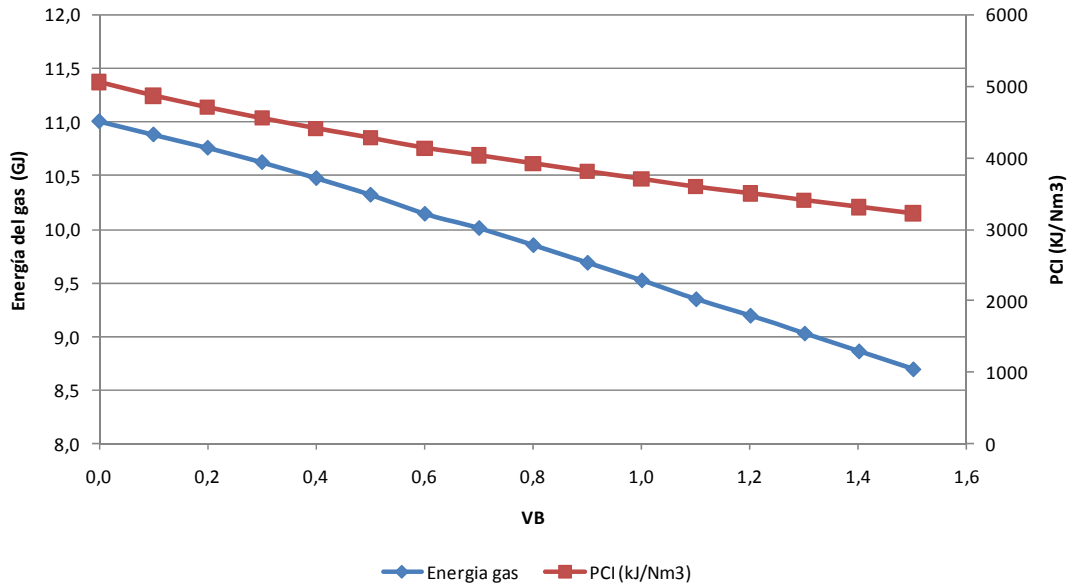


Figura 34. PCI y energía del gas variando la relación VB con T constante.

Al igual que en el análisis de la relación VB manteniendo RE constante, se puede ver que tanto la cantidad de energía del gas como el poder calorífico inferior del mismo se reducen al incrementar la relación VB.

La eficiencia del proceso se muestra en la Figura 35.

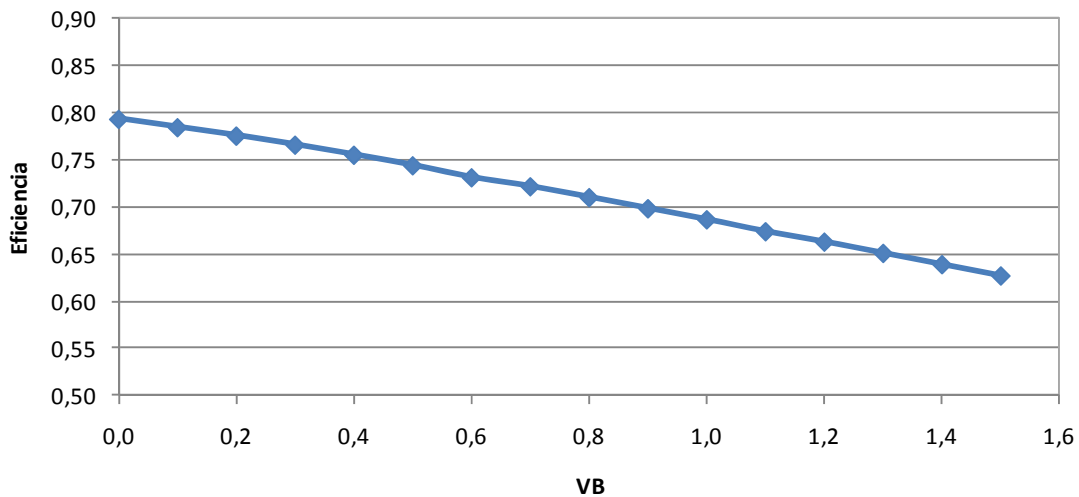


Figura 35. Eficiencia del proceso de gasificación variando la relación VB con T constante.

Ya que tanto el PCI del gas, como la energía obtenida del proceso de gasificación se reducen con el incremento de la relación VB a temperatura constante, la eficiencia del proceso presenta una reducción de cerca del 25%, bajando de 0,8 con VB igual a cero, hasta una eficiencia de poco más del 0,6 cuando la relación VB es igual a 1,5.

Variación del tipo de biomasa

Se realizó un análisis gasificando distintos tipos de biomasa que se encuentran presentes en la Comunidad Valenciana y que son mayoritarios. En este análisis se puede observar las diferencias entre los gases producidos mediante la gasificación con aire a una temperatura de 900° C aproximadamente.

Hidrógeno

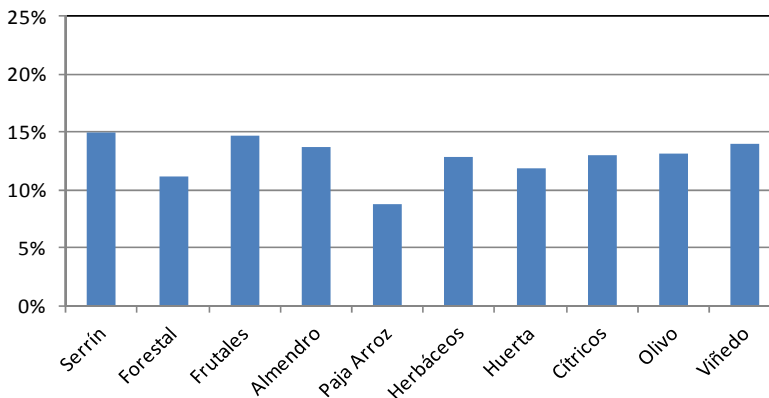


Figura 36. Concentración de H₂ para distintos tipos de biomasa (% mol)

Metano

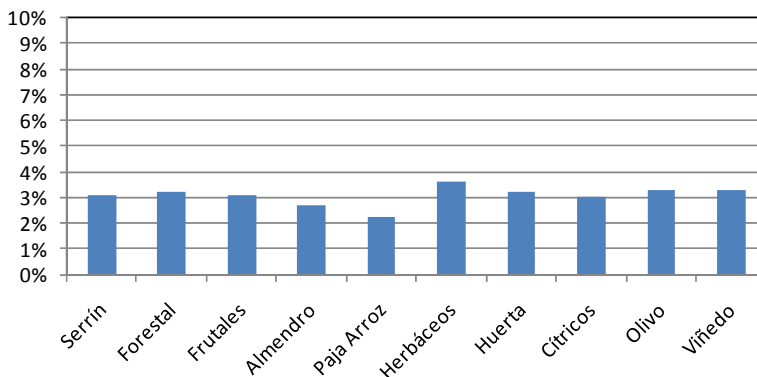


Figura 37. Concentración de CH₄ para distintos tipos de biomasa (% mol)

En la Figura 36 y Figura 37 se puede observar que no existe un cambio significativo en las concentraciones de hidrógeno y metano en el gas producido a partir de los distintos tipos de biomasa considerados. Las concentraciones de hidrógeno van de 15% a 10% con una concentración media de 13% y una desviación estándar de 1,8, y entre 4% y 2% para el metano, con una concentración media de 3% y una desviación estándar de 0,4.

Monóxido de Carbono

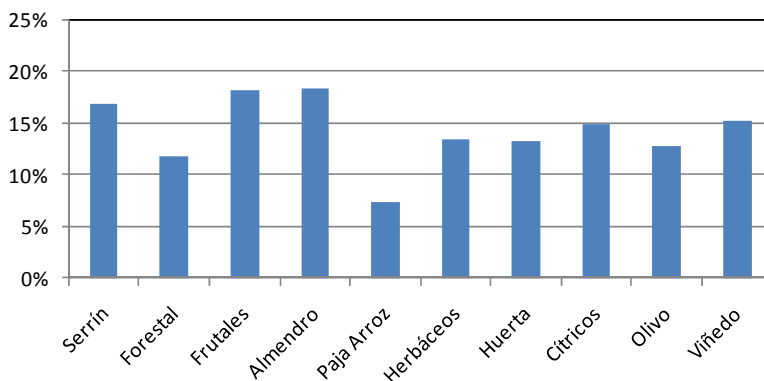


Figura 38. Concentración de CO para distintos tipos de biomasa (% mol)

Dióxido de Carbono

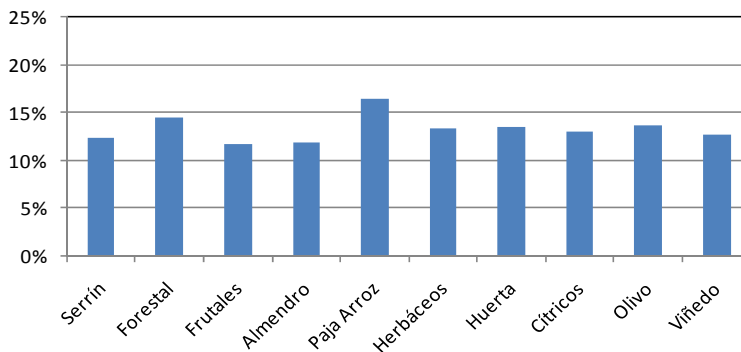


Figura 39. Concentración de CO₂ para distintos tipos de biomasa (% mol)

En la Figura 38 y Figura 39 se ve que la concentración del CO es también bastante similar a excepción del gas producido a partir de la paja de arroz. La concentración del monóxido de carbono va desde 18% a 12% con una concentración media de 14% y una desviación estándar de 3,2. En el caso del dióxido de carbono, el gas de la paja de arroz presenta una concentración superior a los otros gases. Esto podría deberse a la alta volatilidad de la paja de arroz, lo que provoca que el gas pueda ser obtenido a menores temperaturas que los otros tipos de biomasa y a elevadas temperaturas (por la mayor presencia de oxidante) el monóxido de carbono producido se oxide completamente incrementando la concentración de CO₂. La concentración del dióxido de carbono va desde 12% a 14% con una concentración media de 13% y una desviación estándar de 1,3.

Tabla 19. Rangos de composición del gas de síntesis

	Máximo	Mínimo	Media	Desviación estándar
H ₂	15 %	10 %	13 %	1,8 %
CH ₄	4 %	2 %	3 %	0,4 %
CO	18 %	12 %	14 %	3,2 %
CO ₂	14 %	12 %	13 %	1,3 %

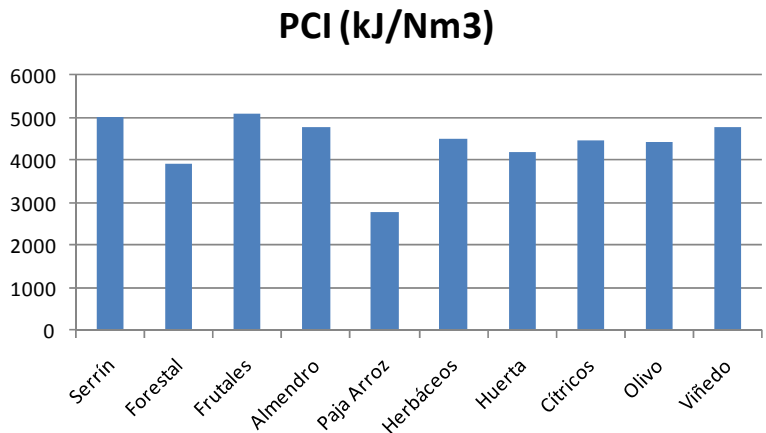


Figura 40. Poder calorífico inferior para distintos tipos de biomasa

En cuanto al poder calorífico del gas es bastante similar para todos los casos con un PCI entre 5000 y 4000 kJ/Nm³, con la excepción del gas de la paja de arroz que posee un PCI menor a los 3000 kJ/Nm³ debido seguramente a la menor cantidad de monóxido presente en el gas.

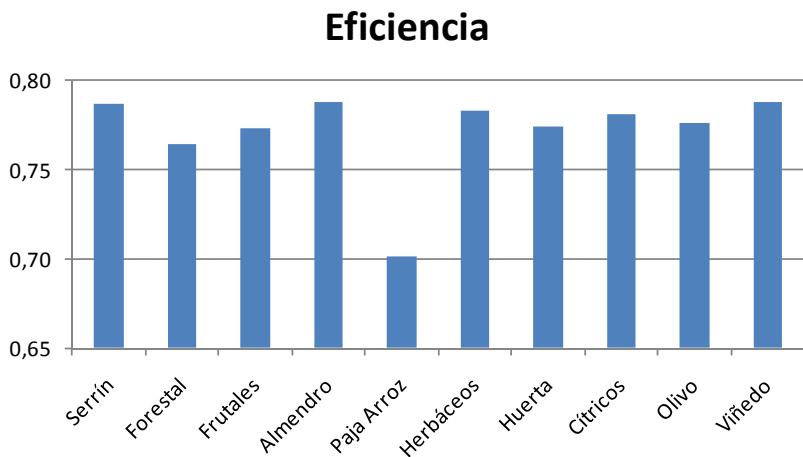


Figura 41. Eficiencia de gasificación para distintos tipos de biomasa.

Por la baja calidad del gas producido con la gasificación de la paja de arroz, la eficiencia de gasificar este residuo es inferior a la de la gasificación de los otros tipos de biomasa. Las eficiencias de los procesos se encuentran entre 79% y 76%.

De los resultados de las distintas pruebas de gasificación se determinaron las condiciones de operación para las que se realizaron las simulaciones de los distintos conceptos de biorefinerías. En el caso de la gasificación con aire es una RE de 0,3 y para oxígeno una RE de 0,25.

5.3. Producción de combustibles Fischer-Tropsch, electricidad e hidrógeno

Del anterior análisis de la gasificación se dedujo que es factible emplear una mezcla de residuos de biomasa sin que la composición del gas se altere de forma significativa.

La decisión de utilizar una mezcla de biomasa tiene la finalidad de aumentar la cantidad de biomasa disponible y con ello incrementar el tamaño de la planta para aprovechar los efectos de escala de las biorefinerías.

Considerando que la biomasa disponible en la CV para aprovechamiento energético es cercana a las 603 kT al año [52] y un tiempo de operación de la planta de 8000 horas anuales, es posible instalar una planta con una capacidad aproximada de 310 MW térmicos en la CV, si tomamos como PCI mínimo de la biomasa 15 MJ/kg de acuerdo a la ecuación siguiente.

$$\frac{Biomasa \times PCI}{Tiempo} = Potencia\ instalable$$

Con estos datos se simularon 3 conceptos distintos de biorefinerías, cada uno de ellos empleando 2 tipos distintos de sistemas de gasificación. Los conceptos de producción de biocombustibles FT a su vez tuvieron tres valores posibles para $\alpha=0,8, 0,85$ y $0,9$ y tres para los posibles porcentajes de conversión (60%, 80% y 100%).

Los resultados de las simulaciones efectuadas se presentan en la Tabla 22, donde se muestra la energía obtenida en los distintos procesos. MW FT es la energía en megavatios del proceso Fischer-Tropsch, MW H₂ es la energía obtenida como hidrógeno y MW_e es la energía eléctrica obtenida del segmento de ciclo combinado. Las siglas de las columnas corresponden a los distintos conceptos de biorefinería descritos en la Tabla 20 y 21.

Tabla 20 Matriz de conceptos de biorefinería simulados

Electricidad	Hidrógeno	Combustibles FT		
IGT-P	IGT- H ₂	IGT A1	IGT A2	IGT A3
TPS-P	TPS- H ₂	TPS A1	TPS A2	TPS A3
		IGT B1	IGT B2	IGT B3
		TPS B1	TPS B2	TPS B3
		IGT C1	IGT C2	IGT C3
		TPS C1	TPS C2	TPS C3

Tabla 21 Nomenclatura de los conceptos propuestos

IGT	Tecnología de gasificación con oxígeno y a presión de 34 bar
TPS	Tecnología de gasificación con aire y presión atmosférica
P	Producción de electricidad
H ₂	Producción de hidrógeno
A	Producción de combustibles FT con alfa = 0,9
B	Producción de combustibles FT con alfa = 0,85
C	Producción de combustibles FT con alfa = 0,8
1,2,3	Porcentaje de conversión de CO de 60%, 80% y 100% respectivamente

Tabla 22. Eficiencia energética de los distintos conceptos de biorefinería analizados.

	IGT P	TPS P	IGT H₂	TPS H₂	IGT A1	IGT A2	IGT A3
MW FT	-	-	-	-	75,746	101,412	127,078
MW H₂	-	-	137,1	110,8	-	-	-
MW_e	101,412	97,656	26,918	28,17	53,21	39,438	25,04
Eficiencia total	33%	32%	53%	45%	42%	46%	49%

	IGT B1	IGT B2	IGT 3B	IGT C1	IGT C2	IGT C3
MW FT	69,486	92,648	115,81	61,348	82,006	102,664
MW H₂	-	-	-	-	-	-
MW_e	56,34	43,82	30,674	60,722	48,828	36,934
Eficiencia total	41%	44%	47%	39%	42%	45%

	TPS A1	TPS A2	TPS A3	TPS B1	TPS B2	TPS B3
MW FT	78,25	103,916	130,208	71,364	95,152	118,94
MW H₂	-	-	-	-	-	-
MW_e	38,812	25,04	11,268	41,942	29,422	16,276
Eficiencia total	38%	42%	46%	37%	40%	44%

	TPS C1	TPS C2	TPS C3
MW FT	63,226	84,51	105,168
MW H₂	-	-	-
MW_e	45,698	34,43	22,536
Eficiencia total	35%	38%	41%

Los resultados muestran que los conceptos en donde se empleó la gasificación con oxígeno como agente gasificante (IGT) son más eficientes que aquellos conceptos en donde se empleó aire (TPS). De todos los conceptos, la producción de hidrógeno a partir de la gasificación con oxígeno (IGT H₂) fue el de mayor rendimiento energético. De las distintas rutas de producción de energía, la producción de electricidad (P) como producto primario es la que menor eficiencia presenta.

Los conceptos de producción de combustibles líquidos (FT) en general ofrecen un rendimiento energético aceptable, teniendo eficiencias desde 35% para la síntesis con un valor de alfa de 0,8 y un porcentaje de conversión de 60% de CO, hasta un 49% para la síntesis con un valor de alfa de 0,9 y un porcentaje de conversión de 100%.

Hay que destacar que las eficiencias de conversión de 100% aun no son posibles técnicamente mediante un sistema de un solo paso del gas, pero las eficiencias de los conceptos con porcentajes de conversión de 80% son muy similares y este porcentaje de conversión es factible.

5.4. **Análisis económico**

Los costes de instalación para los conceptos analizados se muestran en la Tabla 23. Estos resultados son para instalaciones de 313 MW térmicos que es la capacidad aproximada que se podría instalar en la Comunidad Valenciana empleando la biomasa disponible de acuerdo con los resultados obtenidos del Proyecto Bioder del Instituto de Ingeniería Energética [54].

El coste total de instalación de cada concepto incluye el coste de instalación de todos los equipos necesarios en la planta (ver Tabla 15) y depende del tipo de concepto de biorefinería propuesto.

Tabla 23. Costes totales de instalación de los distintos conceptos analizados (MUS\$).

	IGT P	TPS P	IGT H₂	TPS H₂	IGT A1	IGT A2	IGT A3
Inversión total	361,71	230,34	376,42	368,80	384,08	375,80	366,81

	IGT B1	IGT B2	IGT 3B	IGT C1	IGT C2	IGT C3
Inversión total	385,67	378,17	370,50	387,85	380,70	373,97

	TPS A1	TPS A2	TPS A3	TPS B1	TPS B2	TPS B3
Inversión total	351,55	344,46	335,98	352,86	346,15	339,20

	TPS C1	TPS C2	TPS C3
Inversión total	354,45	348,89	342,36

Se puede observar que los conceptos que emplean gasificación con oxígeno son significativamente más costosos que aquellos en los que se emplea aire como agente gasificante. A pesar de que en general las dimensiones de los equipos corriente abajo del gasificador con oxígeno son inferiores, el equipo para gasificar a altas presiones y con oxígeno incrementan el coste final de instalación.

Los costes de producción para los conceptos que emplean gasificación con oxígeno se muestran en la figura 42.

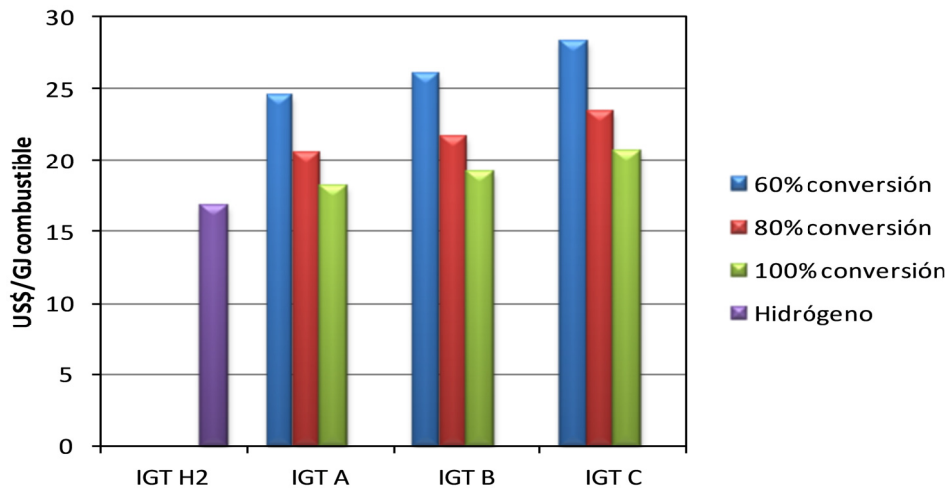


Figura 42. Costes de producción para los distintos conceptos con gasificador IGT.

Se puede observar que la producción de hidrógeno es menos costosa que la producción de combustibles FT en cualquiera de sus opciones. De las opciones de FT, las que tienen un valor de alfa de 0,9 son las que presentan costes de producción inferiores.

Los costes de producción para los conceptos que emplean gasificación con oxígeno se muestran en la figura 43.

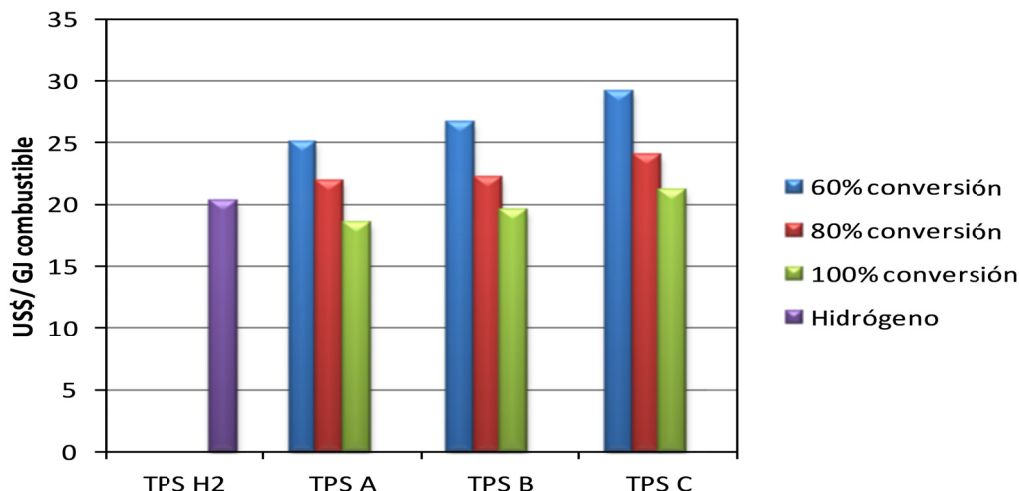


Figura 43. Costes de producción para los distintos conceptos con gasificador TPS.

Al igual que en los conceptos con gasificación con oxígeno, los menores costes de producción en el caso de los combustibles FT se dan con un valor de alfa de 0,9. La producción de hidrógeno es más económica que la producción de combustibles FT a menos que se consiga una transformación del 100% del monóxido de carbono en combustibles con valores de alfa de 0,9 y 0,85.

A pesar de que los conceptos de producción basados en la gasificación con oxígeno son más eficientes, permitiendo así obtener una mayor cantidad de energía en forma de combustible o electricidad, los costes de producción son mayores que los correspondientes a los conceptos de gasificación con aire. El trabajar a mayores presiones en el sistema de gasificación incrementa significativamente el coste de la instalación y la mayor eficiencia no compensa el coste extra.

La utilización del gas de síntesis para la producción de electricidad en una planta de ciclo combinado dio como resultado que para el concepto de producción IGT-P el coste del kilovatio producido sería de 0,098 dólares mientras que el coste para el concepto TPS-P sería de 0,075 dólares.

En las siguientes figuras 44 y 45 se puede observar la influencia que tiene el tamaño de planta sobre el coste de producción de los distintos conceptos de biorefinerías analizados.

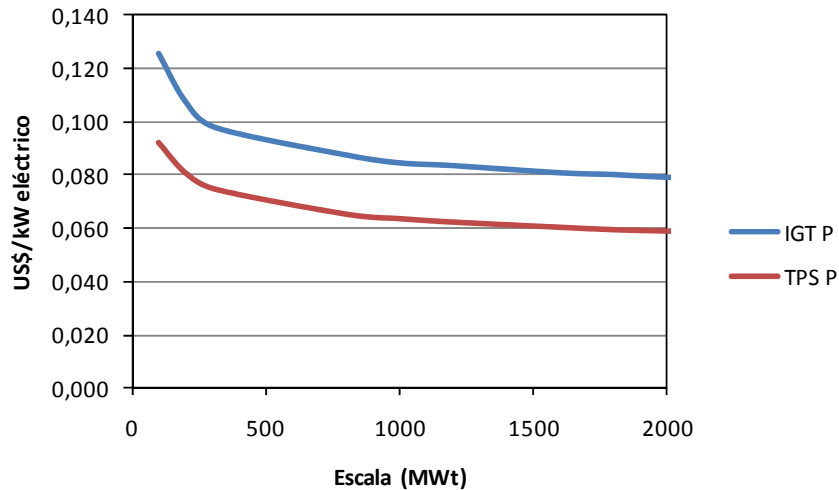


Figura 44. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción de electricidad.

El tamaño de planta tiene una gran influencia sobre el coste de producción de la electricidad. Para plantas inferiores a 500 MW térmicos los costes pueden reducirse de forma significativa al aumentar el tamaño,. Para capacidades superiores a los 1000 MW térmicos la reducción en los costes es muy baja.

El caso de la producción de hidrógeno es similar a la de la producción de electricidad, para plantas inferiores a los 500 MW la influencia del tamaño de la planta es muy alta. A partir de los 1000 MW la influencia disminuye, aunque la tendencia de reducción continúa, pero con una pendiente mucho menor.

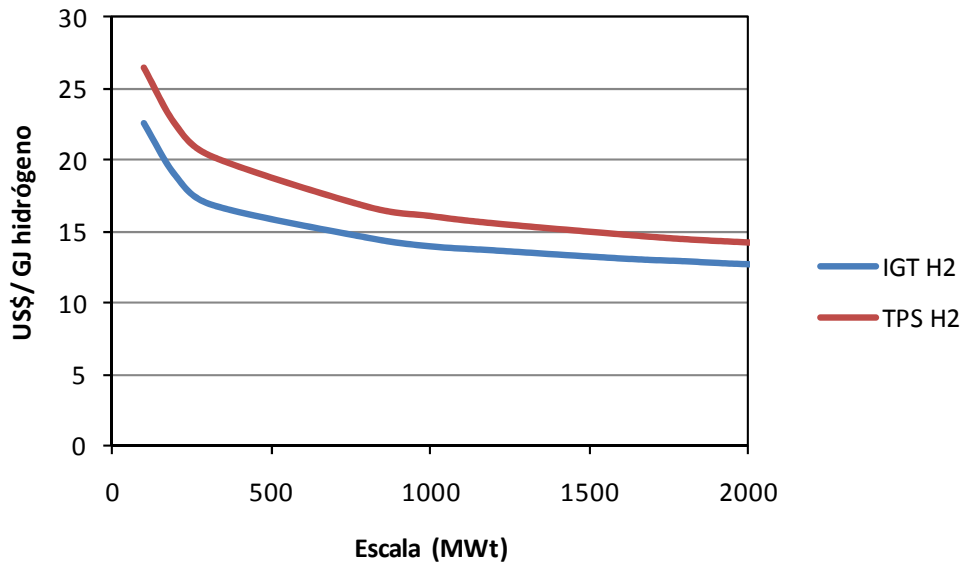


Figura 45. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción de hidrógeno.

La influencia que posee el tamaño de escala sobre los costes de producción de los conceptos para la producción de biocombustibles FT (Figura 46 y Figura 47) es similar a la de los conceptos de producción de hidrógeno y electricidad.

En las instalaciones con capacidades inferiores 500 MW térmicos se puede ver una gran influencia del tamaño de la planta con reducciones en el coste de producción de hasta \$15 dólares por GJ de FT producido.

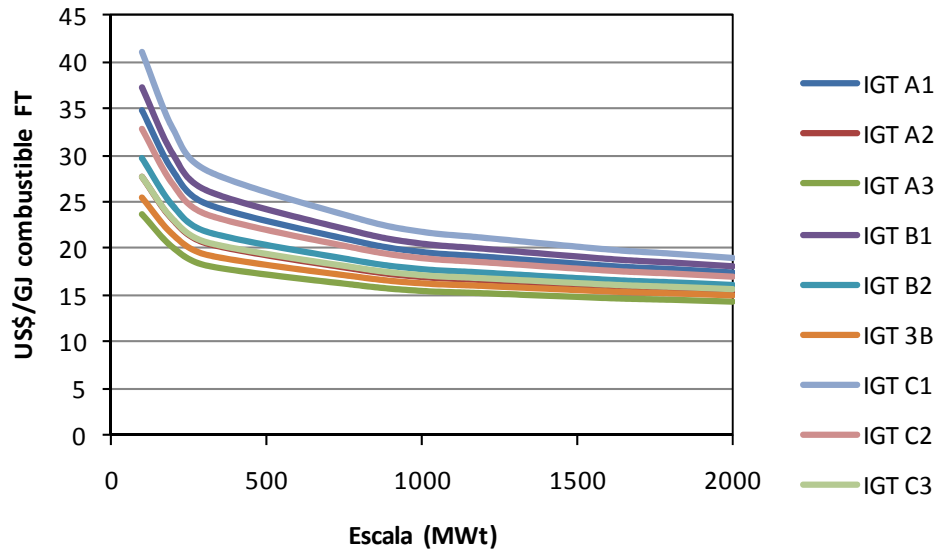


Figura 46. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción para los distintos conceptos con gasificador IGT.

Para instalaciones con capacidades superiores a los 500 MW térmicos la influencia disminuye considerablemente y a partir de los 1000 MW las diferencias son mínimas, se tendría que aumentar considerablemente el tamaño de la planta para observar un cambio significativo en el coste de producción.

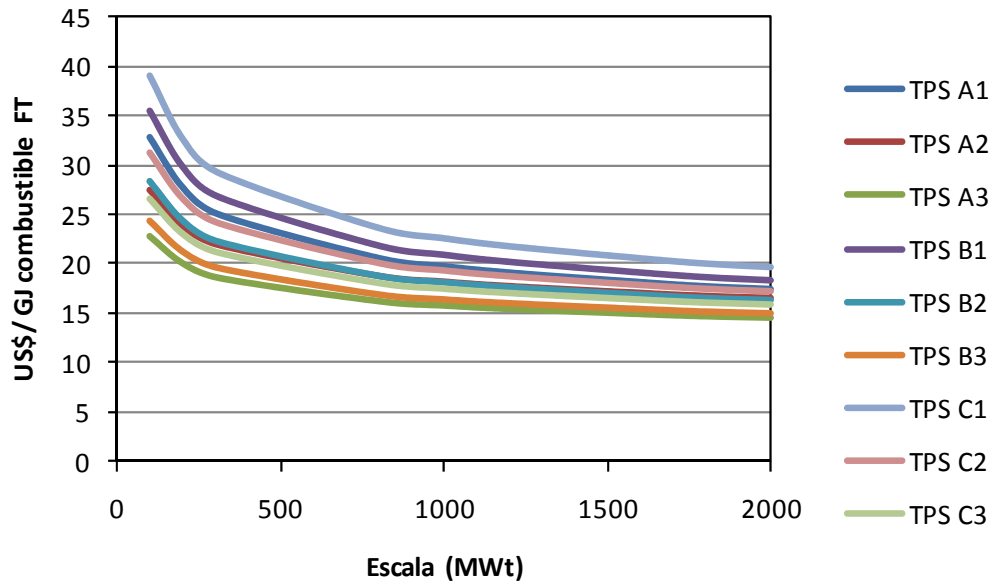


Figura 47. Influencia del tamaño de planta sobre los costes de producción a para los distintos conceptos con gasificador TPS.

Los costes de producción más bajos para un sistema de producción de combustibles líquidos es de \$15 dólares por GJ y corresponde a los conceptos con un valor de alfa igual a 0,9 y un porcentaje de conversión de 100%.

Análisis de emisiones

Las emisiones ocasionadas por el uso de combustibles fósiles que pueden sustituirse con el aprovechamiento de la biomasa se muestran en la tabla 24

Tabla 24 Reducción de las Emisiones de dióxido de carbono para los distintos conceptos analizados

ktCO ₂ /año	IGT P	TPS P	IGT H₂	TPS H₂	IGT A1	IGT A2	IGT A3
Electricidad	297	286	79	82	156	115	73
FT	0	0	0	0	160	214	269
H₂	0	0	290	234	0	0	0
Emisiones totales	297	286	369	317	316	330	342

ktCO ₂ /año	IGT B1	IGT B2	IGT 3B	IGT C1	IGT C2	IGT C3
Electricidad	165	128	90	178	143	108
FT	147	196	245	129	173	217
H₂	0	0	0	0	0	0
Emisiones totales	312	324	335	308	316	325

ktCO ₂ /año	TPS A1	TPS A2	TPS A3	TPS B1	TPS B2	TPS B3
Electricidad	113	73	33	123	86	47
FT	165	220	275	151	201	251
H₂	0	0	0	0	0	0
Emisiones totales	279	293	308	274	287	299

ktCO ₂ /año	TPS C1	TPS C2	TPS C3
Electricidad	134	101	66
FT	133	178	222
H₂	0	0	0
Emisiones totales	268	280	288

Las emisiones por generación de electricidad se obtienen empleando el factor de emisión para una planta de ciclo combinado en la Comunidad Valenciana que es de 0,367 kilogramos de CO₂ por kWh eléctrico. Para las emisiones de CO₂, tanto de combustibles FT como de hidrógeno se obtuvo considerando el factor de emisiones por el uso de la misma cantidad de energía en toneladas equivalentes de petróleo (tep) de diesel, que es de 3070 kilogramos de CO₂ por tep.

El mejor de los casos es el concepto de producción de hidrógeno empleado la gasificación con oxígeno (IGT H₂) que genera 164 MW, cuyas emisiones neutras (impacto global cero por el ciclo del carbón) por uso de biomasa sustituirían un 1,4% del total de las emisiones de origen fósil de la CV.

5.5. Conclusiones Capítulo V

Las muestras analizadas poseen un poder calorífico similar y se pueden emplear distintos tipos de residuo en el mismo proceso sin que disminuya de manera considerable el aporte energético por unidad de masa de combustible empleada.

En general las propiedades tanto físicas como químicas de la biomasa son muy similares, y el empleo combinado de los distintos tipos de biomasa podría ser una alternativa para garantizar el suministro de biomasa a una biorefinería, sin que el desempeño de esta varíe de manera significativa.

Las condiciones óptimas para la gasificación de la biomasa con aire son una RE de 0,3 y con oxígeno RE de 0,25 y considerando una relación VB de 0 ya que a pesar de que la presencia de vapor añadido en el sistema de reacción aumenta la cantidad de

hidrógeno producido, la eficiencia del proceso en el modelo propuesto se ve afectada de forma negativa.

De los distintos conceptos de biorefinería propuestos el más eficiente fue el de la producción de hidrógeno con oxígeno. En general, los conceptos con oxígeno son más eficientes que aquellos en donde el agente gasificante es el aire.

Los conceptos FT más eficientes fueron aquellos con un índice alfa de 0,9, por lo que es deseable que los catalizadores empleados tengan valores cercanos a 0,9. En cuanto al porcentaje de conversión, es deseable que el porcentaje de conversión del gas sea cercano al 100% ya que a los precios actuales de la electricidad la pérdida del gas no convertido y que posteriormente es empleado para la producción de electricidad no se compensa con la venta de electricidad que genera.

Los costes de instalación y de producción son mayores para los conceptos que emplean la gasificación con oxígeno, por lo que existe el reto tecnológico de reducir los costes de estos para aprovechar las ventajas de eficiencia que ofrecen.

Los costes obtenidos en la producción de biocombustibles líquidos FT son considerando que el combustible obtenido es un crudo sintético, por lo que es necesario un proceso de refinado que incrementaría su coste final, aunque el producto obtenido puede ser transformado en las instalaciones actuales de refinado para la obtención de combustibles. A diferencia del concepto FT el hidrógeno es obtenido con una pureza que lo hace apto para su utilización en células de combustible, pero la falta de infraestructura de distribución hace que a corto plazo sea difícil su utilización masivamente, lo que le resta la ventaja económica respecto a los otros conceptos.

Los costes de producción del crudo sintético de \$23 dólares por GJ que costaría empleando biomasa no son competitivos con los costes actuales del petróleo que es de \$12 dólares por GJ.

Para la instalación de cualquiera de los conceptos es necesario incrementar el tamaño de planta para hacer más competitivos los costes de producción, por lo que se podrían cultivar biomasa para incrementar la cantidad de materia prima disponible para una biorefinería.

Capítulo VI

6. Conclusiones

Debido al constante incremento en el precio de los hidrocarburos y las necesidades de sustituir el uso de estos por cuestiones ambientales, es necesario desarrollar sustitutos energéticos que posibiliten satisfacer las necesidades de energía de la sociedad con un menor impacto ambiental.

El uso de las fuentes alternas de energía ayuda a reducir el impacto ambiental que ha contribuido al cambio climático. Dentro de estas fuentes, la biomasa puede tener un papel importante gracias a los biocombustibles de segunda generación.

El uso de las biorefinerías para transformar la biomasa en productos energéticos puede ayudar a incrementar la participación de la biomasa en el sector del transporte e incluso en el de las materias primas mediante la producción de hidrocarburos sintéticos mediante el proceso Fisher Tropsch o produciendo hidrógeno.

De los distintos conceptos de biorefinerías revisadas durante la tesis, las biorefinerías termoquímicas gracias a la flexibilidad que muestran para aceptar residuos de distinta clase son las más indicadas para aprovechar el tipo de residuos presentes en la Comunidad Valenciana derivados de la producción agrícola y los residuos forestales principalmente.

Las biorefinerías termoquímicas se componen de dos secciones principalmente: la primera es la sección de gasificación donde se transforma la biomasa en un gas llamado gas de síntesis; la segunda sección es la del aprovechamiento del gas de síntesis y el uso final que se le quiera dar a este gas determina el tipo de proceso que debe de aplicarse para poder transformarlo adecuadamente en el producto deseado.

La metodología desarrollada durante el trabajo de tesis permitió comparar tres modelos de biorefinería propuestos para determinar cuál de estos es el que mayores beneficios ofrece. Dentro de esta metodología se crearon modelos en CHEMCAD para simular los procesos de producción de los tres productos deseados, electricidad, hidrógeno y combustibles FT.

Los modelos de gasificación se basaron en la minimización de la energía libre de Gibbs ya que permite obtener productos sin tener la necesidad de conocer todas las reacciones químicas involucradas durante los procesos.

Las diferencias mostradas en los análisis de los diferentes tipos de biomasa de la Comunidad Valenciana no impiden que puedan ser empleados en combinación en un sistema de gasificación de biomasa, esto permitiría garantizar el suministro de biomasa de una planta de gran capacidad (310 MW térmicos) lo que mejoraría la economía de escala.

Las condiciones óptimas para la gasificación de la mezcla de biomasa propuesta son con una RE de 0,3 para la gasificación con aire y RE de 0,25 para gasificación con oxígeno. A pesar de que los modelos que emplean gasificación con oxígeno son energéticamente más eficientes y el tamaño de las instalaciones es menor que aquellas que emplean aire, el coste de instalación de estos últimos da una ventaja frente a los modelos de oxígeno, por lo que se debe investigar más en la reducción de los costes de los equipos para aprovechar las eficiencias energéticas que presentan.

A pesar de que actualmente los costes de producción de combustibles a partir de la biomasa no son competitivos con los hidrocarburos de origen fósil, en este trabajo se puede observar la factibilidad técnica de dichos procesos y se muestra que empleando la biomasa residual de la Comunidad Valenciana de actividades agrícolas y forestales de forma conjunta en una biorefinería termoquímica sumado a programas de fomento hacia los cultivos energéticos que no compitan con los cultivos alimenticios, puede instalarse una planta de mayor tamaño -a la actualmente instalable- que incremente la competitividad de esta tecnología en el mercado energético y aumente la participación de las energías renovables en el sector de la energía en España de una forma sustentable.

Los recientes conflictos en algunos de los principales países productores de hidrocarburos y la demanda de combustibles de las potencias económicas emergentes (China, India, Brasil) prevén un incremento del precio de los hidrocarburos, emplear los recursos energéticos renovables con los que se cuenta es indispensable para alcanzar el desarrollo sustentable de la sociedad disminuyendo la dependencia energética externa que actualmente se tiene.

Futuras líneas de investigación

Incrementar la cartera de productos obtenidos en las biorefinerías propuestas.

Determinar el tamaño de planta necesario para garantizar la flexibilidad de productos en las instalaciones a costes competitivos

Analizar la integración de otros conceptos de biorefinerías integrados a los conceptos propuestos en este trabajo (Biorefinerías de dos plataformas)

7. Bibliografía General

- [1] Bent Sorensen, *Renewable Energy; Its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects*, Elsevier Academic Press, Third, (2004).
- [2] International Energy Agency, <http://www.iea.org/index.asp>, 2010
- [3] National Renewable Energy Laboratory, *Conceptual Biorefinery*, <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> (2008).
- [4] Van Ree, R and Annevelink, B, *Status Report Biorefinery 2007*, Biorefinery.nl, 847, ISBN 978-90-8585-139-4 (2007).
- [5] Birgit Kamm, Patrick R.Gruber, and Michael Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH, 1, ISBN 9783527310272 (2006).
- [6] Zwart, R. W. R, *Biorefinery, The worldwide status at the beginning of 2006*, www.biorefinery.nl, 0603, (2006).
- [7] Fernando, Sandun, Adhikari, Sushil, Chandrapal, Chauda, and Murali, Naveen, *Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction*, Energy & Fuels, 20, 4, 1-7-2006
- [8] Hamelinck, Carlo N. and Faaij, André P. C., *Outlook for advanced biofuels*, *Energy Policy*, 34, 17, 2006.
- [9] Chris Higman and Maarten van der Burgt, *Gasification*, Gulf Professional Publishing, 2, ISBN 0-7506-7707-4 (2007).
- [10] Chmielniak, Tomasz and Sciazko, Marek, *Co-gasification of biomass and coal for methanol synthesis*, *Applied Energy*, 74, 3-4, 2003
- [11] *Gasification, Redefining Clean Energy*, Gasification Technologies Council, www.gasification.org (2008).
- [12] Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., and Subramanian, P., *A review on gasification of biomass*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1, 2009
- [13] Warnecke, Ragnar, *Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier*, *Biomass and Bioenergy*, 18, 6, 1-6-2000
- [14] McKendry Peter, *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, *Bioresource Technology*, 83, 1, 2002
- [15] van Dyk, J, Keyser, M., and Coertzen, M., *Sasol's Unique Position in Syngas Production from South African Coal Sources Using Sasol-Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Gasifiers*, Sasol, proceedings of the 2004 Gasification Technologies Conference, Washington, D.C. (U.S.A.), October 3-6 (2004).
- [16] Cummer Keith R. and Brown Robert C., *Ancillary equipment for biomass gasification*, *Biomass and Bioenergy*, 23, 2, 2002
- [17] Hasler, P. and Nussbaumer, Th, *Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification*, *Biomass and Bioenergy*, 16, 6, 1999
- [18] Stevens D.J., *Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems*, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-29952, (2001).

- [19] Leibold, Hans, Hornung, Andreas, and Seifert, Helmut, *HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis*, Powder Technology, 180, 1-2, 14-1-2008
- [20] Hochgesand, G., *Rectisol and Purisol*, Industrial & Engineering Chemistry, 62, 7, 1-7-1970
- [21] John W.Sweny, *Synthetic fuel gas purification by the Selexol process*, American Chemical Society, (1976).
- [22] UOP LLC, *Gas processing. Selexol process*, www.uop.com, (2002).
- [23] Kohl, Arthur L and Nielsen, Richard, *Gas Purification*, Elsevier Gulf, Quinta Edición, ISBN 0-88415-220-0, (1997).
- [24] UOP LLC, Polybed, *PSA systems for gas extraction and purification*, www.uop.com, (2002).
- [25] UOP LLC, Polysep *membrane systems for gas extraction and purification*, www.uop.com, (2002).
- [26] Takeshita, Takayuki and Yamaji, Kenji, *Important roles of Fischer-Tropsch syngas in the global energy future*, Energy Policy, 36, 8, 2008
- [27] Sie, S. T. and Krishna, R., *Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactors*, Applied Catalysis A: General, 186, 1-2, 4-10-1999
- [28] Steynberg, André P. and Nel, Herman G., *Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology*, Fuel, 83, 6, 2004
- [29] Boerrigter H. and Rauch R., *Review of applications of gases from biomass gasification*, ECN-RX--06-066, (2006).
- [30] Islas, Jorge, Manzini, Fabio, and Masera, Omar, *A prospective study of bioenergy use in Mexico*, Energy, 32, 12, 2007
- [31] Ni, Meng, Leung, Dennis Y. C., Leung, Michael K. H., and Sumathy, K., *An overview of hydrogen production from biomass*, Fuel Processing Technology, 87, 5, 2006
- [32] Hamelinck, Carlo N. and Faaij, André P. C., *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass*, Journal of Power Sources, 111, 1, 18-9-2002
- [33] Chemstations, Inc., CHEMCAD 6, <http://www.chemstations.com>, 2010
- [34] Instituto de Ingeniería Energética, *Laboratorio de Biomasa*, Universidad Politécnica de Valencia.
- [35] Li, X., Grace, J. R., Watkinson, A. P., Lim, C. J., and Ergdenler, A., *Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier*, Fuel, 80, 2, 2001
- [36] Sharma, Avdhesh Kr, *Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier*, Energy Conversion and Management, 49, 4, 2008
- [37] Jarunthammachote, S. and Dutta, A., *Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier*, Energy, 32, 9, 2007
- [38] Zainal, Z. A., Ali, R., Lean, C. H., and Seetharamu, K. N., *Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials*, Energy Conversion and Management, 42, 12, 2001
- [39] Ruggiero, M. and Manfrida, G., *An equilibrium model for biomass gasification processes*, Renewable Energy, 16, 1-4, 2001

- [40] Altafani, Carlos R., Wander, Paulo R., and Barreto, Ronaldo M., *Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model*, Energy Conversion and Management, 44, 17, 2003
- [41] Melgar, Andrés, Pérez, Juan F., Laget, Hannes, and Horillo, Alfonso, *Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process*, Energy Conversion and Management, 48, 1, 2007
- [42] Pellegrini, Luiz Felipe and de Oliveira, Jr, *Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification*, Energy, 32, 4, 2007
- [43] De Kam, Matthew J., Vance Morey, R., and Tiffany, Douglas G., *Biomass Integrated Gasification Combined Cycle for heat and power at ethanol plants*, Energy Conversion and Management, 50, 7, 2009
- [44] Ersoz, A., Ozdogan, S., Caglayan, E., and Olgun, H., *Simulation of Biomass and/or Coal Gasification Systems Integrated With Fuel Cells*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3, 4, 2006
- [45] Nikoo, Mehrdokht B. and Mahinpey, Nader, *Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS*, Biomass and Bioenergy, 32, 12, 2008
- [46] Shen, Laihong, Gao, Yang, and Xiao, Jun, *Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds*, Biomass and Bioenergy, 32, 2, 2008
- [47] *Phyllis, database for biomass and waste*, Energy research Centre of the Netherlands, <http://www.ecn.nl/phyllis/>, 2009
- [48] Turn, S., Kinoshita, C., Zhang, Z., Ishimura, D., and Zhou, J., *An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification*, International Journal of Hydrogen Energy, 23, 8, 1998
- [49] Emun, F., Gadalla, M., Majozi, T., and Boer, D., *Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization*, Computers & Chemical Engineering, 34, 3, 5-3-2010
- [50] Tijmensen, Michiel J. A., Faaij, Andrq P. C., Hamelinck, Carlo N., and van Hardeveld, Martijn R. M., *Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 23, 2, 2002
- [51] Yates, Ian C. and Satterfield, Charles N., *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*, Energy & Fuels, 5, 1, 1-1-1991
- [52] Visconti, Carlo Giorgio, Tronconi, Enrico, Lietti, Luca, Zennaro, Roberto, and Forzatti, Pio, *Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts*, Chemical Engineering Science, 62, 18-20, 2009
- [53] Espinoza, R. L., Steynberg, A. P., Jager, B., and Vosloo, A. C., *Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective*, Applied Catalysis A: General, 186, 1-2, 4-10-1999
- [54] Instituto de Ingeniería Energética and Universidad Politécnica de Valencia, BIODER - Segmentación de la demanda y estudio del potencial de la biomasa como recurso energético distribuido renovable para aplicaciones térmicas, cogeneración y biocombustibles, (2009).
- [55] Breag G.R. and Chitteden A.E., *Producer gas: Its potential and application in developing countries*, Biomass, 2, 1, 1982

- [56] Gasification World Database 2007: Current Industry Status, U.S Department Energy, National Energy Technology Laboratory, (2007).
- [57] Gissy J., Knight R.A., Onischak M., Carty R.H., and Babu S.P., Technology development and commercialization of the RENUGAS process, Institute of Gas Technology, (1992).
- [58] Lau, Francis S., The hawaiian project, *Biomass and Bioenergy*, 15, 3, 1998
- [59] Juha Palonen, Timo Anttikoski, and Timo Eriksson, The Foster Wheeler Gasification Technology for Biofuels: Refuse-Derived Fuel (RDF) Power Generation, (2006).
- [60] CHOREN, The Key Element in the Technology: the Carbo-V Process, http://www.choren.com/en/biomass_to_energy/carbo-v_technology/, 2010
- [61] Rudloff, M., The case of the Choren Carbo V gasifier, 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels , (2005).
- [62] Renzenbrink, W., Wischnewski, R., Engelhard, J., Mittelstädt, A., and Rheinbraun, A. G., High Temperature Winkler (HTW) Coal Gasification, 1998 Conference: Operating Experience, Progress Reports, (1998).
- [63] Paisley, M. A., Overend, R. P., and Farris, M. C., Preliminary operating results from Battelle/FERCO gasification demonstration plant in Burlington, Vermont, USA, *James & James*, 2, 1494-1497, (2001).
- [64] Farris, M., Paisley, M. A., Irving, J., and Overend, R. P., The biomass gasification process by BATTELLE/FERCO: Design, engineering, construction and startup, (1998).
- [65] Gassner, Martin and Marqchal, Francois, Thermodynamic comparison of the FICFB and Viking gasification concepts, *Energy*, 34, 10, 2009
- [66] Hofbauer, H., Rauch, R., Loeffler, G., Kaiser, S, Fercher, E., and Tremmel, H, Six years experience with the FICFB-gasification process, (2002).
- [67] Wei, Ligang, Xu, Shaoping, Zhang, Li, Liu, Changhou, Zhu, Hui, and Liu, Shuqin, Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1, 2007
- [68] Hu, Guan, Xu, Shaoping, Li, Shiguang, Xiao, Changrui, and Liu, Shuqin, Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts, *Fuel Processing Technology*, 87, 5, 2006
- [69] Lv, Pengmei, Yuan, Zhenhong, Ma, Longlong, Wu, Chuangzhi, Chen, Yong, and Zhu, Jingxu, Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier, *Renewable Energy*, 32, 13, 2007
- [70] Yang, Weihong, Ponzio, Anna, Lucas, Carlos, and Blasiak, Wlodzimierz, Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air, *Fuel Processing Technology*, 87, 3, 2006
- [71] Midilli, Adnan, Dogru, Murat, Akay, Galip, and Howarth, Colin R., Hydrogen production from sewage sludge via a fixed bed gasifier product gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 10, 2002
- [72] Hanaoka, Toshiaki, Inoue, Seiichi, Uno, Seiji, Ogi, Tomoko, and Minowa, Tomoaki, Effect of woody biomass components on air-steam gasification, *Biomass and Bioenergy*, 28, 1, 2005
- [73] Di Blasi, Colomba, Signorelli, Gabriella, and Portoricco, Giuseppe, Countercurrent Fixed-Bed Gasification of Biomass at Laboratory Scale, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 7, 29-5-1999

- [74] Tinaut, Francisco V., Melgar, Andrés, Pérez, Juan F., and Horrillo, Alfonso, Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study, *Fuel Processing Technology*, 89, 11, 2008
- [75] Rapagna, Sergio and Latif, Ajmal, Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: the influence of temperature and particle size on product yield and distribution, *Biomass and Bioenergy*, 12, 4, 1997
- [76] Lv, P. M., Xiong, Z. H., Chang, J., Wu, C. Z., Chen, Y., and Zhu, J. X., An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed, *Bioresource Technology*, 95, 1, 2004
- [77] Li, X. T., Grace, J. R., Lim, C. J., Watkinson, A. P., Chen, H. P., and Kim, J. R., Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 26, 2, 2004
- [78] Gil, Javier, Corella, José, Aznar, María P., and Caballero, Miguel A., Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution, *Biomass and Bioenergy*, 17, 5, 1999
- [79] Murakami, Takahiro, Xu, Guangwen, Suda, Toshiyuki, Matsuzawa, Yoshiaki, Tani, Hidehisa, and Fujimori, Toshiro, Some process fundamentals of biomass gasification in dual fluidized bed, *Fuel*, 86, 1-2, 2007
- [80] Rapagna, S., Jand, N., and Foscolo, P. U., Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 7, 1998
- [81] Asadullah, Mohammad, Ito, Shin ichi, Kunimori, Kimio, Yamada, Muneyoshi, and Tomishige, Keiichi, Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor, *Journal of Catalysis*, 208, 2, 10-6-2002
- [82] Lv, Pengmei, Yuan, Zhenhong, Wu, Chuangzhi, Ma, Longlong, Chen, Yong, and Tsubaki, Noritatsu, Bio-syngas production from biomass catalytic gasification, *Energy Conversion and Management*, 48, 4, 2007
- [83] Cao, Yan, Wang, Yang, Riley, John T., and Pan, Wei Ping, A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas, *Fuel Processing Technology*, 87, 4, 2006
- [84] Bridgwater A.V., The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*, 74, 5, 1995
- [85] Bridgwater, A. V., Toft, A. J., and Brammer, J. G., A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 3, 2002
- [86] Sadhukhan, Jhuma, Ng, Kok Siew, Shah, Nilay, and Simons, Howard J., Heat Integration Strategy for Economic Production of Combined Heat and Power from Biomass Waste, *Energy & Fuels*, 23, 10, 15-9-2009
- [87] de Jong, Wiebren, _nal, Ímer, Andries, Jans, Hein, Klaus R. G., and Spliethoff, Hartmut, Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning, *Biomass and Bioenergy*, 25, 1, 2003
- [88] Brouwers, J. J. H., Particle collection efficiency of the rotational particle separator, *Powder Technology*, 92, 2, 15-7-1997
- [89] Brouwers, J. J. H., Particle collection efficiency of the rotational particle separator, *Powder Technology*, 92, 2, 15-7-1997

- [90] Leppälahti, Jukka and Koljonen, Tiina, Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review, *Fuel Processing Technology*, 43, 1, 1995
- [91] Darvell, L. I., Heiskanen, K., Jones, J. M., Ross, A. B., Simell, P., and Williams, A., An investigation of alumina-supported catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia in biomass gasification, *Catalysis Today*, 81, 4, 1-7-2003
- [92] Bergman P.C.A. and van Passen S.V.B., The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas, *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Expert Meeting, 2002
- [93] Ma, L., Verelst, H., and Baron, G. V., Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter, *Catalysis Today*, 105, 3-4, 15-8-2005
- [94] Boerrigter, H., Bolhár-Nordenkamp, M., Deurwaarder, E. P., Erikson, T., Könemann, J. W., Rauch, R., Paasen, S. V. B. van, and Palonen, J., OLGA Optimum - Improving the economics of integrated biomass gasification plants by extension of the functionalities of the OLGA tar washer, ECN, ECN-E--06-048, (2006).
- [95] Simell, Pekka A., Hepola, Jouko O., and Krause, A. Outi, Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts, *Fuel*, 76, 12, 1997
- [96] Pfeifer, Christoph and Hofbauer, Hermann, Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier, *Powder Technology*, 180, 1-2, 14-1-2008
- [97] Caballero, Miguel A., Corella, Jose, Aznar, Maria Pilar, and Gil, Javier, Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel-Based Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 5, 13-4-2000
- [98] Narvaez, Ian, Corella, Jose, and Orio, Alberto, Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 2, 3-2-1997
- [99] Aznar, Maria P., Corella, Jose, Delgado, Jesus, and Lahoz, Joaquin, Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 1, 1-1-1993
- [100] Perez, P., Aznar, P. M., Caballero, M. A., Gil, J., Martin, J. A., and Corella, J., Hot Gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam/Oxygen Mixtures, *Energy & Fuels*, 11, 6, 19-11-1997
- [101] Zwart, R. W. R., Gas cleaning downstream biomass gasification – status report 2009, ECN, ECN-E--08-078, (2009).
- [102] Allam, Rodney J., Chiang, Robert, Hufton, Jeffrey R., Middleton, Peter, Weist, Edward L., and White, Vince, Development of the Sorption Enhanced Water Gas Shift Process, Elsevier Science, 227-256, (2005).
- [103] Stranges, Anthony N., A history of the Fischer-Tropsch synthesis in Germany 1926-45, Elsevier, Volume 163, 1-27, (2007).
- [104] Schulz, Hans, Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 186, 1-2, 4-10-1999

- [105] Davis, Burtron H., Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, 71, 3-4, 15-1-2002
- [106] Tavakoli, Akram, Sohrabi, Morteza, and Kargari, Ali, Application of Anderson-Schulz-Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 136, 2-3, 1-3-2008
- [107] Dry, Mark E., The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catalysis Today*, 71, 3-4, 15-1-2002
- [108] Steynberg, A. P., Espinoza, R. L., Jager, B., and Vosloo, A. C., High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice, *Applied Catalysis A: General*, 186, 1-2, 4-10-1999
- [109] Duvenhage, Dawid J. and Shingles, Terry, Synthol reactor technology development, *Catalysis Today*, 71, 3-4, 15-1-2002
- [110] Jun, Ki Won, Roh, Hyun Seog, Kim, Kyong Su, Ryu, Jae Seong, and Lee, Kyu Wan, Catalytic investigation for Fischer-Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas, *Applied Catalysis A: General*, 259, 2, 15-3-2004
- [111] Riedel, Thomas, Claeys, Michael, Schulz, Hans, Schaub, Georg, Nam, Sang Sung, Jun, Ki Won, Choi, Myoung Jae, Kishan, Gurram, and Lee, Kyu Wan, Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 186, 1-2, 4-10-1999
- [112] Spath, P. L and Dayton, D. C., Preliminary Screening - Technocal and economic assessment of synthesis gas to fuel and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929, (2003).
- [113] hl, Krister and Neergaard, Magnus, IGCC power plant for biomass utilisation, Värnamo, Sweden, *Biomass and Bioenergy*, 15, 3, 1998
- [114] Perez-Fortes, M., Bojarski, A. D., Velo, E., Nougues, J. M., and Puigjaner, L., Conceptual model and evaluation of generated power and emissions in an IGCC plant, *Energy*, 34, 10, 2009
- [115] Baratieri, M., Baggio, P., Bosio, B., Grigante, M., and Longo, G. A., The use of biomass syngas in IC engines and CCGT plants: A comparative analysis, *Applied Thermal Engineering*, 29, 16, 2009
- [116] Rhodes, James S. and Keith, David W., Engineering economic analysis of biomass IGCC with carbon capture and storage, *Biomass and Bioenergy*, 29, 6, 2005
- [117] Biomass for Power Generation and CHP, International Energy Agency, (2007).
- [118] Christou, Costas, Hadjipaschalis, Ioannis, and Poullikkas, Andreas, Assessment of integrated gasification combined cycle technology competitiveness, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 9, 2008
- [119] Zhang, Ruiqin, Cummer, Keith, Suby, Andy, and Brown, Robert C., Biomass-derived hydrogen from an air-blown gasifier, *Fuel Processing Technology*, 86, 8, 15-5-2005
- [120] Lv, Pengmei, Chang, Jie, Xiong, Zuhong, Huang, Haitao, Wu, Chuangzhi, Chen, Yong, and Zhu, Jingxu, Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas, *Energy & Fuels*, 17, 3, 8-4-2003
- [121] Hanaoka, Toshiaki, Yoshida, Takahiro, Fujimoto, Shinji, Kamei, Kenji, Harada, Michiaki, Suzuki, Yoshizo, Hatano, Hiroyuki, Yokoyama, Shin ya, and Minowa,

- Tomoaki, Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO₂ sorbent, *Biomass and Bioenergy*, 28, 1, 2005
- [122] Bowen D.A., Zabransky F.L.R, Remick R., Slimane R., and Doong S., *Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Gasification of Biomass*, National Renewable Energy Laboratory, (2003).

Anexos

Anexo 1 Gasificación de la biomasa

El primer combustible empleado por el ser humano fue la madera y este combustible aún es utilizado por millones de personas para cocinar sus alimentos y calentar sus hogares. Pero no solo se emplea como combustible, también es utilizado como material de construcción, materia prima para la producción de carbón y en procesos industriales como la reducción de minerales.

El gas más importante empleado en el primer siglo del desarrollo industrial fue el gas doméstico. Este gas era producido mediante dos procesos: la pirólisis, en donde se operaba un horno de forma discontinua y se producía coque y un gas con un poder calorífico relativamente alto ($20 - 23 \text{ MJ/m}^3$) y el proceso de agua-gas, en donde el coque es convertido en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono mediante otro método discontinuo (aproximadamente 12 MJ/m^3).

La primera aplicación de este gas era la iluminación, seguido por la calefacción y después como materia prima en la industria química y más reciente para la producción de electricidad. Inicialmente la producción de gas doméstico mediante la gasificación era cara, así que la gente solo lo empleaba para iluminación y cocinar. Cerca del año 1900 los focos eléctricos remplazaron al gas como fuente de luz. Solo hasta el aumento de la prosperidad en el siglo veinte, el gas volvió a ganarse un nicho de mercado en la calefacción de espacios. El uso de carbón y gas doméstico a partir del carbón para calefacción, finalizó con la llegada del gas natural a bajo coste.

Al final de la década de 1920, los únicos gases que podían ser producidos de forma continua eran el gas de altos hornos y el gas producido. El gas producido era obtenido por la oxidación parcial del coque con aire húmedo. Sin embargo el bajo poder calorífico de estos gases hacia que sólo se pudieran utilizar en sitios cercanos a sus fuentes de producción a costes razonables.

El éxito de la producción de gases mediante la oxidación parcial no se puede atribuir sólo al hecho de que el gas es más fácil de manejar que un combustible sólido. También existen razones químicas que se ilustran en las siguientes reacciones:



Estas reacciones requieren el 28% del poder calorífico del carbón para convertir el carbón sólido en monóxido de carbono, por lo que un 72% del contenido energético se conserva en el gas. En la práctica el gas está conformado no sólo por monóxido de carbono, sino también por hidrógeno y el porcentaje de energía del combustible inicial presente en el gas generalmente va del 75 al 88%.

La reacción de intercambio agua-gas contribuyó a que se pudiese variar la concentración de hidrógeno presente en el gas haciendo que el proceso de gasificación llamara la atención de la industria química.



Convirtiendo parte del monóxido de carbono en hidrógeno siguiendo la reacción de intercambio:



se puede manipular la relación CO/H₂ aumentando la cantidad de hidrógeno para producir un gas de síntesis que sea viable en la síntesis de combustibles Fischer-Tropsch, metanol u otro proceso. También es posible la producción de hidrógeno para la producción de metano o amoniaco.

Cuando Carl von Linde comercializó la separación criogénica del aire por los años 1920 la gasificación empleando oxígeno se volvió disponible. En esta época se desarrollaron algunos de los procesos importantes en que se basan los gasificadores de hoy: el proceso de lecho fluido de Winkler (1926) era operado empleando aire como gasificante, algunos de estos gasificadores se cambiaron tiempo después para ser operados con oxígeno y producir gas de síntesis libre de nitrógeno. El proceso Lurgi de gasificación presurizada con lecho móvil fue desarrollado para producir gas doméstico en Alemania. En 1936 inició sus operaciones la primera planta empleando esta tecnología. En 1942 Heinrich Koppers desarrolló en Alemania el proceso Koppers-Totzek (K-T) de flujo suspendido. A inicios de 1970 existían unas 20 plantas K-T construidas en todo el mundo. Todas utilizaban oxígeno como agente gasificante por lo que producían gas de síntesis libre de nitrógeno.

Después del surgimiento de estos procesos no hubo un progreso significativo en la gasificación de sólidos durante aproximadamente los siguientes 40 años. A pesar de la capacidad de estas nuevas tecnologías, su uso se expandió y jugaron un papel en épocas de guerra en el programa Alemán de combustibles sintéticos y en general en el desarrollo de la industria del amoniaco en todo el mundo. Durante la primera guerra mundial pero sobre todo durante la segunda el desabasto de petróleo en Europa llevo a la reintroducción de la gasificación. Para 1945 el gas producido era usado para alimentar camiones, autobuses y maquinaria agrícola e industrial. Se estima que había cerca de 9 000 000 de vehículos propulsados por el gas en todo el mundo [53].

En esta época se fundó la compañía South African Coal, Oil and Gas Corporation, que hoy en día es conocida como Sasol. Esta compañía utiliza el proceso de gasificación junto con el de Fischer-Tropsch como bases para su complejo de combustibles sintéticos y una extensa industria petroquímica. Con las ampliaciones realizadas a finales de 1970, Sasol se convirtió en el complejo de gasificación más grande del mundo.

A pesar de que el papel que tenía la gasificación como fuente de gas de síntesis disminuyó considerablemente con el descubrimiento de grandes yacimientos de gas natural en los años 50 del siglo pasado, la demanda de amoniaco para fertilizantes tuvo un fuerte crecimiento. El proceso de reformado de gas natural sustituyó al proceso de gasificación en la producción de gas de síntesis para abastecer la demanda de la industria del amoniaco principalmente.

El reformado con vapor no se considera parte del proceso de gasificación. La reacción de reformado es similar a la reacción agua-gas.



El calor para esta reacción endotérmica se obtiene por la combustión de una parte adicional del gas natural:



A diferencia del proceso de gasificación, estas reacciones se efectúan en espacios físicamente separados por el tubo reformador.

Una parte importante en la historia del amoniaco fue el desarrollo de un reformador secundario en donde el metano sin transformarse se convierte en gas de síntesis por la oxidación parcial sobre un catalizador.



El uso de aire como agente oxidante introdujo el nitrógeno necesario para la síntesis de amoniaco. Varias plantas de este tipo se construyeron utilizando oxígeno puro como oxidante. Estas tecnologías usualmente son nombradas como reformado autotérmico u oxidación parcial catalítica.

En los años 1950 otras dos compañías desarrollaron sus procesos de gasificación de petróleo, Texaco (posteriormente GE) y Shell. Aunque con un uso mucho menor que el reformado con vapor para la producción de amoniaco, estas compañías fueron capaces de satisfacer la demanda en lugares donde los suministros de gas natural o naftas eran reducidos.

A principios de los años 1970, con la primera crisis del petróleo y la percepción de una potencial reducción de gas natural se revivió el interés en la gasificación del carbón como un proceso importante para la producción de combustibles líquidos y gaseosos. Se realizaron inversiones considerables para el desarrollo de nuevas tecnologías. Gran parte de este esfuerzo se realizó en la hidrogenación del carbón para la licuefacción directa y para lo que se llamo hidro-gasificación. Este último tiene como objetivo hidrogenar el carbón para producir metano como un sustituto del gas natural (SNG por sus siglas en inglés). Aunque muchos procesos alcanzaron la etapa de planta piloto, la termodinámica de los procesos dictaba la operación a altas presiones, lo que contribuyó al poco éxito comercial del proceso de hidro-gasificación. De hecho, la única planta de SNG construida en esos años estaba basada en el proceso de gasificación en lecho móvil con oxígeno que producía gas de síntesis y para la etapa posterior de metanación.

El clima de inversiones en tecnologías de combustibles llevó a un mayor desarrollo de los procesos antiguos. Lurgi desarrolló una versión de su proceso empleando la escorificación en asociación de la compañía British Gas (BGL). Koppers y Shell produjeron una versión presurizada del gasificador Koppers-Totzek. Rheinbraun desarrolló el proceso de lecho fluidizado High Temperature Winkler (HTW) y Texaco extendió su gasificación de petróleo hasta aceptar un suministro de carbón en suspensión.

Sin embargo en 1980 se vio un nuevo auge de petróleo que redujo el interés en la gasificación y licuefacción del carbón; como resultado, la mayoría de los desarrollos tuvieron que esperar antes de poder pasar a la etapa de plantas piloto.

1.1 Gasificación Hoy

La creciente demanda de energía hace pensar que la tecnología de gasificación volverá a tener un papel importante en la industria energética y química. El aumento del precio de la energía está sufriendo un constante incremento en el año 2003 los precios del petróleo estaban en el rango entre 20 y 30 dólares por barril de petróleo, desde 2005 este rango se incremento a 55-70 dólares por barril. Algo similar ocurre con el gas natural –principal fuente de gas de síntesis-, durante más de veinte años de 1983 al 2003 el precio comercial en EEUU se mantuvo relativamente estable entre 5 y 6 dólares por MMBtu; a partir del 2005 el coste se incrementó a 10 dólares por MMBtu [9] y aunque actualmente se encuentra a costes menores existe una gran volatilidad del precio del gas. La percepción es que esta tendencia es ocasionada por la rápida industrialización e incremento en la demanda de energía de países como China e

India, provocando un renovado interés en el carbón como una fuente de energía alternativa, particularmente por su gran disponibilidad.

El proceso de gasificación provee un medio para generar un amplio rango de productos, energía, químicos, SNG y combustibles para el transporte.

La generación de electricidad ha emergido como un gran mercado para estas tecnologías, ya que la gasificación es vista como una forma de mejorar la aceptación ambiental del uso del carbón, al igual que un medio para incrementar la eficiencia total de la conversión de la energía química del carbón en electricidad.

1.2 Producción de gas de síntesis

Al año 2007 existe una capacidad mundial en gasificación de 56.238 MW térmicos de gas de síntesis como resultado de la operación de 144 plantas con un total de 427 gasificadores. Esto incluye las plantas que se espera estén operativas a finales del 2010. Basados en las plantas actualmente en operación la región que domina la gasificación es Asia/Australia seguida de África/Oriente Medio. La región Europea es la tercera región más grande seguida por Norte América. Centro/Sur América tiene una capacidad muy limitada actualmente. La distribución de la capacidad de producción de gas de síntesis se muestra en la Figura 48.

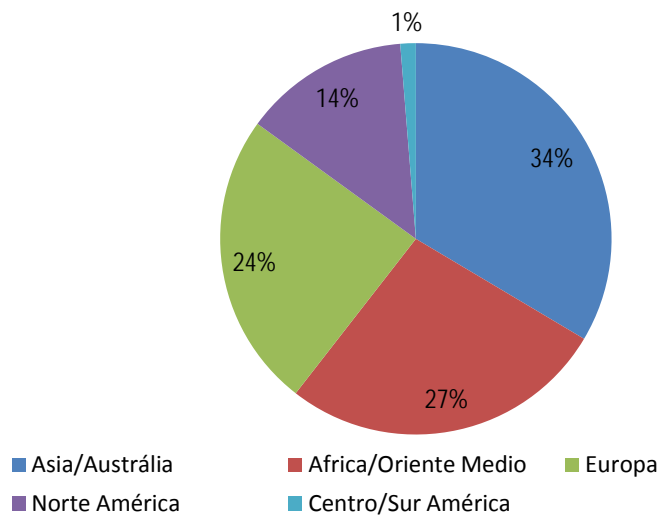


Figura 48. Distribución de producción de gas de síntesis.

Asia/Australia

La región de Asia/Australia tiene una producción de 18.864 MW térmicos como gas de síntesis. Los países con capacidad de producción son:

- Australia - una planta de gas natural que produce químicos.
- China - 44 plantas en operación transformando carbón y residuos de petróleo en una variedad de productos químicos, fertilizantes y combustibles gaseosos. De estas plantas 22 utilizan gasificadores GE Energy, 18 usan gasificadores Shell, 3 plantas Sasol Lurgi y otras usan GTI. También 30 plantas gasifican carbón, 13 combustibles líquidos y uno gas natural.
- India – 5 plantas a base de petróleo que producen químicos y fertilizantes y una planta de lignito/coque que produce electricidad.
- Japón – 5 plantas alimentadas con petróleo, coque y carbón para producir químicos. Dos plantas para producir energía una de petróleo y otra de carbón. Nippon Petroleum Refining Company construyó la primera planta para producir

energía en 2003 en su refinería de Negishi. Utilizando carbón y un gasificador diseñado por Mitsubishi la planta de ciclo combinado con gasificación integrada (IGCC por sus siglas en inglés) está también en operación.

- Malasia – Una planta de gas natural que produce líquidos F-T. Esta planta es un precursor a la planta de Qatar que utilizará gas natural y producirá líquidos F-T destilados.
- Singapur – dos plantas empleando residuos de petróleo para producir químicos y energía.
- Corea del sur – tres plantas de nafta y residuos de petróleo que producen químicos y fertilizantes.
- Taiwán – Dos plantas de residuos de petróleo y nafta que producen químicos.

África/Oriente Medio

Esta región posee una capacidad de 15.173 MW térmicos un 27 % de la capacidad mundial de gasificación. Emplean 97 gasificadores. Las plantas de Sasol en Sudáfrica producen combustibles limpios a partir del carbón. En Egipto la planta de amoniaco en Suez utiliza tres gasificadores y comenzó a operar en 1966 empleando residuos de refinería y gases de escape.

Europa

La región europea posee una capacidad de producción de gas de síntesis de 13.763 MW térmicos. Con 50 plantas en operación la región europea es la más diversificada en términos de materia prima, tecnología y productos. La mayoría de las plantas más recientes construidas emplean materias primas a base de petróleo, con la excepción de dos plantas construidas en Finlandia que utilizan biomasa, la instalación de Nuon Buggenum en Holanda a base de carbón y la planta española de Puertollano a base de coque/carbón. Al año 2007 las instalaciones para producir gas de síntesis con que contaba Europa eran las siguientes:

- República Checa – Una planta a base de petróleo que produce químicos y dos a base de carbón para producir energía.
- Antigua Yugoslavia – Dos plantas (una a base de carbón y otra de gas natural) para producir químicos.
- Finlandia – Tres plantas que iniciaron su operación en 1983 y 2001 para producir combustibles gaseosos y energía, utilizan una mezcla de biomasa y residuos como materia prima. La planta de Oulu inició su operación en 1965 y gasifica petróleo para producir químicos.
- Francia – Dos plantas a base de gas natural para producir químicos.
- Alemania – cuenta con veintiún plantas en operación (una a base de carbón, cinco utilizando biomasa y/o residuos, 14 petróleo y una empleando gas natural) en 14 se producen químicos, una combustibles gaseosos y seis energía.
- Italia – Cuenta con seis plantas en operación, cuatro construidas de 1999 a 2006 utilizan residuos de refinería para generar electricidad en ciclo combinado y producen hidrógeno para la refinería. Las dos plantas más antiguas construidas en 1958 y 1963 utilizan gas natural para producir químicos.
- Holanda – tres plantas en operación. La planta IGCC de Noun Buggenum emplea carbón y comenzó su operación en 1994. La segunda planta utiliza residuos de petróleo y está ubicada en la refinería de Shell Pernis en Róterdam, comenzó su operación en 1997 y produce energía, vapor e hidrógeno para la refinería.
- Portugal – Una planta de gasificación de biomasa para producir combustibles gaseosos y una a base de petróleo para producir químicos.

- España – Una planta a base de carbón para producir energía y una de gas natural para producir químicos.
- Suecia – Dos plantas de gasificación de biomasa para producir combustibles gaseosos y energía y una a base de petróleo para producir químicos.
- Reino Unido – dos plantas con gas natural para producir químicos.

Norte América

Al año 2007 Norte América tenía una capacidad de producción de gas de síntesis instalada de 7.722 MW térmicos. Casi la totalidad de las instalaciones se encuentran en los Estados Unidos de América con 20 plantas de gasificación operando:

- Nueve instalaciones que producen químicos a partir de gas natural.
- Siete plantas alimentadas con carbón y/o coque. Cuatro de estas plantas producen energía, dos productos químicos y fertilizantes y una SGN. Estas incluyen dos plantas de energía IGCC en Wabash River y Polk construidas durante 1990, la planta de Eastman Chemical que transforma carbón en productos químicos y la planta de Basin Electric Great Plains, la única en el mundo en producir gas de alta calidad.
- Cuatro plantas basada en petróleo para producir químicos y gas de síntesis para su venta.
- En Canadá, la primera instalación Long Lake Plant se encuentra en la provincia de Alberta inicio su operación en 2007. El vapor, hidrógeno y energía producidos en la planta de gasificación será empleado para mejorar la calidad del crudo sintético extraído de las arenas alquitranadas.

Centro/Sur América

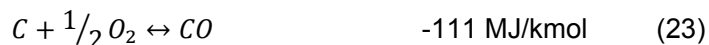
Está región muestra un rezago muy importante en capacidad para producir gas de síntesis sólo 716 MW térmicos son producidos. Dos plantas alimentadas por petróleo se encuentran en operación en Brasil y la República Dominicana produciendo energía, químicos y combustibles gaseosos.

Se puede encontrar más detalles de la situación de la industria de la gasificación en [54].

1.3 Principios de Gasificación

Durante el proceso de gasificación, las principales reacciones involucradas en la formación de los gases son las siguientes.

Reacciones de combustión,



la reacción de Boudouard,



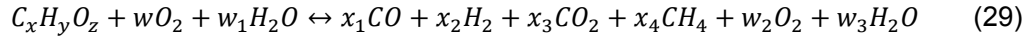
la reacción de agua-gas



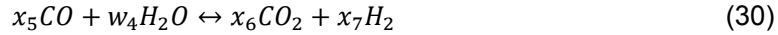
y la reacción de metanación



Las reacciones anteriores podrían ser resumidas en las siguientes reacciones de forma general en la gasificación de la biomasa



y la reacción de intercambio de CO



Como puede observarse las reacciones involucradas en la gasificación son reversibles, es decir que las reacciones ocurren en ambos sentidos de las ecuaciones simultáneamente.

Si consideramos la reacción de intercambio de CO (30), el coeficiente de avance de reacción r_f , es proporcional a la concentración molar de CO y H₂O por unidad de volumen, o

$$r_f = k_f \cdot [CO] \cdot [H_2O] \quad (31)$$

donde k_f es la constante de proporcionalidad y depende de la temperatura. De forma similar para la reacción reversible,

$$r_f = k_f \cdot [CO_2] \cdot [H_2] \quad (32)$$

Después de un tiempo los dos coeficientes de las reacciones tenderán a tener un valor común y las concentraciones de los componentes alcanzarán el estado de equilibrio. En estas circunstancias

$$k_p = \frac{k_r}{k_f} = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} \quad (33)$$

donde k_p es la constante de equilibrio dependiente de la temperatura para la reacción de intercambio de CO.

De forma similar se pueden conseguir las constantes de equilibrio para las reacciones presentes en el proceso de gasificación.

La dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio puede ser obtenida por medio de una correlación del tipo

$$\ln(K_{p,T}) = \ln(K_{p,T_0}) + f(T) \quad (34)$$

donde T es la temperatura absoluta en Kelvin. Este tipo de ecuaciones ayudan a obtener las concentraciones de los componentes del gas de síntesis suponiendo que las reacciones alcanzaron el equilibrio.

El proceso de gasificación de la biomasa es muy similar al de gasificación de carbón, produciendo en ambos casos una mezcla de gases con los mismos componentes principales. Sin embargo la proporción de los gases es diferente para cada tipo de combustible. Como en el caso del carbón, la gasificación de biomasa bajo condiciones de presión altas se ve favorecida la producción de metano y dióxido de carbono, mientras que incrementando la temperatura la concentración de hidrógeno y monóxido de carbono tiende a aumentar.

1.4 Gasificadores

Los principales sistemas de gasificación de biomasa que se encuentran instalados, en desarrollo o investigación se pueden clasificar en dos grupos, el primero los gasificadores de lecho fijo y el segundo los gasificadores de lecho fluido.

Existe otra clasificación para los sistemas de gasificación y está dividida dependiendo de la forma en que el calor necesario para la descomposición de la biomasa se suministra. Así se forman dos grupos con gasificadores directos y gasificadores indirectos.

1.5 Gasificadores directos

Los gasificadores de transferencia directa, requieren que el mismo proceso proporcione el calor necesario mediante la combustión de una parte de la alimentación. En este caso los gases de combustión se mezclan con los gases producidos por la gasificación. Si se emplea oxígeno puro o aire enriquecido con oxígeno, se produce un gas con un poder calorífico medio a diferencia del gas producido en los gasificadores de transferencia indirecta. Al emplear oxígeno la concentración de nitrógeno en el gas es despreciable. Sin embargo la concentración de dióxido de carbono es mayor a comparación del método indirecto.

El Instituto en Tecnología del Gas (IGT por sus siglas en inglés) comenzó a desarrollar el proceso RENUGAS en 1977. El proceso emplea un gasificador presurizado de lecho fluidizado burbujeante. Inicialmente el proceso tenía una capacidad de 12 toneladas al día y podía operar a presiones de 34 bar y temperaturas de hasta 980 °C [55]. Las condiciones de operación del proceso RENUGAS dependen principalmente de uso final [56]. La gasificación puede llevarse a cabo empleando oxígeno o aire y a baja o alta presión. La operación con aire produce un gas pobre que puede ser utilizado para la producción de energía. De ser operado con oxígeno, se produce un gas de poder calorífico medio. Este gas puede ser utilizado para generación de energía y como sustituto de gas natural en la producción de químicos.

El proceso de gasificación de Foster Wheeler (FW) fue desarrollado a inicios de 1980s. El primer gasificador a escala comercial era un gasificador de lecho fluidizado circulante alimentado por desechos de madera seca. En la década de los 90s FW comenzó a operar tres gasificadores de lecho burbujeante de 40 a 70 MW. La empresa FW junto con VTT (Technical Research Centre of Finland) y la empresa NesteOil, comenzaron el desarrollo de un proceso de gasificación empleando un gasificador de lecho fluidizado presurizado y con una mezcla oxígeno-vapor como agente gasificante seguido de un proceso de reformado catalítico. El proceso está diseñado para una amplia variedad de biomasa. El objetivo de este proceso es la obtención de gas de síntesis lo suficientemente limpio para la producción de combustibles sintéticos [57].

El proceso Carbo-V es un proceso en tres etapas, en la primera se gasifican residuos secos a 500 °C con una corriente de aire u oxígeno para producir un gas con alquitranes y carbón vegetal que posteriormente es triturado. En la segunda etapa los gases son oxidados empleando aire u oxígeno precalentado a 1400 o 1500 °C. Estas temperaturas están por encima del punto de fusión de la ceniza formando un medio gasificante. A estas temperaturas se garantiza el craqueo térmico de los alquitranes e incluso de hidrocarburos de cadena más corta como el metano. En la tercera etapa el carbón formado es introducido en el medio gasificante [58]. La escoria fluye a lo largo de las paredes del reactor y es recolectada al fondo, mientras tanto el gas es introducido por la parte superior y es parcialmente oxidado junto con el coque introducido del primer reactor [59].

En el año 2003 la empresa alemana CHOREN inicio la construcción de una planta de gasificación a partir de biomasa empleando la tecnología Carbo-V. La finalidad de la instalación es producir combustibles de segunda generación a partir de la biomasa.

El proceso Winkler de alta temperatura (HTW por sus siglas en inglés) desarrollado en Alemania consiste de un reactor de lecho fluidizado con oxígeno o aire mezclado con vapor como agente gasificante. El proceso opera a presiones de 10 bar y temperaturas de 800 a 1100 °C. Las principales características del proceso son: (i) alto rendimiento (ii) gas producido de gran pureza, (iii) viable para gran variedad de materia prima y (iv) flexibilidad de uso del gas producido. El proceso HTW desarrollado por Rheinbraun a mediados de los 70 tenía el enfoque inicial de producir gas de síntesis para producción de químicos. A mediados de los 80 se incluyó el objetivo de emplear el proceso en la producción de energía mediante ciclos combinados. En 1986 Rheinbraun instaló una planta industrial en Berrenrath, Alemania para demostrar la madurez de la tecnología [60].

El proceso Thermiska Processor (TPS) utiliza un reactor de lecho fluidizado circulante a presión atmosférica con aire, seguido por un proceso de reformado catalítico de alquitranes. El TPS se ha empleado en Brasil para una planta de ciclo combinado.

El proceso Texaco que opera a elevadas presiones fue desarrollado en los ochenta. Es un gasificador de lecho arrastrado con oxígeno como agente gasificante y que opera a altas presiones (hasta 80 bar) y altas temperaturas (cerca de 1300 °C). Debido a las altas temperaturas el proceso produce un gas de gran pureza y con una conversión de carbón elevada. El proceso Texaco puede operar con diferentes combustibles, biomasa, carbón, etc.

1.6 Gasificadores indirectos

Los gasificadores indirectos están diseñados para tomar ventaja de la reactividad de la biomasa y producir un gas con una mayor concentración de hidrógeno comparado con los gasificadores directos. Se han desarrollado diversas tecnologías a escala piloto que están siendo probadas en todo el mundo. La gasificación indirecta produce un gas de poder calorífico medio que no está diluido por nitrógeno. En un gasificador indirecto el calor necesario para la gasificación es producido en una cámara separada al reactor y se transfiere mediante intercambiadores o material de intercambio como la arena. Se introduce vapor junto con la materia prima para promover la gasificación incrementando la producción de hidrógeno. La desventaja de la gasificación indirecta para la producción de gas de síntesis es la relativamente alta concentración de metano y alquitranes, ya que operan a menor temperatura.

El gasificador indirecto desarrollado por DMT (Deutsche Montan Technologie) en Alemania suministra el calor necesario para la gasificación mediante la combustión de parte del gas que produce, en vez de quemar parte de la biomasa. El gas de combustión no es separado del gas producido provocando una mayor necesidad de oxígeno y una menor concentración de hidrógeno.

El proceso emplea un gasificador de lecho fluidizado a 4 bar de presión y una temperatura de 850 °C. El gas pasa por un ciclón para remover las partículas y después por una serie de intercambiadores de calor donde se produce vapor. Finalmente el gas pasa por unos filtros y un proceso de lavado.

El uso del vapor como portador del calor aumenta la producción de hidrógeno y disminuye el contenido de partículas y alquitrán.

El proceso de gasificación desarrollado por Battelle en los ochentas, aprovecha la alta reactividad de la biomasa. El proceso Battelle se probó en una planta piloto en Burlington Vermont. La comercialización del proceso se ha llevado a cargo de FERCO (Future Energy Resources) que lo comercializa bajo el nombre de proceso SilvaGas.

Este produce un gas de poder calorífico medio sin suministrar oxígeno y a presión atmosférica usando un sistema de gasificación de lecho fluidizado gemelo. El suministro de calor se da por la circulación de la arena entre los dos reactores de lecho fluidizado que están físicamente separados. La biomasa ingresa al primer reactor en donde es gasificado con vapor para producir gas y carbón. Un ciclón separa el gas del carbón formado y de la arena que son dirigidos al segundo reactor, que es un reactor de combustión. Ahí el carbón es quemado y el calor liberado calienta la arena que se reintroduce al primer reactor donde suministra el calor necesario para llevar a cabo la gasificación. La temperatura de operación del gasificador varía de 650 a 1000 °C. El gas producido es limpiado por un baño y se separan los alquitranes para reintroducirlos al segundo reactor para ser quemados. El gas de combustión es empleado para secar la biomasa [61,62].

El proceso FICFB (Fast Internally Circulating Fluidised Bed) desarrollado por la Universidad de Viena, utiliza la idea del portador de calor para suministrar la energía necesaria para la gasificación. El portador de calor (arena de cuarzo activada catalíticamente con olivino) circula entre dos reactores, transportando el calor desde el reactor de combustión hasta el de gasificación. La biomasa ingresa en la zona de gasificación junto con vapor y es gasificada. El reactor de gasificación está fluidizado con vapor y el reactor de combustión es fluidizado con aire. El material del lecho junto con el carbón formado por la gasificación pasa al reactor de combustión donde es quemado con aire. La reacción de combustión libera la energía que es absorbida en parte por el lecho que pasa al reactor de gasificación. Los gases producidos se enfrían mediante un intercambiador de calor y son limpiados [63,64].

El proceso AER (Absorption-Enhanced Reforming) de gasificación de biomasa puede producir un gas de hasta 75 % de hidrógeno en volumen, para síntesis de combustibles o producción de electricidad. En este diseño el CO₂ producido es separado de la zona de gasificación por un absorbente, y el gas producido presenta una alta concentración de hidrógeno y una baja cantidad de óxidos de carbono y alquitranes. La adsorción del dióxido presenta una reacción exotérmica lo que genera calor para la gasificación.

El adsorbente consiste en un óxido/carbonato metálico. El AER combina el reformado/gasificación, el intercambio y la remoción de dióxido dentro del reactor.

1.7 Gasificadores de Lecho Fijo

Los gasificadores de lecho fijo son los más antiguos y usados en la industria, de los cuales los más empleados son los de tipo lecho fijo ascendente (updraft) y lecho fijo descendente (downdraft), aunque existen otros como los gasificadores de lecho fijo de corriente cruzada. Ejemplos de los gasificadores de lecho fijo el proceso de Sasol-Lurgi empleado durante más de 50 años por la empresa Sasol para producir gas de síntesis a partir de carbón [15], o su derivado el British Gas/Lurgi (BGL).

1.8 Lecho fijo de corriente ascendente

El gasificador de flujo ascendente, también conocido como gasificador de contraflujo (ver la Figura 49), es el tipo de gasificador más antiguo y simple y aun es utilizado en la gasificación de carbón. La biomasa es introducida por la parte superior del reactor y en la parte inferior una parrilla soporta el lecho reactivo. El agente gasificante es introducido en la parte inferior de la parrilla y se difunde por el lecho de biomasa y carbón. La combustión se lleva a cabo en el fondo del lecho en donde se forma el CO₂ y H₂O. Estos gases a 1000 °C aproximadamente pasan a través del lecho a la parte superior donde son reducidos a H₂ y CO y enfriados a 750 °C. Al seguir subiendo estos gases reducidos pirolizan la biomasa entrante y en la parte superior del reactor la secan, saliendo del gasificador a ~500 °C. Debido a que los gases salen a una

temperatura relativamente baja y la etapa de pirólisis es la última que atraviesan los gases, estos arrastran una gran cantidad de alquitranes. La temperatura en la zona de gasificación es regulada añadiendo vapor al aire de gasificación. La acumulación de biomasa en la parte superior realiza un efecto de filtro por lo que el gas sale con una baja cantidad de partículas.

Las ventajas de este tipo de gasificador son:

- Simple y de bajo coste
- Capaz de admitir biomasa con alta humedad y alto contenido de inorgánicos
- Tecnología probada

La principal desventaja es que el gas de síntesis resultante tiene un alto contenido de alquitrán de 10 - 20 % en peso, por lo que se requiere de una extensiva limpieza antes de usar este gas.

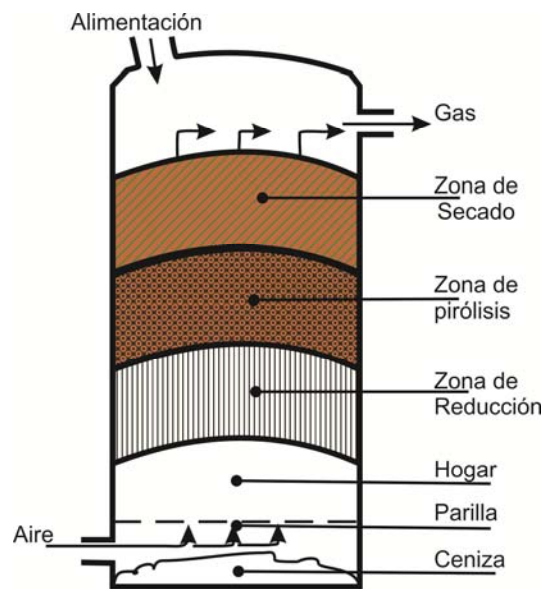


Figura 49. Gasificador de lecho fijo ascendente

1.9 Lecho fijo corriente descendente

El gasificador de corriente descendente (se muestra en la Figura 50) tiene la misma configuración que el gasificador de corriente ascendente, con la excepción de que el agente gasificante y el gas resultante fluyen hacia abajo del reactor, en la misma dirección que la biomasa. Una gran diferencia de este proceso es que quema la mayor parte del alquitrán formado. La biomasa y el oxígeno se encienden en la zona de reacción en la parte alta del reactor. La flama genera gases de pirólisis que fluyen hacia abajo y reaccionan con el carbono de 800 a 1200 °C, generando CO y H₂, siendo enfriados por debajo de los 800 °C. Los residuos y la ceniza pasan por la parrilla al fondo del reactor donde son removidos.

Las ventajas de este diseño son:

- Se consume hasta el 99,9 % del alquitrán formado, requiriendo una mínima limpieza del mismo.
- Los minerales permanecen en la ceniza reduciendo la necesidad de un ciclón.

- Proceso probado y simple de bajo coste.

Las desventajas son:

- Requiere de una alimentación con baja humedad.
- El gas de síntesis sale a alta temperatura por lo que se requiere de un recuperador de calor.
- De 4 a 7 % del carbono permanece sin transformarse.

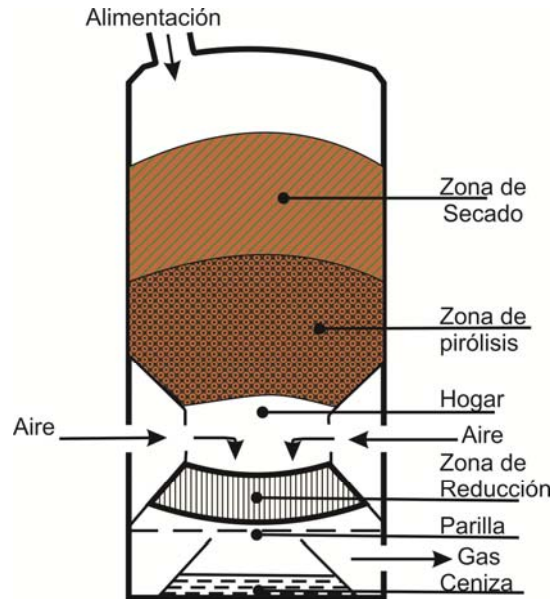


Figura 50. Gasificador de lecho fijo descendente

1.10 Lecho fijo de flujo cruzado

En un gasificador de flujo cruzado la biomasa se mueve hacia abajo mientras la corriente de aire es introducida por un lado mientras los gases son extraídos por el lado opuesto y al mismo nivel de la entrada de aire. Se forma una zona de combustión/gasificación alrededor de la entrada de aire y las zonas de secado y pirólisis se forman en la parte superior del gasificador. La ceniza se acumula en la parte inferior y es eliminada. La temperatura de los gases a la salida del reactor es de 800 a 900 °C, debido a esto el proceso tiene una baja eficiencia energética y produce un gas con alto contenido de alquitranes.

1.11 Gasificación con lecho fijo

En general un gasificador de lecho fijo tiene la ventaja de un diseño simple, lo que facilita tanto su operación como el mantenimiento de los equipos, pero presenta las desventajas de producir gases de bajo contenido energético y con un alto contenido de alquitranes.

Se han hecho muchas pruebas en gasificadores de lecho fijo, L. Wei et al. [65] realizaron ensayos para ver las características de la gasificación con vapor de paja de cereales y serrín de pino, utilizaron un reactor de acero calentado por resistencias eléctricas, la capacidad de alimentación de biomasa del reactor era de 4 g/min, utilizaron vapor como medio gasificante. En su trabajo observaron la influencia que tienen varios parámetros sobre el gas resultante, como la relación VB (vapor-biomasa), la temperatura y el efecto de algunos catalizadores.

Observaron que al incrementar la relación VB, la producción de gas aumenta, mientras que el alquitrán y el carbón disminuyen. Un efecto similar a la producción de gas tiene sobre la relación H_2/CO , en donde al aumentar la VB la cantidad de hidrógeno producido también aumenta mientras disminuye el CO, al igual que disminuye la relación CO/CO_2 como se muestra en las graficas de la Figura 51.

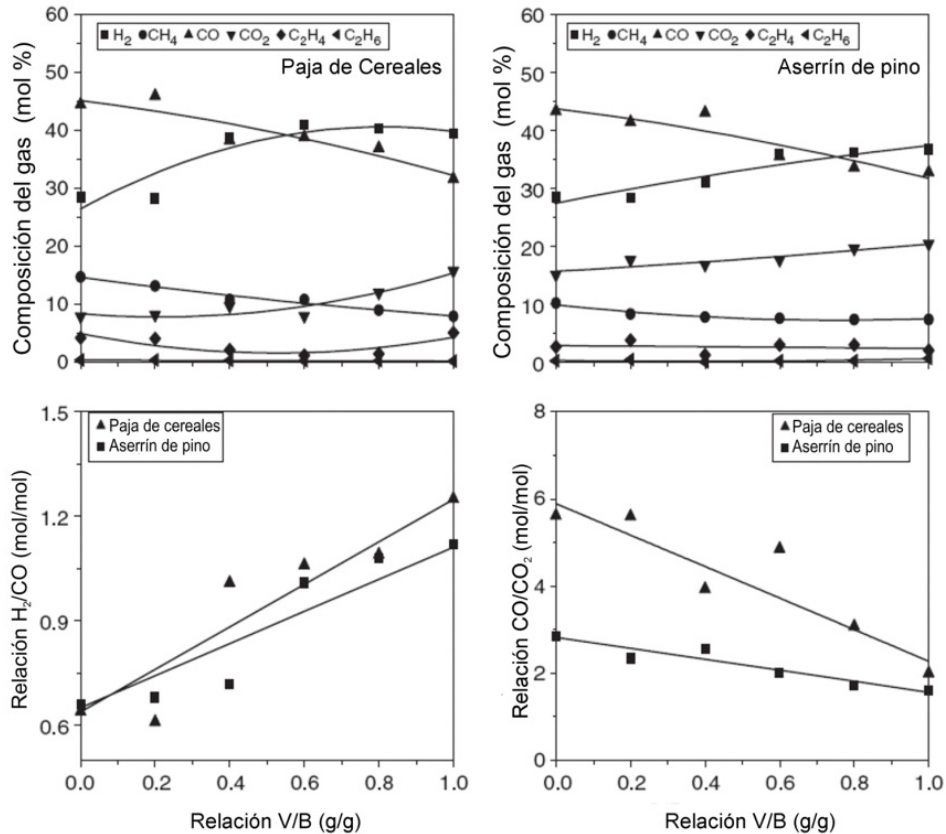


Figura 51. Efecto de la relación VB sobre el gas producido [65].

El efecto de la temperatura sobre la producción de gas también fue estudiado por Wei et al. observaron que al aumentar la temperatura también aumentaba la cantidad de gas producido. En cuanto a la composición de este gas la cantidad de H₂ generado aumenta, mientras disminuye la cantidad de CO al igual que la relación de CO/CO_2 , mientras la relación H_2/CO aumenta, como puede observarse en las graficas de la Figura 52.

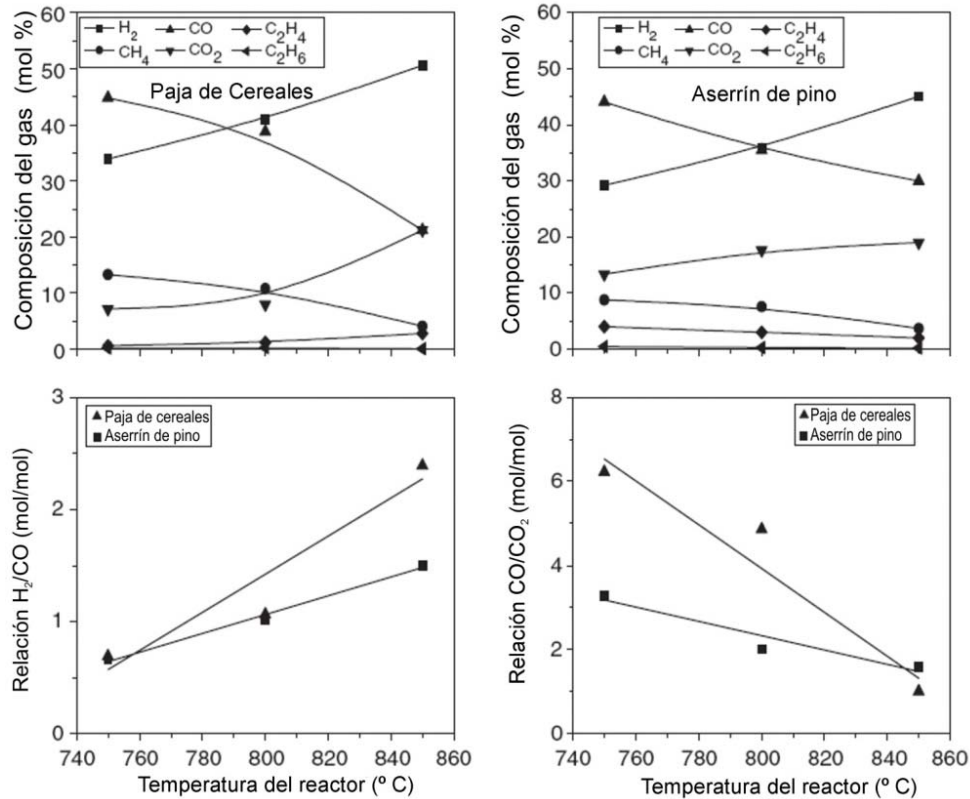


Figura 52. Efecto de la temperatura en el gas producido [65].

El uso de catalizadores para mejorar la producción de gas también ha sido estudiado [65,66]. G Hu et al. [66] emplearon dolomita y olivina calcinadas para hacer un estudio de la gasificación de huesos de melocotón. Compararon el rendimiento de estos dos catalizadores y concluyeron que la dolomita calcinada tiene una mejor actividad catalítica a altas temperaturas que la olivina como se muestra en la Figura 53 y mencionan que la dolomita es adecuada para la gasificación en lecho fijo, por su resistencia, mientras que la olivina sería más apropiada para gasificadores de lecho fluidizado. De la Figura 53 se puede observar que la producción de hidrógeno se ve más favorecida cuando se emplea dolomita como catalizador al igual que la cantidad de CO producido es mayor que utilizando olivina como catalizador. Las cantidades de CO₂ y CH₄ en el gas no son muy distintas para la dolomita y la olivina, por lo que se podría decir que el gas de síntesis obtenido de la gasificación con dolomita tendrá un mayor poder calorífico, al tener una mayor concentración tanto de H₂ como de CO en el gas resultante, y por la tendencia de las líneas de concentración de las graficas en la Figura 53, podría decirse que gasificando el hueso de melocotón a una mayor temperatura, la cantidad de hidrógeno y monóxido aumentaría, produciendo un gas de más valor energético, utilizando dolomita como catalizador.

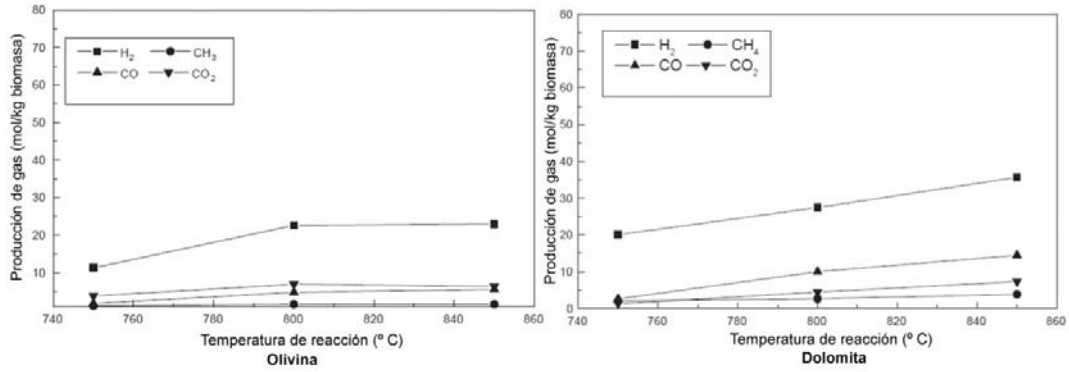


Figura 53. Efecto de la Olivina y Dolomita en la gasificación de huesos de melocotón [66].

Otra variable importante que ha sido estudiada es el agente gasificante, Pengmei Lv et al. [67] realizaron un estudio en donde utilizaron dos agentes gasificantes distintos, aire y una mezcla de oxígeno y vapor para gasificar madera de pino. En la Figura 54 se muestran las gráficas obtenidas por Pengmei, comparando los dos agentes gasificantes y se observa que la gasificación con la mezcla de oxígeno y vapor produce una mayor cantidad de H₂ y CO que la gasificación con aire.

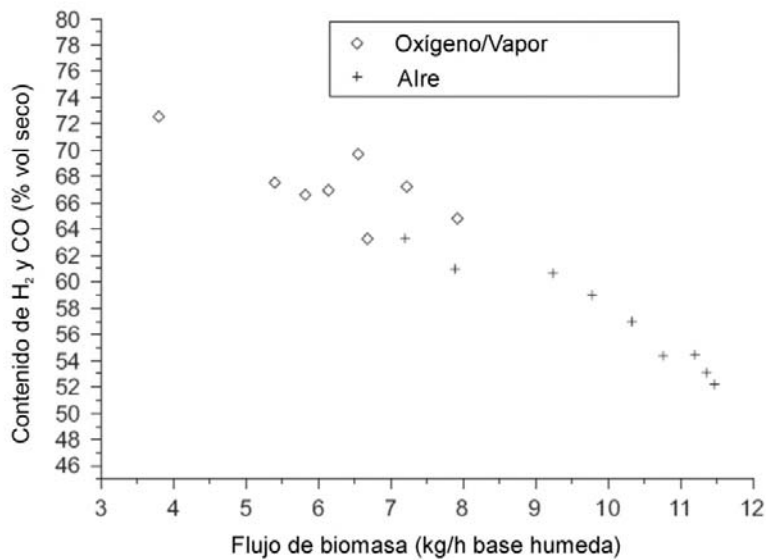


Figura 54. Comparación de la gasificación con Oxígeno/Vapor y gasificación con aire [67].

Otros estudios como el de W. Yang et. al. en donde es utilizado aire como agente gasificante, con la diferencia que es introducido al gasificador a muy alta temperatura, aproximadamente de 1200 °C, lo que mejora el coeficiente de gasificación de materiales difíciles o poco utilizados en la gasificación tradicional como los fangos [68]. Trabajos similares los reporta A. Midilli et al. [69], donde se gasifican fangos para la obtención de hidrógeno con fin de dar un uso energético a este tipo de residuos.

La composición del gas resultante de la gasificación de biomasa también depende de la composición de la biomasa, T. Hanaoka et al. [70], observaron que la composición de la biomasa varía la composición del gas producido. Gasificaron con una mezcla de aire-vapor distintos tipos de biomasa leñosa y lo compararon con la gasificación de celulosa, xilano y lignina y se muestra en la Figura 55, donde se puede observar que la

gasificación de celulosa produce una mayor cantidad de CO en comparación con CO₂ y H₂ y los resultados son similares para la gasificación del roble japonés cuyo componente principal es la celulosa, mientras que la gasificación de xilano y lignina produce una menor cantidad de CO en comparación del CO₂ y H₂, resultados similares fueron obtenidos en la gasificación de la corteza de pino rojo, donde el principal componente es el lignina [70].

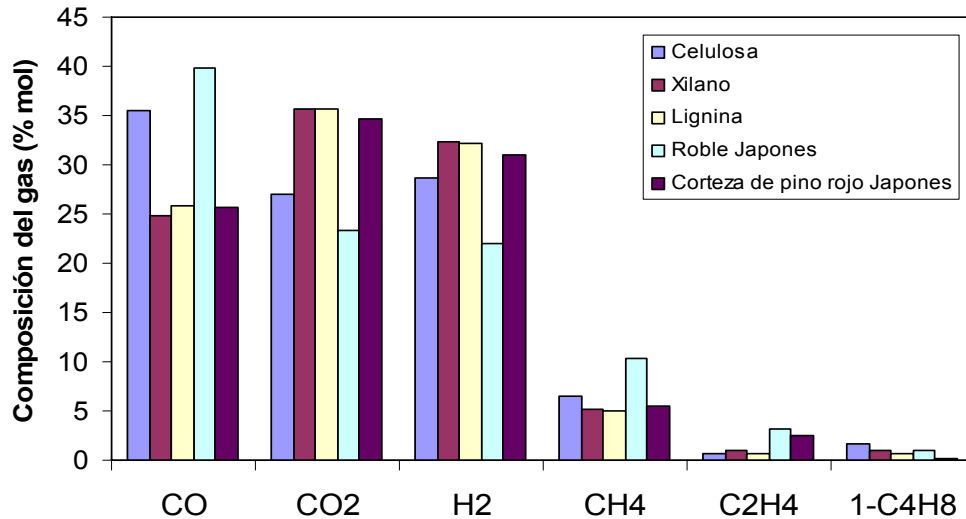


Figura 55. Composición del gas producido por composición de biomasa [70].

Se han desarrollado trabajos como los de Di Blasi et. al. [71] en un gasificador updraft variando la cantidad de aire suministrada a distintas muestras de biomasa, produciendo un gas de bajo contenido energético ($< 5 \text{ MJ/Nm}^3$). Tinaut et. al.[72] realiza un modelo de un gasificador downdraft en donde analiza la influencia del tamaño de la partícula de biomasa sobre la velocidad de gasificación. El modelo fue validado con los datos de un gasificador a escala de laboratorio.

1.12 Gasificadores de Lecho Fluidizado

La tecnología de lecho fluidizado ha alcanzado un alto nivel de confianza y unos rendimientos aceptables. La gran parte de los gasificadores en desarrollo, emplean uno de las dos configuraciones de lecho fluidizado; lecho fluidizado burbujeante y lecho fluidizado circulante. Ejemplos de estos gasificadores son el proceso Renugas o el proceso Biosyn.

1.13 Lecho Fluidizado Burbujeante

El lecho fluidizado burbujeante mostrado en la Figura 56 consiste en partículas finas inertes de arena o alúmina que han sido seleccionados por su tamaño, densidad y características térmicas. El gas al ser forzado a pasar a través del lecho llega a un punto en que la fricción del gas y las partículas contrarrestan el peso de los sólidos. A estas velocidades ocurren la canalización y el burbujeo, por lo que parece que el lecho esta en ebullición. Las partículas fluidizadas tienden a romper la biomasa lo que garantiza una buena transferencia de calor en el reactor.

Las ventajas del gasificador de lecho fluidizado burbujeante son:

- Produce un gas uniforme
- Exhibe una distribución casi uniforme de la temperatura en todo el reactor

- Capaz de aceptar partículas de muchos tamaños, incluyendo finos.
- Provee altas tasas de transferencia de calor entre las partículas inertes, el combustible y el gas.
- Conversión alta, con baja presencia de alquitrán y carbono sin convertir.

Las desventajas son:

- Un tamaño de burbuja grande puede causar un bypass del gas a través del lecho

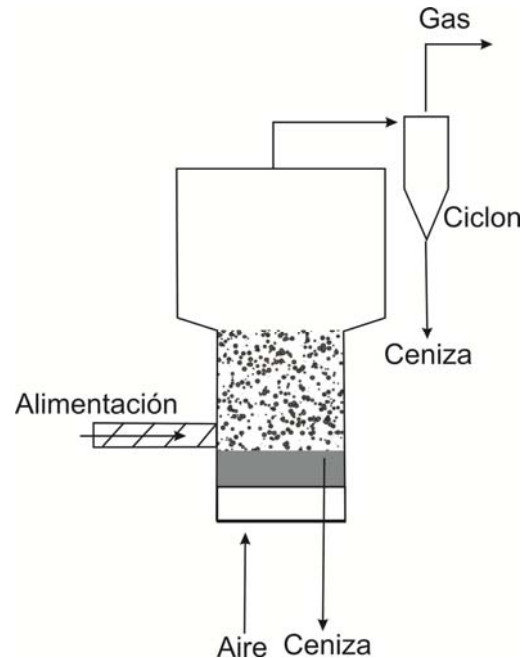


Figura 56. Gasificador de lecho fluidizado burbujeante.

1.14 Lecho Fluidizado Circulante

Este tipo de gasificador opera a velocidades del gas mayores al mínimo punto de fluidización, causando el arrastre de partículas dentro de la corriente del gas. Estas partículas que salen por la parte superior del reactor, son separadas por un ciclón y regresadas al reactor como se muestra en la Figura 57.

Las ventajas de este proceso son:

- Viable para operaciones rápidas.
- Conversión alta, con baja presencia de alquitrán y carbono sin convertir.
- Capaz de tener altas tasas de transferencia de calor debido a la alta capacidad térmica del material del lecho.

Las desventajas son:

- Existen gradientes de temperatura en la dirección del fluido sólido.
- El tamaño de las partículas del combustible determina la velocidad de arrastre; altas velocidades pueden causar la erosión del equipo.
- Intercambio de calor menos eficiente que el lecho fijo burbujeante.

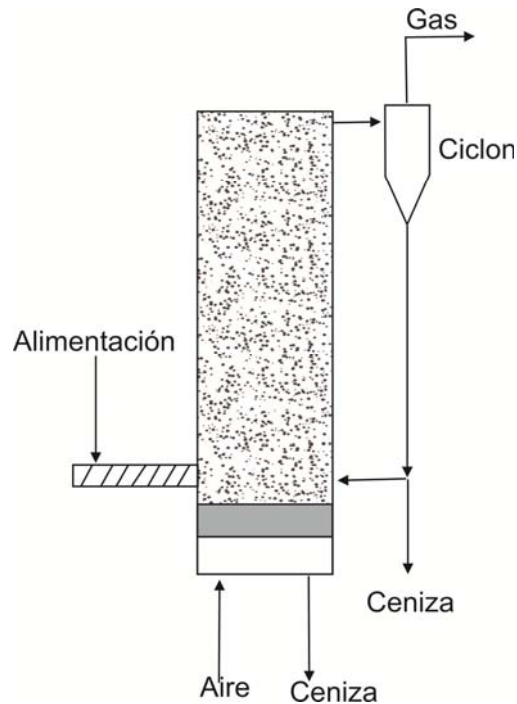


Figura 57. Gasificador de lecho fluidizado circulante.

1.15 Gasificación en lecho fluidizado

El mayor problema con la gasificación en lecho fluidizado es la formación de escoria en el lecho debido a las cenizas, así como la alta cantidad de alquitranes presentes en el gas producido.

La gasificación de biomasa en lecho fluidizado parece ser la tendencia de la investigación en cuanto a gasificación de biomasa se refiere ya sea gasificación directa o indirecta. Se han realizado estudios durante los últimos años para optimizar las características de éste proceso. Entre algunos de los estudios realizados se encuentra el de Rapagna y Latif [73], ellos gasificaron cáscara de almendra a distintas temperaturas (600 a 800 °C) y tamaños de partícula (300 μm a 1mm) para observar la influencia de estas en la producción de gas, observaron que al incrementar la temperatura la producción de hidrógeno y de monóxido de carbono aumenta. En cuanto al tamaño de partícula empleado, al aumentar el tamaño la cantidad de alquitrán y carbón aumenta.

La investigación realizada por Turn et al. [46] analiza distintos factores que afectan la composición del gas resultante, utilizando un gasificador de lecho fluidizado a presión atmosférica y calentado externamente y utilizando serrín como muestra. Realizaron un estudio de diversos parámetros, analizaron el efecto de la temperatura llevando el reactor de 750 a 950 °C y observaron un incremento en la concentración de hidrógeno producido de 31 a 45 % en volumen del gas seco y limpio, mientras que la concentración de monóxido se mantenía relativamente constante.

Al igual que Turn, Lv et al. [74] realizaron un amplio estudio sobre los distintos efectos de los parámetros de funcionamiento sobre la composición de los gases. Al gasificar una muestra de serrín de pino, mostraron que al aumentar la temperatura de gasificación la concentración de hidrógeno también aumentaba coincidiendo con lo mostrado por Turn. En la Figura 58 se muestra la variación de la composición del gas producido por gasificación respecto al cambio de temperatura.

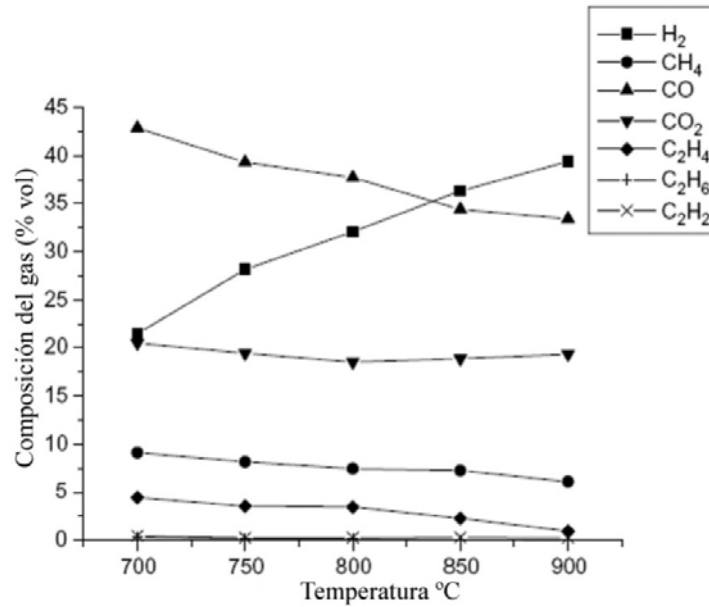


Figura 58. Efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno [74].

Al analizar el efecto de la RE, observaron que al aumentar la RE, la producción de hidrógeno no variaba mucho, como puede observarse en la Figura 59, pero al aumentar la RE aumenta la cantidad de oxígeno, lo que incrementa la cantidad de reacciones de combustión y disminuye la calidad del gas producido. Por otra parte, este mayor número de reacciones libera una mayor cantidad de energía lo que incrementa la temperatura del gasificador, por lo que el proceso de gasificación se acelera y podría beneficiar la calidad del gas.

De estas observaciones se puede concluir que no es deseable una RE muy baja o muy grande en la gasificación de biomasa con una mezcla de aire-vapor. Una RE muy baja, disminuirá la temperatura del gasificador, lo cual no favorece la gasificación de biomasa. Una RE muy elevada, consumirá los gases como el H₂ y el CO por las reacciones de oxidación que se llevarían a cabo por el exceso de oxígeno. Por esto, en cada sistema se debe encontrar la RE óptima, que variará con dependiendo de los parámetros establecidos.

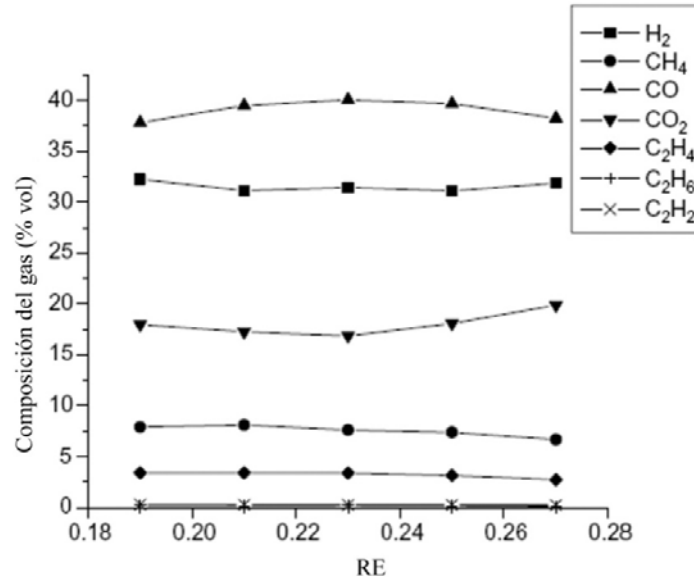


Figura 59. Efecto de la relación estequiométrica en la composición del gas [74].

La relación vapor-biomasa (VB) fue analizada en el mismo trabajo, como se puede observar en la Figura 60 en el rango de 0 a 1,35 la concentración de CO disminuye. Mientras que el CH₄, el CO₂ y el C₂H₄ se incrementa por la introducción del vapor. En el rango de 1,35 a 2,7 la concentración de CO, CH₄ y C₂H₄ disminuye gradualmente, mientras que el CO₂ y el H₂ muestra una tendencia de crecimiento, que puede ser explicada por la mayor presencia de vapor, que incrementa el número de reacciones de reformado de CO, CH₄ y C₂H₄. Con una relación V/B mayor a 2,7 las concentraciones de los distintos gases presentes no mostraron variaciones importantes.

Los estudios realizados por Turn et al. reportan resultados similares a los de Lv et al. [74], ellos reportan incrementos en la producción de hidrógeno de 46 a 83 g/kg de biomasa seca libre de cenizas al aumentar la relación de vapor-biomasa y de igual forma lo atribuyen al incremento en las reacciones de reformado con el vapor pero esto gracias a un mayor tiempo de residencia de la biomasa, ya que disminuyeron el caudal de alimentación de biomasa, en lugar de aumentar la cantidad de vapor inyectada al sistema.

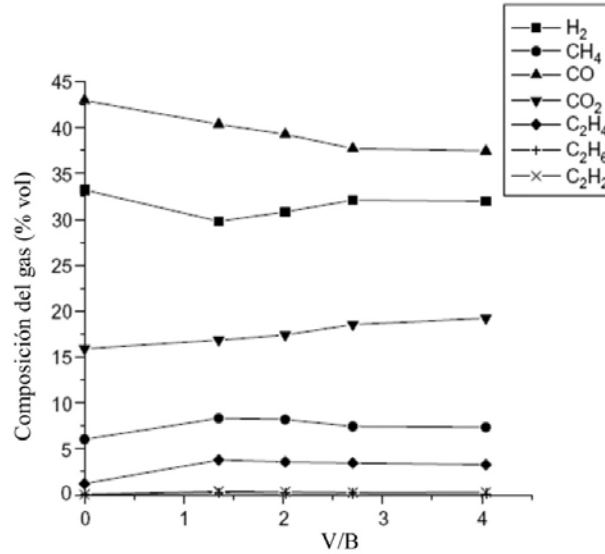


Figura 60. Efecto de la relación V/B sobre la composición del gas [74]

Li et al. [75] realizaron estudios similares analizando los efectos al variar la temperatura, la cantidad de aire, la inyección de vapor entre otros parámetros, encontrando la influencia que tienen sobre el gas producido en la gasificación con aire de muestras de serrín.

Los efectos que tiene el agente gasificante sobre el producto de la gasificación fue investigado por Gil et al. [76] realizando un amplio estudio comparativo entre las características del gas producido por la gasificación de pino empleando como agentes gasificantes vapor puro, aire y una mezcla de vapor- oxígeno en un reactor de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica. Los resultados pueden observarse en la Tabla 25.

Tabla 25. Condiciones de operación, composición del gas y producción [76].

	Aire	Vapor Puro	Mezcla Vapor-O ₂
Condiciones de operación			
RE	0,18-0,45	0	0,24-0,51
V/B (kg/kg biomasa seca)	0,08-0,66	0,53-1,10	0,48-1,11
T(°C)	780-830	750-780	785-830
Composición del gas			
H ₂ (% vol gas seco)	5,0-16,3	38-56	13,8-31,7
CO (% vol gas seco)	9,9-22,4	17-32	42,5-52,0
CO ₂ (% vol gas seco)	9,0-19,4	13-17	14,4-36,3
CH ₄ (% vol gas seco)	2,2-6,2	7-12	6,0-7,5
C ₂ H ₄ (% vol gas seco)	0,2-3,3	2,1-2,3	2,5-3,6
N ₂ (% vol gas seco)	41,6-61,6	0	0
Vapor (% vol gas húmedo)	11-34	52-60	38-61
Producción			
Alquitrán (g/kg biomasa seca)	3,7-61,9	60-95	2,2-46
Carbón (g/kg biomasa seca)	nd	95-110	5-20
Gas (Nm ³ /kg biomasa seca)	1,25-2,45	1,3-1,6	0,86-1,14
PCI MJ/Nm ³	3,7-8,4	12,2-13,8	10,3-13,5

Otros estudios realizados son los de Murakami et al. [77] muestran el efecto que tiene el tiempo de residencia de la biomasa sobre el valor calórico del gas resultante, Rapagnà et al. [78] hicieron un estudio sobre la gasificación de biomasa utilizando un catalizador níquelado, realizaron pruebas en el rango de 600 a 830 °C obteniendo una producción máxima de gas de 2 m³/kg de biomasa de los cuales un 60 % en volumen era hidrógeno. Otro trabajo utilizando catalizadores en la gasificación de la biomasa, es el realizado por Asadullah et al. ellos realizan la gasificación utilizando el compuesto Rh/CeO₂/SiO₂ entre otros catalizadores y gasificaron a baja temperatura 500 °C lo que incrementa la eficiencia térmica del proceso [79].

P. Lv et al. [80] buscando una producción de gas de síntesis con una relación H₂/CO adecuada para la síntesis de metanol o dimetil éter, realizan la gasificación de serrín de pino empleando un gasificador de lecho fluidizado indirecto y dolomita como catalizador. Producen un gas con una relación H₂/CO desde 1,87 a 4,45 cambiando la temperatura de gasificación como la cantidad de dolomita por kilogramo de biomasa introducida.

No solo se han realizado estudios variando parámetros de operación en los gasificadores de lecho fluidizado, las configuraciones de estos también se presentan como una oportunidad para el desarrollo de mejores procesos de gasificación. Cao et. al. [81] proponen una distribución nueva de un lecho fluidizado circulante con el objetivo de crear una zona de alta temperatura que permita transformar los alquitranes y arrastrados por el gas antes de que este salga del reactor. Su diseño a escala de laboratorio crea una zona caliente en la parte superior del gasificador donde mezclan una parte del gas producido con una corriente secundaria de aire para quemarlo y craquear los hidrocarburos presentes e incrementar el poder calorífico del gas para aplicaciones de generación de energía.

1.16 Equipos auxiliares en la gasificación

Los equipos auxiliares en una instalación de gasificación varían dependiendo del tipo de gasificador y las características de la materia prima. Estos equipos pueden ser desde simples tolvas de almacenamiento hasta sistemas de secado y/o triturado de la biomasa. Los sistemas de limpieza de gases también son importantes y se tratan en el siguiente capítulo de forma más detallada [14].

1.17 Secado

La biomasa fresca puede contener hasta un 60% de humedad en peso. La mayoría de los sistemas de gasificación operan con humedades inferiores al 20% por lo que es necesario un proceso de secado. El uso de combustible demasiado húmedo puede dificultar la alimentación de la biomasa y reduce el poder calorífico del gas producido.

El proceso de secado requiere grandes cantidades de energía, lo que reduce la eficiencia global del proceso. Estas ineficiencias pueden ser reducidas aprovechando corrientes de calor de desecho para secar la biomasa. Las fuentes de calor que pueden ser aprovechadas son los gases de escape de las turbinas en el caso de plantas de energía, el calor del gas producido o la combustión de subproductos como los alquitranes.

En el proceso de secado se debe monitorizar la corriente de gas de salida ya que si la temperatura es demasiado elevada se podrían volatilizar algunos compuestos de la biomasa produciendo un humo azul que puede ser peligroso. Estas emisiones se originan cuando la temperatura de la biomasa es superior a los 100 °C.

Otro peligro que debe vigilarse con el uso de secadores es la explosividad o inflamabilidad de los gases liberados por el proceso de secado o por la formación de

nubes de polvo combustible que son altamente explosivas. Una alta concentración de oxígeno sumado a una alta temperatura puede ocasionar la ignición de la biomasa.

Existen diversos tipos de secadores comercialmente disponibles, la selección del secador apropiado depende de varios factores. El tamaño de partícula que se pretende secar, el tipo de combustible y la capacidad de secado son factores que se deben tomar en cuenta.

Los secadores de piso perforado son los sistemas más simples para el secado de biomasa. Son principalmente empleados para secar granos y secan la materia por lotes y son elegibles para pequeñas plantas de energía (< 1 MW). Estos sistemas consisten en un cajón con el piso perforado para permitir el paso de un gas caliente. El material a secar forma un lecho fijo sobre el piso perforado. Se recomienda una altura del lecho de 0,4 a 0,6 m. El material seco debe mezclarse completamente y con frecuencia es almacenado para que alcance la humedad de equilibrio.

Los secadores de cinta transportadora ofrecen la simpleza de los secadores perforados pero permitiendo un suministro continuo de material seco. El material es transportado sobre una cinta permeable a lo largo del secador, mientras un medio secante es soplado por ventiladores. El secado que ofrece este sistema es muy homogéneo gracias al poco grosor del material en la banda (2 – 15 cm). El tiempo de residencia del material en el secador puede ser ajustado modificando la velocidad de la cinta. La temperatura de la cinta está limitada a 350 °C por los problemas que surgen en los lubricantes, cadenas y rodillos a temperaturas mayores.

Los secadores rotatorios son usados ampliamente para secar grandes de material. Estos dispositivos están compuestos de una carcasa cilíndrica que rota lentamente (1 a 10 rpm). El diámetro del cilindro es de 1 metro para pequeñas cantidades o de hasta 6 m para grandes cantidades de material. Unas aletas longitudinales dentro del cilindro levantan el material y lo hacen caer en cascada mientras el medio gasificante recorre el cilindro longitudinalmente. El secador esta ligeramente inclinado para que el material avance al rotar el cilindro.

Una desventaja de este tipo de secador es que requiere de mayores volúmenes de gas debido a su baja eficiencia de transferencia.

1.18 Triturado

Los procesos más comunes para reducir el tamaño de la biomasa son los molinos de martillos y las trituradoras de cuchillas. Las cuchillas son dispositivos que rotan a altas velocidades y son mejores para triturar madera. La madera entra por un orificio cerca de las cuchillas donde las navajas del cilindro cortan a madera en piezas más pequeñas. Se debe tener el cuidado de eliminar cuerpos extraños ya que pueden dañar las cuchillas.

Los molinos de martillos también son dispositivos que rotan, pero en lugar de tener unas navajas para cortar la biomasa, esta es golpeada por martillos de metal. Al caer la biomasa dentro del molino, es golpeada por los martillos que rotan a gran velocidad. La biomasa es pulverizada entre los martillos hasta que alcanza un tamaño tal que puede pasar a través de una rejilla que se encuentra al fondo del molino. La rejilla determina el tamaño de partícula máximo. Para emplear este tipo de molino es preferible que la biomasa esté seca, ya que facilita la reducción de la biomasa. Los molinos de martillos operan mejor si el tamaño inicial de la biomasa es inferior a 4 cm.

Los molinos son una opción atractiva para la reducción de residuos forestales. Consisten de un tubo rotatorio que alimenta un molino de martillos. El molino descarga el material en una cinta que sale del molino. Las ventajas de este equipo son su movilidad y su capacidad para manejar grandes objetos. La movilidad de estos

sistemas posibilita la trituración in situ reduciendo los costes de transporte al aumentar el empaquetado de la biomasa.

1.19 Sistemas de alimentación

Los sistemas de alimentación de la biomasa consisten en tolvas u otros sistemas de almacenamiento y sistemas de transporte. Los sistemas de alimentación son diseñados dependiendo del tipo de proceso y el material a alimentar. La capacidad de las tolvas depende del tamaño de planta y el transporte del tipo de partícula.

Un sistema de alimentación debe proveer la biomasa de forma continua y suave y permitir el control de la velocidad de alimentación. El sistema debe ser flexible permitiendo un rango razonable de tamaño de partícula y debe conservar la presión del sistema para evitar la fuga de gases por el sistema de alimentación.

El transporte de la biomasa puede ser logrado por tres métodos: transporte neumático, un tornillo o una cinta. El transporte neumático es efectivo para trasladar un material triturado a largas distancia. Los costes son reducidos aunque el sistema neumático requiere de mucha energía para generar altas presiones. Los tornillos son empleados para el transporte de materia triturado en distancias cortas. Son dispositivos baratos y no consumen mucha energía, pero están limitados a distancias inferiores a 6 metros. Las cintas transportadoras son prácticas para transportar la biomasa sin triturar en largas o cortas distancias, son baratas y consumen poca energía.

Los sistemas de alimentación en los gasificadores pueden ser muy complejos o muy sencillos dependiendo del tipo de gasificador [16].

1.20 Aspectos ambientales de la gasificación

Existe poca información sobre las emisiones de los gasificadores de biomasa. Estas dependen del tipo de gasificador, el combustible utilizado, los parámetros de operación del gasificador (temperatura y presión) y los sistemas de acondicionamiento empleados. Por ejemplo, un gasificador con transferencia indirecta genera un flujo de gases ocasionados por la utilización del combustible adicional para generar el calor necesario para la gasificación.

Pero no sólo el gasificador en si puede ocasionar daños ambientales, los sistemas de almacenamiento, pre-tratamiento y pos-tratamiento deben ser vigilados igualmente.

El polvo que puede originarse por el tratamiento mecánico de la biomasa y el almacenamiento de esta, o las cenizas o partículas de carbón formadas por la gasificación crean diversos problemas:

- Formar una nube explosiva que al combinarse con el oxígeno suficiente puede causar grandes daños
- Daños pulmonares por la inhalación del polvo, irritación en los ojos o la piel

La necesidad de producir un gas libre de contaminantes o alquitranes ocasiona que estos se concentren por los dispositivos de limpieza, aunque se está haciendo un esfuerzo para desarrollar sistemas de limpieza que no generen desechos, si son generados, estos deben ser tratados. Los condensados del gas producido pueden contener ácido acético, fenoles u otros compuestos orgánicos oxigenados que pueden ser solubles o no en agua. Existe el riesgo que estos compuestos contaminen el agua.

Los alquitranes como otros condensados, son tóxicos y requieren una disposición cuidadosa. Es recomendable que los alquitranes se reciclen al gasificador para aumentar la eficiencia del sistema y reducir la necesidad de tratar estos compuestos.

Como los alquitranes son un gran problema para las aguas residuales, se han realizado esfuerzos para disminuir su impacto mediante:

- Es craqueo térmico de los alquitranes en el gasificador o en un dispositivo posterior
- Aplicar sistemas de limpieza en caliente para evitar el lavado de los alquitranes del gas
- Modificar las temperaturas de gasificación para reducir la producción de alquitranes

Las cenizas y el carbón presentan problemas similares a los ocasionados por los polvos de la biomasa. Para evitar incendios estos residuos deben ser almacenados húmedos y esto presenta también problemas, ya que al separar el sólido del agua esta generalmente está contaminada y debe ser tratada antes de ser desechada. La fracción sólida debe ser considerada un residuo industrial y desechado en rellenos sanitarios apropiados.

El manejo de la biomasa también puede ocasionar problemas de olor debido a:

- La degradación de la materia orgánica
- El filtrado de pequeñas cantidades de gas
- El almacenamiento de alquitranes, aguas residuales, ceniza y otros subproductos.

Los alquitranes de la madera tienen un olor fuerte y característico, incluso en bajas cantidades.

Si el combustible empleado contiene azufre o nitrógeno, el gas producido contendrá gases olorosos como el H_2S , COS o NH_3 . Los alquitranes o las aguas residuales pueden estar contaminados con compuestos aun más olorosos, aunque para la gasificación de la biomasa esto rara vez es un problema por los bajos niveles de azufre y nitrógeno que posee.

El ruido también es un problema ambiental en cualquier sitio que existan partes mecánicas en operación. En algunas partes de una planta de gasificación el ruido puede ser considerable como en :

- El equipo de recepción-almacenamiento, triturado
- El sistema de alimentación
- Compresores o bombas de vacío

La operación de una planta de gasificación requiere de medidas para prevenir daños personales importantes. Se debe vigilar desde la explosividad de los polvos de biomasa, la fuga del parte de gas producido que es altamente inflamable no solo puede ocasionar incendios, la presencia de monóxido de carbono en el gas puede ocasionar el envenenamiento si no es monitorizado y se llega a altas concentraciones de este en un ambiente cerrado. Otro de los peligros importantes a la salud del operario son los compuestos tóxicos, como los alquitranes entre otros, por lo que deben de ser manejados con mucho cuidado.

1.21 Aspectos económicos de la gasificación

No existe mucha información relacionada con los costes de instalación de plantas de gasificación de biomasa; sin embargo existen estudios de distintos autores que dan información sobre distintos tipos de plantas. Algunos de estos estudio incluyen los costes de los equipos auxiliares y equipos de aprovechamiento del gas producido.

Bridgwater en [82] hace un análisis técnico y económico de las instalaciones de gasificación de biomasa para la producción de energía. Reporta los costes de instalación de distintas tecnologías de generación de energía a partir de la biomasa y considera que aunque los costes de los proyectos iniciales son elevados, la instalación

de más proyectos disminuiría eventualmente los costes de instalación de proyectos posteriores por la reducción del coste de la curva de aprendizaje. Al analizar los costes de instalación de una planta de 10 MW empleando un gasificador atmosférico, divide los costes por elementos del sistema, los costes que presenta son a modo de referencia para establecer un orden de magnitud de estos. En su trabajo considera que el 45 % del total del coste de la planta de gasificación es para el gasificador y el resto está repartido entre sistemas de almacenamiento (12,5 %), trituración y cribado (7,5 %), secado (12,5 %), recuperación de calor (7,5 %) y sistemas de craqueo y limpieza (15 %)

En [83] Bridgwater et. al. realizaron una comparación técnico-económica entre la producción de energía mediante la pirólisis, gasificación y la combustión de la biomasa. Para esto plantean una serie de modelos para obtener los costes y el desempeño de los sistemas. Los modelos incluyen el pre-tratamiento de la biomasa, la combustión, la gasificación presurizada y atmosférica, la pirólisis y la generación de energía mediante un motor diesel o una turbina de gas. Los modelos calculan las eficiencias, los costes de capital y los costes de producción.

Los cálculos de eficiencia y costes son divididos en módulos que combinan para evaluar los distintos sistemas que propone. Los costes de capital son los costes totales de la planta e incluyen el equipo básico, construcción, tubería, instrumentos, etc. Los costes de producción de energía esta dado dividiendo los costes de producción anual entre la cantidad de electricidad generada. Los costes de producción anual es la suma de:

- Costes de transporte
- Amortización de capital
- Costes de material (catalizadores)
- Costes de operación (las necesidades de personal dependen de la capacidad de la planta)
- Costes de equipo (agua de calderas, agua de enfriamiento y electricidad)
- Costes de mantenimiento
- Costes de administración

Para el modulo de gasificación atmosférica, incluye el mecanismo de alimentación, el gasificador, un reformador catalítico y un sistemas de limpieza de gases. Calculan el coste haciendo una regresión de una serie de 14 datos. Los costes originales fueron normalizados basándose en que los costes relativos del gasificador y del sistema de limpieza eran 100 y 40 respectivamente. Para agregar el coste de un sistema de reformado por craqueo se asumió que el coste era el mismo que el del gasificador, suponiendo que ambos son lechos fluidizados. Sin embargo como el coste del gasificador incluye algunos equipos auxiliares que no es necesario duplicar para añadir un sistema de craqueo. Por lo que asumieron que el craqueador añade un 50% al coste del gasificador o (50/140) % del coste total. Esto significa que un sistema de gasificación con craqueo es (190/140) % del coste total original.

Con estos elementos proponen dos ecuaciones para el cálculo del coste de los sistemas de gasificación sin craqueo y con craqueo:

$$CTP = [30,82x(Q_h x 1000)^{0.6983}] \quad (35)$$

Para el sistema de gasificación sin craqueo y

$$CTP = [30,82x(Q_h x 1000)^{0.6983}] x \frac{190}{140} \quad (36)$$

Para el sistema de gasificación con craqueo

Donde CTP es el coste total de la sección de gasificación en k€₂₀₀₀

Y Q_h es la cantidad de biomasa alimentada al gasificador en toneladas secas por hora.

Para un gasificador presurizado realizan un análisis similar al anterior, pero sólo con 4 datos por lo que el coste de planta no tiene mucha certidumbre. La ecuación resultante de la regresión de estos puntos se asume como el coste de planta de una tecnología novel y como la primera instalación. La ecuación es:

$$CTP = [94,5x(Q_h \times 1000)^{0.6384}] \quad (37)$$

Donde CTP es el coste total de planta del módulo presurizado en $k\text{€}_{2000}$

Q_h es el flujo de biomasa alimentado al gasificador en toneladas secas por hora.

J. Sadhukhan et. al. presentan un modelo de gasificación de biomasa para la producción de calor y energía en [84]. Se basan en una planta de 340- 370 MW para estimar los costes de las diferentes secciones de la planta con un coste de la biomasa de 40 euros/tonelada.

Anexo 2 Sistemas de limpieza del gas

Los sistemas para la limpieza del gas de gasificación de la biomasa son una parte importante dentro de una planta de gasificación, la eliminación de impurezas o compuestos indeseados del gas es una etapa inevitable si se quiere hacer un uso correcto del gas en los distintos procesos de aprovechamiento del gas.

Los sistemas de limpieza están vinculados al tipo de proceso en el cual va a ser empleado el gas. Algunos procesos como la combustión en caldera o la co-combustión con carbón, no requieren de una limpieza exhaustiva del gas, por el contrario, en los sistemas en donde se emplea la síntesis catalítica de algún producto, es muy importante eliminar compuestos contaminantes del gas, ya que dañarían los catalizadores.

Desde inicios de 1970 hasta 1990 diversos grupos de investigación y desarrollo han intentado comercializar sistemas de gasificación con motores de combustión interna para la producción de electricidad y energía mecánica a pequeña escala. Los motores de combustión pueden utilizar efectivamente el gas producido pero algunos sistemas tuvieron fallas después de varias horas de operación por problemas de acumulación de alquitranes en las válvulas.

Desde 1980 se han realizado esfuerzos significativos hacia el desarrollo de métodos para limpiar el gas producido en la gasificación de la biomasa. Gran parte de estos esfuerzos estaban relacionados al potencial de emplear gasificadores de gran tamaño acoplados a turbinas de gas para generar energía.

El desarrollo de sistemas de limpieza para el gas producido también está motivado en el lograr cumplir con los límites de emisiones en zona urbanas. Existen plantas que proveen gas combustible derivado de la biomasa para la co-combustión junto con el carbón y deben cumplir con las regulaciones medioambientales.

El uso de la gasificación de la biomasa para producir combustibles como los líquidos F-T, está recibiendo un interés renovado. Los sistemas para producir estos combustibles deben tener un gas con la misma calidad que los sistemas que emplean turbinas, siendo necesario remover partículas y alquitranes. Estos sistemas también requieren de una transformación catalítica para producir un gas de síntesis con una razón hidrógeno/monóxido de carbono específica. Es deseable que el gas limpio salga a una temperatura superior a la temperatura de trabajo del proceso F-T para incrementar la eficiencia ($T > 350$) [19].

Existe también un interés renovado en la producción de hidrógeno para su uso en células de combustible. La producción de gases ricos en hidrógeno requiere un acondicionamiento del gas quizás aún más condicionado, siendo necesario remover no solo los alquitranes y las partículas, sino también los hidrocarburos ligeros, el monóxido de carbono y otros.

Como resultado del desarrollo de estos procesos, el tema de la limpieza de gases también ha recibido un interés renovado. El mayor interés se encuentra en el desarrollo de sistemas de limpieza relacionado con los gasificadores comerciales a gran escala.

La producción de gases para la síntesis de combustibles, químicos o hidrógeno requieren un gas de gran calidad. Los requerimientos básicos del gas de síntesis son:

- El gas debe tener poseer una energía media, ser producido por calentamiento indirecto o con oxígeno por oxidación parcial. La dilución del gas con nitrógeno es indeseable.
- Es preferible la gasificación presurizada para evitar la necesidad de compresión en sistemas posteriores.

- La cantidad de partículas debe ser mínima $<0,02 \text{ mg/Nm}^3$.
- La cantidad de alquitranes debe ser baja $<0,1 \text{ mg/ Nm}^3$.
- Los niveles de azufre deben ser $< 0,1 \text{ mg/ Nm}^3$
- Los hidrocarburos deben ser bajos para evitar la dilución o el envenenamiento del catalizador
- Metano $<3\%$ o se requerirá un proceso de reformado
- Contenido de olefinas $< 4 \text{ mg/ Nm}^3$
- Contenido de etileno $< 0.1 \text{ mg/ Nm}^3$
- Las relaciones H_2/CO deben ser la apropiadas

2.1 Eliminación de partículas

Generalmente la corriente de gas que sale del gasificador contiene partículas. Estas partículas consisten de material biomásico sin transformar (ceniza o carbón) o material del lecho del reactor. Estas partículas pueden ocasionar daños en los equipos posteriores (motores, reactores, bombas, etc) por lo que deben ser removidas.

La mayoría de los gasificadores de gran escala utilizan reactores fluidizados de lecho burbujeante o lecho circulante para garantizar la uniformidad de las condiciones de gasificación. Estas condiciones de alta turbulencia ocasionan una presencia elevada de partículas en la corriente de gas producida, por lo que son necesarios equipos para separar estas partículas.

Una fuente importante de partículas es el material mineral que se encuentra en la biomasa. Al ocurrir la gasificación estos minerales pueden ser retenidos por el lecho o escapar del reactor arrastrados por el gas. La concentración de minerales en la biomasa es del 1-2% para biomasa leñosa, hasta 10% en residuos herbáceos y de 15-20% la paja de cereales [18].

El carbón vegetal producido durante la combustión parcial de la biomasa también puede convertirse en un contaminante en el gas. Si las partículas de carbón son lo suficientemente pequeñas para escapar del reactor sin que se transformen en gas, no solo contaminan la corriente del gas producido, sino que disminuyen la eficiencia de conversión del gasificador. El separar estas partículas de la corriente de gas y reintroducirlas al gasificador incrementa la eficiencia del gasificador.

Los ciclones son ampliamente utilizados para separar partículas grandes de la corriente de gas como una etapa inicial de limpieza con una pérdida de presión muy pequeña. Son baratos de construir y operar y la utilización de múltiples ciclones incrementa la eficiencia de separación. Estos elementos aprovechan la fuerza centrífuga para separar los sólidos del gas, para esto dirigen el gas hacia una trayectoria circular. Por inercia, las partículas no son capaces de seguir la misma trayectoria que el gas y son separadas de este.

Los ciclones son altamente efectivos para eliminar partículas grandes y pueden operar en un amplio rango de temperaturas, que se ve limitado por el material con el que está construido el ciclón. Ya que pueden operar a altas temperaturas y la pérdida de calor latente por el empleo de estos sistemas es muy baja.

Los lavadores (scrubbers) remueven partículas utilizando líquidos atomizados (usualmente agua) sobre la corriente de gas. Las partículas en el gas chocan con las gotitas de agua y son arrastradas. Los lavadores de gases más comunes tienen un diseño de venturi para crear una caída de presión que permita al líquido sea fácilmente atomizado dentro de la corriente de gas.

La eficiencia de los lavadores va de 95-99% de partículas superiores a 1 μm y un 99% de partículas mayores a 2 μm en un rango de presiones de 2.5 a 25 kPa. Sin embargo se emplean a temperaturas inferiores a 100°C por lo que se pierde calor. Para aplicaciones como generación de energía o reformado es deseable un sistema de limpieza de gases a mayor temperatura.

Las partículas del venturi son removidas de la corriente de gas mediante un desnebulizador. Este puede ser un ciclón, un lecho empacado u otro tipo de colector. La mayoría de los sistemas de gasificación de biomasa utilizan lavadores como sistema principal para remover alquitranes más que partículas. Remover las partículas por separado puede evitar la condensación de los alquitranes sobre la superficie de las partículas ayudando a prevenir el taponamiento de la superficie de los filtros.

Los precipitadores electrostáticos (ESP por sus siglas en inglés) aplican un voltaje eléctrico mediante unos electrodos para cargar las partículas y después separarlas sin afectar la composición del gas. Las partículas cargadas son recolectadas mediante platos cargados con la polaridad opuesta a la de las partículas. Las partículas al pasar por los platos se depositan sobre la superficie de estos. Los colectores son limpiados mediante métodos húmedos o secos. La limpieza en seco emplea métodos mecánicos y pueden ser operados a temperaturas mayores a 500 °C. La limpieza húmeda de los colectores remueve las partículas haciendo fluir una delgada capa de agua sobre la superficie del plato y su operación está limitada a temperaturas de 65 °C. La eficiencia de separación depende de la resistividad de las partículas y del contenido de álcalis y azufre. Por su gran tamaño y alto coste, solo es adecuado para instalaciones a gran escala. Han sido utilizados en instalaciones de gasificación tanto de carbón como de biomasa.

Los filtros permiten pasar el gas a través de un medio poroso que recolecta las partículas de 0,5 a 100 μm . Debido al reducido tamaño de poro, la diferencia de presión se incrementa a través del filtro. Los tipos comunes de filtros son (a) los filtros de vela metálicos o cerámicos, (b) filtro de mangas y (c) filtro de lecho empacado.

Los filtros de vela pueden operar a altas temperaturas lo que los hace atractivos para limpieza de gases muy calientes, por lo que se disminuyen las pérdidas de calor latente. En sistemas de gasificación de biomasa de gran tamaño este tipo de filtros pueden ser operados para remover partículas pequeñas, podrían soportar medias y altas temperaturas dependiendo del material con que estén contruidos. Filtros de este tipo han sido operados a 650-700° con buenos resultados [85].

Este tipo de filtros han sido utilizados en otras industrias para eliminar partículas, pero su utilización en sistemas de gasificación de biomasa es reciente. En sistemas de gran tamaño, el uso de filtros metálicos puede requerir que se enfríe el gas parcialmente para prevenir daños en el metal. Los filtros cerámicos pueden ser operados a mayores temperaturas pero son frágiles y pueden fracturarse por estrés térmico. También son susceptibles a reaccionar con compuestos alcalinos presentes en el gas que pueden llevar a una descomposición u obturación del filtro.

Los filtros de mangas emplean material tejido para retener partículas incluso menores al micrómetro, la separación del sólido se efectúa haciendo pasar el gas con partículas en suspensión a través de la tela que forma la manga, de esa forma las partículas quedan retenidas entre las aberturas de la tela formando una torta filtrante. De esta manera la torta va engrosando con lo que aumenta la pérdida de carga del sistema. Para evitar disminuciones en el caudal se procede a efectuar una limpieza periódica de las mangas, sacudiéndolas o mediante un retrolavado con algún gas para remover las partículas acumuladas. Los filtros de mangas emplean material tejido que pueden operar a temperaturas de hasta 350 °C [18].

Los filtros de lecho empacado utilizan material cerámico o arena como lecho para retener las partículas mientras el gas circula a través del lecho. Las partículas retenidas deben ser removidas periódicamente mediante un retrolavado. Instalaciones de pequeña escala han empleado carbón activado o serrín como lecho empacado para remover tanto alquitranes como partículas del gas. En sistemas más grandes el problema es que la gran cantidad de partículas que se pueden acumular pueden ocasionar problemas de operación. Como consecuencia de esto este tipo de filtros no suelen ser utilizados en instalaciones grandes.

Existen otras tecnologías menos comunes como son los separadores rotacionales de partículas y son una alternativa para separar líquidos o sólidos de la corriente de gas. El elemento principal de este separador es un filtro rotante que está compuesto de un gran número de canales orientados axialmente que rotan sobre un eje axial común (ver Figura 61). Las partículas sólidas y los líquidos presentes en el gas fluyen a través de los canales siendo arrojados a las paredes de los canales por la fuerza centrífuga. El gas limpio sale de los canales mientras que las partículas separadas se quedan adheridas a las paredes de los canales [86].

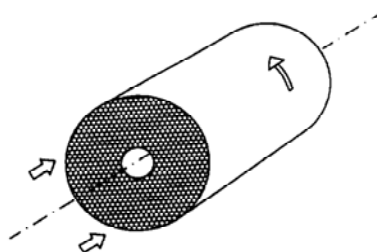


Figura 61. Elemento principal del separador rotacional de partículas [87].

2.2 Eliminación de compuestos alcalinos

En la biomasa se encuentran numerosos compuestos alcalinos (CaO , K_2O , P_2O_5 , MgO , Na_2O , SiO_2 , SO_3). Estos compuestos se vaporizan a temperaturas superiores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$ que al condensarse en equipos posteriores al gasificador (intercambiadores, turbinas, etc) se adhieren al metal corroyéndolo. Las sales alcalinas envenenan los catalizadores usados en el craqueo de alquitranes, el reformado del gas de síntesis o la síntesis de hidrocarburos. Se pueden remover los compuestos alcalinos enfriando el gas por debajo de los $600\text{ }^\circ\text{C}$ permitiendo la condensación del material en partículas sólidas y pasándolo por filtros. La remoción de compuestos alcalinos en gases calientes permanece en etapa experimental.

Actualmente el método más eficiente para remover los compuestos alcalinos es enfriar el gas y utilizar filtros electrostáticos, filtros de mangas o lavadores para remover las partículas condensadas. Aunque este método es eficiente para remover los compuestos se pierde una cantidad de energía latente que disminuye la eficiencia del sistema.

2.3 Eliminación de compuestos nitrogenados

Los compuestos nitrogenados que se producen en el gasificador incluyen el amoníaco, cianuros, tiocianuros, óxidos de nitrógeno, nitrógeno molecular y varios compuestos aromáticos [88]. Al gasificar la biomasa el contenido de nitrógeno se transforma principalmente en amoníaco, de no ser removido este amoníaco se puede transformar en óxidos de nitrógeno (NO_x) en procesos de combustión. Por las características de la

biomasa, las cantidades de amoníaco formado por la gasificación suelen ser bajas. Si no importa el enfriamiento del gas, la remoción del amoníaco se puede llevar a cabo mediante un lavador de gases. Para la eliminación del amoníaco a altas temperaturas se puede emplear dolomita, un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de hierro.

Durante la gasificación también se producen óxidos de nitrógeno pero las concentraciones de estos no son tan altas como para ser un problema. Los NO_x se producen por la reacción entre una molécula de nitrógeno o algún compuesto de nitrógeno con oxígeno a temperaturas elevadas típicas en los sistemas de combustión. Las temperaturas en los sistemas de gasificación y por su ambiente necesario para que se lleve a cabo (oxígeno limitado) minimizan la producción de NO_x .

La eliminación catalítica del amoníaco se realiza en el mismo rango de temperaturas que la eliminación catalítica del alquitrán 700-900 °C [89]. Empleando catalizadores de hierro se ha logrado la eliminación del 99% del amoníaco. La eliminación de amoníaco con catalizadores es atractiva ya que puede realizarse a altas temperaturas, disminuyendo la pérdida de calor mejorando la eficiencia del proceso.

Cuando no importa mantener la temperatura del gas el uso de un simple lavador de gases es suficiente para remover el amoníaco.

2.4 Eliminación de compuestos sulfurados

El contenido de azufre en la biomasa es muy bajo (<0,5 %) y durante la gasificación se transforma en H_2S y SO_2 , esto ocasiona que el contenido de compuestos sulfurados en el gas producido sea lo suficientemente bajo como para ser empleado en la mayoría de los procesos posteriores a la gasificación sin problemas. Por ejemplo, en la co-combustión el uso del gas producido diluye el contenido de azufre emitido por la combustión del carbón, permitiendo que la concentración de compuestos sulfurados en general sea reducida. En la mayoría de los procesos donde el gas es empleado como combustible no es necesaria la eliminación del azufre. Sin embargo algunos procesos son muy sensibles a la presencia del azufre, algunos catalizadores para la síntesis de metanol pueden ser envenenados de forma irreversible. El SO_2 puede ser removido mediante el uso de lavadores y están probados comercialmente. El uso de piedra caliza, dolomita u CaO pueden ser empleados para eliminar el SO_2 y el H_2S .

La presencia de azufre en el gas afecta a aplicaciones como la síntesis de metanol donde el azufre envenena el catalizador de cobre. Para evitar estos existen tecnologías que se han empleado exitosamente en la gasificación de carbón por muchos años. En la mayoría de los sistemas de gasificación de carbón el azufre es eliminado empleando sistemas de baja temperatura.

Se han desarrollado investigaciones para remover el azufre a alta temperatura. En los procesos de alta temperatura los compuestos de azufre son absorbidos por pellets de óxidos de metales a temperaturas de 480 °C. Los pellets se encuentran en reactores de lecho móvil que se regeneran externamente.

2.5 Eliminación de alquitranes

Se denomina alquitranes a los compuestos orgánicos que se encuentran en el gas producido con la excepción de los hidrocarburos gaseosos. Los alquitranes son los compuestos de la biomasa que no se alcanzan a descomponer totalmente en gases ligeros. Remover estos compuestos es el mayor obstáculo que enfrenta la comercialización del proceso de gasificación [90].

La presencia de alquitranes en el gas puede ser tolerada en algunas aplicaciones como en los quemadores. En esta situación la condensación de los alquitranes puede

evitarse y el contenido energético de los alquitranes puede ser aprovechado incrementando el poder calorífico del gas. Los alquitranes que se condensan al enfriarse el gas pueden obstruir los componentes posteriores al gasificador como tuberías, bombas y otros equipos.

Las técnicas para eliminar la presencia de alquitranes en el gas esta categorizada como: a) técnicas primarias de eliminación y (b) técnicas secundarias de eliminación. Las técnicas primarias hacen referencia a la eliminación de los alquitranes dentro del mismo gasificador tratando de evitar que sea necesario un equipo externo para eliminarlos. Dentro de las técnicas primarias se encuentran el diseño y optimización de las condiciones de gasificación y la utilización de catalizadores dentro del gasificador.

El añadir catalizadores como la dolomita, caliza, olivino, carbonatos alcalinos, catalizadores de níquel, catalizadores de óxidos de metales, zeolitas en el lecho del gasificador con o sin arena, ayuda a reducir los alquitranes e incrementan las reacciones de reformado dentro del gasificador, incrementando así la eficiencia de conversión de carbón. Es posible disminuir la presencia de alquitranes modificando las condiciones a las cuales se realiza la gasificación, aunque en ocasiones la reducción de los alquitranes también lleva a una disminución del poder calorífico del gas o una menor eficiencia del gasificador, por lo que debe considerarse las condiciones optimas para tener una mejor calidad del gas.

Las técnicas secundarias a su vez se han planteado desde dos enfoques básicos para remover los alquitranes del gas producido. El más común es eliminar las gotas condensadas empleando sistemas similares a los de la remoción de partículas, lavadores, filtros, precipitadores, etc. Para lograr esto es necesario enfriar el gas de modo que se produzcan las gotas de alquitrán condensado. Adicionalmente al método físico, se están desarrollando métodos catalíticos y térmicos para convertir los alquitranes en gases [91]. La destrucción de los alquitranes mediante filtros catalíticos se puede lograr a temperaturas de 750- 900 °C.

Los precipitadores electrostáticos húmedos remueven los alquitranes basados en los mismos principios que se emplean con la eliminación de partículas, ionizando las partículas de alquitrán seguido por la recolección de las gotitas de alquitrán sobre un punto cargado con la polaridad opuesta. Para colectar el alquitrán se prefiere un diseño de tubos y alambres en lugar de los platos utilizados en los colectores de partículas. La superficie del colector se lava constantemente para remover el alquitrán. Estas tecnologías operan a bajas temperaturas para evitar la vaporización del alquitrán.

Existen también varios tipos de filtros que son empleados en la gasificación de la biomasa para remover los alquitranes. El alquitrán es eliminado por el choque del aerosol condensado sobre la superficie del filtro. El problema del uso de filtros es que la limpieza del filtro se dificulta ya que el alquitrán está en estado líquido y se además hay partículas sólidas se forma una masa que no puede ser eliminada de la superficie del filtro fácilmente. Estas características hacen que este tipo de filtros sean menos elegibles para remover alquitranes.

Los filtros de lechos empacados son empleados en sistemas a pequeña escala. Aunque son buenos eliminando el alquitrán presentan desventajas similares a los filtros descritos anteriormente en cuanto a la dificultad para limpiar el filtro. En sistemas a gran escala no son viables debido a las dificultades de operación que supone la limpieza del filtro y manejo de los desechos y los costes de operación.

Los ciclones y otros separadores centrífugos potencialmente pueden ser empleados para remover los alquitranes. A pesar de esto la viscosidad del alquitrán depositado sobre la superficie de estos dispositivos hace difícil su eliminación, por lo que no son prácticos.

Los lavadores de gases remueven los alquitranes mediante el impacto de los alquitranes con las gotitas de agua atomizadas en su interior. Las gotas y el alquitran pasan por un desnebulizador o decantador. El uso de agua en estos sistemas exige que la temperatura de salida de los gases sea de 35-60 °C.

El uso de lavadores en gasificación de biomasa a pequeña escala no es tan efectivo para remover alquitranes. Por ejemplo los lavadores que atomizan el agua, remueven menos de la mitad de los alquitranes presentes en el gas.

El proceso de lavado de gas con aceites (OLGA por sus siglas en inglés) desarrollado por el centro de investigación en energía de Holanda (ECN) se basa en múltiples etapas de lavado en donde el gas producido es limpiado utilizando un aceite de lavado especial. En la primera sección el OLGA el gas es enfriado por el aceite. Los alquitranes pesados se condensan y son recogidos, después se separan del aceite y pueden ser reciclados al gasificador como materia prima. En la segunda etapa del OLGA los alquitranes más ligeros son absorbidos por el aceite. El aceite es regenerado eliminando los alquitranes, si la gasificación se realiza empleando aire o vapor, el aceite es regenerado empleando un chorro de aire caliente para eliminar los alquitranes. El aire empleado para la regeneración del aceite es empleado después como medio gasificante dentro del gasificador. La eficiencia de eliminación de alquitranes de este proceso es de >99%. El uso del proceso OLGA no está sujeto a una sola aplicación del gas, este puede ser utilizado en instalaciones de cogeneración o ser empleado en aplicaciones más avanzadas. El proceso se ha probado con gas producido por distintos tipos de gasificadores con buenos resultados, mostrando una independencia de la cantidad de alquitranes presentes en la corriente de gas [92].

En los procesos catalíticos o térmicos para eliminar los alquitranes, estos se descomponen formando gas y en algunas ocasiones carbón. Estas opciones de eliminación son atractivas ya que incrementarían la eficiencia de conversión de la gasificación de la biomasa y eliminan la necesidad de un sistema de separación y manejo de los alquitranes.

La utilización de catalizadores para eliminar los alquitranes es atractiva ya que se hace a temperaturas elevadas, disminuyendo las pérdidas de calor latente y aumentando la eficiencia. Los catalizadores empleados para la descomposición de alquitranes son carbonatos que son activados al calcinarlos, catalizadores de níquel de reformado con vapor. Para que sean activos requieren de temperaturas cercanas a los 900 °C [93]. Se han realizado experimentos empleando catalizadores para el reformado de hidrocarburos pesados y han resultado ser muy efectivos para el reformado de los alquitranes de la gasificación de la biomasa, consiguiendo tasas de conversión de 98% para los alquitranes y 40% del amoníaco a temperaturas de 850 a 900 °C [94-98]. Aun queda por resolver el tiempo de vida de los catalizadores, ya que las pruebas realizadas no son comparables con los tiempos de uso comercial.

Mientras que el método catalítico para eliminar los alquitranes opera a temperaturas de 850-900 °C, el craqueo térmico sin emplear catalizadores se produce a temperaturas de 1200 °C o mayores. La temperatura mínima requerida para eliminar efectivamente los alquitranes de la corriente de gas depende del tipo de alquitranes formado. Las dificultades para alcanzar un craqueado completo de los alquitranes y las características económicas y de operación de estos sistemas, hacen del craqueo térmico un proceso poco atractivo para su uso en instalaciones de gran escala.

La aplicación del craqueo térmico quemando parte del combustible tiene la desventaja que el poder calorífico superior del gas se ve disminuido significativamente, haciendo que sea complicado su uso en turbinas de gas o motores convencionales. La eficiencia de gas frío del proceso cae significativamente mediante este proceso. La ECN ha realizado pruebas y ha determinado que la temperatura mínima para craquear los alquitranes de la gasificación de la biomasa a un nivel inferior a 100 mg/Nm³ debes ser

de 1150°C lo que significa una pérdida de hasta 8% de la eficiencia del gas frío para la gasificación en lecho fluidizado con aire a presión atmosférica [99].

2.6 Adecuación del gas de síntesis para la producción de combustibles, químicos e hidrógeno

La aplicación de procesos para limpiar el gas de síntesis depende de los siguientes criterios:

Pureza del gas. La necesidad de pureza del gas de síntesis varía ampliamente. Para aplicaciones como la síntesis de amoníaco, metanol o SNG puede requerir una desulfurización a 100 ppbv o menor. Para aplicaciones de cogeneración con 5 ppm SO₂ es suficiente. Sin embargo no solo debe eliminarse el azufre. Para la síntesis de amoníaco se requiere una concentración máxima de 10 ppm de CO₂. Existen otras limitaciones, por ejemplo para la aplicación del hidrógeno cualquier cantidad de azufre que entre a una unidad PSA resulta en una mayor concentración en el gas residual, donde puede superar los límites de emisiones.

Composición del gas. La solución de lavado debe ser capaz de soportar las impurezas del gas. Los procesos de gasificación de carbón poseen un 5% del azufre en forma de COS y muchos de los sistemas de limpieza no pueden eliminarlo.

Selectividad. La selectividad de un proceso de separación es la habilidad de remover por ejemplo H₂S mientras se deja el CO₂ en el gas. Por ejemplo para la producción de energía es deseable dejar el CO₂ en el gas, ya que contribuye a la masa total que pasa por la turbina, en cambio en la síntesis de líquidos F-T hace necesario un aumento de la presión de trabajo, por lo que es preferible su eliminación del gas de síntesis.

Condiciones económicas. Particularmente la tasa de depreciación o el tiempo de amortización del proyecto pueden influir en el proceso de selección.

2.7 Eliminación del dióxido de carbono

Remover el dióxido de carbono del gas producido es necesario por varias razones. En combinación con el agua es muy corrosivo y destruye las tuberías y equipos a menos que sea parcialmente eliminado o se utilicen materiales de construcción muy caros. Para procesos como la síntesis del metanol o líquidos F-T, la presencia de este gas hace necesario una mayor presión de trabajo.

Existe una gran variedad de tecnologías comercialmente disponibles para remover el CO₂, como los procesos de absorción químicos basados en lavados con soluciones calientes de carbonato de potasio y aminas. También existen procesos criogénicos de absorción.

El sistema de remoción de gases ácidos separa el CO₂ utilizando un solvente. Estos sistemas están basados en la adsorción, absorción, la difusión en membranas o la transformación química, generalmente empleando catalizadores.

Los sistemas de absorción se caracterizan por lavar el gas de síntesis con un líquido solvente que remueve selectivamente el componente ácido (H₂S o el CO₂) del gas. El solvente es regenerado y recirculado al absorbedor. El absorbedor es una columna con bandejas.

Los sistemas de baño químico se dividen en dos grupos las aminas y el carbonato de potasio.

Las aminas disueltas en agua han sido empleada para remover gases ácidos por más de 50 años. Las principales aminas empleadas en el tratamiento de gases de síntesis son la monoetanolamina y la dietanolamina (MEA y DEA), la metildietanol-amina

(MDEA) y di-isopropanolamina (DIPA), esta última como componente del solvente Sulfinol.

Existe una variedad de fórmulas que han sido desarrolladas para propósitos específicos, por ejemplo Ucarsol se desarrolló para reducir la corrosión de altas cargas de CO₂ y BASF incluye un activador para acelerar la absorción del CO₂. Exxon desarrolló la familia de aminas de alta selectividad Flexsorb.

Los baños de carbonato de potasio pueden absorber a 100°C. Algunos sistemas como Vetrocoke y Benfield utilizan aditivos para inhibir la corrosión y han sido muy exitosos en la eliminación del CO₂.

Lurgi ha desarrollado dos procesos de tratamiento de gas para la producción de gas de síntesis a alta presión. Rectisol y Purisol. El proceso Rectisol fue desarrollado conjuntamente con German Linde, para remover amoníaco, naftas, cianuros, junto con el CO₂ y compuestos de azufre.

El proceso Rectisol emplea metanol frío como solvente y fue originalmente desarrollado para tratar el gas del gasificador de lecho móvil de Lurgi. A temperaturas de -30 a -60 °C el coeficiente de absorción del metanol es muy elevado. Esto ha hecho que el proceso sea empleado en aplicaciones químicas que requieren una concentración menor a 0,1 ppm de azufre. Sin embargo las bajas temperaturas requeridas hacen que tenga un elevado coste de operación y de capital. El proceso Purisol emplea un solvente de n-metil-pirrolidona y opera a temperaturas de 15 a 40 °C. La selectividad para H₂S y CO₂ es muy elevada [20].

El proceso Selexol fue desarrollado inicialmente por Allied Chemical Corporation [21] y ahora es propiedad de UOP. Este proceso utiliza un solvente físico para remover los gases ácidos de la corriente del gas de síntesis. Generalmente el solvente es regenerado mediante flash a cuatro distintas presiones (20, 5, 2 y 1,05 bar) y este es reciclado a la etapa de absorción. El CO₂ se comprime a 114 bar y es enviado por tuberías a un sistema de almacenamiento o aplicado en otros procesos. El solvente empleado en el proceso está hecho de dimetil éter de polietileno glicol (DEPEG). Opera a una temperatura de 0 a 40 °C. El solvente es químicamente inerte y no es degradable. Es un proceso ampliamente utilizado en procesos de gasificación y en la transformación de gas natural a gas de síntesis [22]. En [23] se pueden encontrar más detalles sobre los procesos para purificar y modificar los gases.

El proceso Sulfinol desarrollado por Shell originalmente era una mezcla de DIPA y Sulfolane (dióxido de tetrahidrotiofeno) un solvente químico y un solvente físico respectivamente. El proceso ha sido empleado en pequeñas instalaciones de gasificación de petróleo para la producción de gas de síntesis.

El proceso Amisol fue desarrollado por Lurgi empleando una mezcla de metanol MEA o DEA, siendo aplicado a sistemas de gasificación de petróleo.

Los sistemas de adsorción son procesos de tratamiento del gas que se basan en la utilización de un lecho sólido donde son adsorbidas las impurezas del gas. Algunos de estos procesos como los de variación de presión (PSA, por sus siglas en inglés) permiten la regeneración del lecho in situ. Los ciclos de adsorción-desorción utilizan los efectos de la temperatura y presión, cambiando de alta presión y baja temperatura para adsorción y baja presión y alta temperatura para la desorción. El ciclo de cambio de presión opera a temperatura constante. Los procesos de cambio de temperatura operan a presión constante.

Los sistemas PSA operan por lotes, sin embargo si se operan múltiples PSA en secuencia pueden ser utilizados para producir una corriente continua de gas [24]. Son empleados cuando se requiere un gas con alta pureza. Para la purificación del

hidrógeno las presiones óptimas son de 15- 30 bar. El rendimiento de producción de hidrógeno es de 80 - 92%, con una pureza de 99 a 99,999 % en mol.

Los sistemas de membrana aprovechan las diferencias de solubilidad y difusión de los gases en membranas poliméricas. La tasa de transporte de un componente a través de una membrana es aproximadamente proporcional a la diferencia de las presiones parciales del componente a ambos lados de la membrana. Las membranas poliméricas han aumentado su número de aplicaciones, incluyendo el procesado del gas natural y para la separación del hidrógeno en el gas de síntesis. Aunque se puede conseguir una separación buena de hidrógeno y CO o nitrógeno. Para separar el CO₂ el sistema no es demasiado bueno [25].

2.8 Ajustes de la relación H₂/CO

El ajuste de la relación H₂/CO depende del proceso en el cual va a ser empleado el gas de síntesis. Para la síntesis de combustibles F-T lo deseado es una relación H₂/CO de alrededor de 1 si se utiliza un catalizador de hierro o de 2,1 aproximadamente si se emplea uno de cobalto.

La reacción de intercambio opera con una variedad de catalizadores a temperaturas desde los 200 °C a los 500 °C. Los catalizadores se diferencian por la temperatura a la que operan.

Los catalizadores de alta temperatura utilizan un catalizador a base de óxido de hierro con cromo o cobre. Las temperaturas de operación son de 300 a 500 °C. Por encima de 500 grados el catalizador se sinteriza y se desactiva. La catálisis de alta temperatura presenta tolerancia al azufre pero pierde dureza mecánica.

La catálisis de baja temperatura se opera de 200 a 270 °C y utilizan catalizadores de cobre-zinc-aluminio. Se utiliza en plantas de amoníaco pero escasamente en plantas de gasificación. La catálisis de media temperatura emplea un catalizador de cobre-zinc-aluminio y opera a temperaturas de 300 °C aproximadamente.

La reacción de intercambio está muy relacionada con la concentración de CO₂ presente en el sistema, entre menos CO₂ esté presente mayor cantidad de CO reaccionará para producir H₂. Por este motivo existen procesos en los que se realizan las dos cosas simultáneamente, captura del CO₂ y la reacción de intercambio agua-gas.

El proceso de intercambio agua-gas con adsorción mejorada (SEWGS por sus siglas en inglés) provee una forma de transformar el CO presente en el gas y remover el CO₂ de la corriente formada. Combina el proceso de intercambio agua-gas con un adsorbente que remueve el CO₂, que a su vez incrementa la producción de H₂ aumentando la eficiencia de conversión de CO. Este proceso es aplicado como un sistema para remover el carbón de los combustibles fósiles antes de que sean empleados en la producción de energía. El carbono es removido quedando una corriente de hidrógeno que posteriormente es utilizada en turbinas de gas donde no se produce dióxido de carbono [100].

Anexo 3 Procesos de aprovechamiento del gas de síntesis

3.1 Proceso Fischer-Tropsch

El proceso fue descubierto a mediados de la década de 1920 y ha sido empleado en lugares donde por distintas razones ha existido escases de petróleo como en Alemania durante la segunda guerra mundial o en Sudáfrica desde el embargo petrolero. En los últimos años, este proceso ha llamado de nuevo la atención debido a los pronósticos del decremento de las reservas petrolíferas para los próximos años.

Actualmente son pocas las instalaciones que utilizan este proceso para producir combustibles, en Sudáfrica la empresa Sasol basa su producción en gasificación de carbón y PetroSA en gas natural. En Malasia otra empresa con tecnología de Shell transforma el gas natural en combustibles líquidos y así varias empresas, Conoco Philips, Chevron y Total trabajan en proyectos o manejan plantas para transformar el carbón a líquidos o el gas natural en líquidos, Choren en Alemania tiene una planta piloto para transformar la biomasa en combustibles líquidos mediante la tecnología FT.

Alemania fue la primer nación industrializada en sintetizar el petróleo cuando Friedrich Bergius en Rheinau-Mannheim en 1913 y Franz Fischer y Hans Tropsch en el Kaiser Wilhelm Institute for Coal Research en Müllheim, Ruhr en 1926 desarrollaron sus procesos para convertir el carbón en petróleo. Sus investigaciones permitieron que compañías químicas como IG Farben, Ruhrchemie entre otras compañías, desarrollaran un combustible sintético que creció de una planta comercial de licuefacción de carbón en 1927 a 12 plantas de licuefacción y nueve plantas de síntesis Fischer-Tropsch (F-T) en 1944 con una producción de 23 millones de barriles de combustible sintético.

El programa de combustibles sintéticos de la gran Bretaña comenzó en la Universidad de Birmingham en 1920. En 1935 Industrial Chemical Industries (ICI) construyó una planta en Billingham que tenía la capacidad de producir 1.28 millones de barriles de petróleo al año.

Alemania y Bretaña tuvieron los programas de síntesis de combustibles más exitosos. Otros programas que tenían plantas a menor escala como el de Francia con tres plantas, Canadá con sus plantas de licuefacción de carbón bituminoso e Italia con sus dos plantas de hidrogenación del petróleo.

El departamento de minas de los Estados Unidos comenzó a investigar la síntesis F-T en 1927 y la licuefacción de carbón en 1936, pero no realizó un trabajo profundo hasta que el gobierno expresó su preocupación por el rápido incremento en el consumo de petróleo en los años posteriores a la segunda guerra mundial. Adicionalmente a lo realizado por el departamento de Minas, los industriales americanos construyeron cuatro plantas para la síntesis de combustibles a finales de 1940 y mediados de 1950, ninguna alcanzó su capacidad instalada antes de ser cerradas en 1950 por problemas económicos y técnicos.

Después de los cierres en los Estados Unidos y hasta la crisis energética de 1973-74 y 1979-81, la mayoría de las investigaciones y desarrollos terminaron, excepto por la construcción en 1955 de la planta de síntesis F-T por la corporación South African Coal, Oil and Gas (SASOL) en Sasolburgo, al sur de Johannesburgo. El deseo de independencia de Suráfrica y la baja calidad de su carbón ocasionaron que se eligiera el proceso F-T sobre el de licuefacción de carbón.

La crisis energética de 1970 revitalizó la investigación y el desarrollo de los combustibles sintéticos en Alemania y los Estados Unidos, que llevó a programas

conjuntos gobierno industria que desaparecieron en cuanto paso la crisis. Gulf Oil, Atlantic Richfield y Exxon en los Estados Unidos, Saarberwerke AG en Saarbrücken, Ruhrkohle AG en Essen, y Veba Chemie en Gelsenkirchen, Alemania construyeron plantas piloto de licuefacción de carbón y F-T en 1970 y principios de 1980 y terminaron su operación por el colapso de los precios de petróleo unos años después.

A mediados de 1990 dos circunstancias ocasionaron un nuevo interés por los combustibles sintéticos en los Estados Unidos: la primera fue que las importaciones de petróleo habían alcanzado el 50% del consumo total y la segunda la abundancia de gas natural equivalente a 800 000 000 000 barriles de petróleo pero inaccesible por gasoducto. Syntroleum en Tulsa, Oklahoma; Exxon en Baytown, Texas; y Atlantic Richfields en Plano, Texas desarrollaron procesos F-T modificados que producían combustibles líquidos a partir del gas natural y por lo tanto ofrecían una manera de reducir la dependencia de los Estados Unidos de las importaciones de petróleo. El Departamento de Energía (DOE) en su centro tecnológico de Pittsburgh durante las décadas de 1980-1990 continuó investigaciones a pequeña escala en la licuefacción del carbón. El DOE señalo que las reservas globales de carbón excedían de en gran manera las reservas de petróleo. Syntroleum, Shell en Malasia y SASOL y Chevron en Qatar han continuado la investigación del proceso F-T mientras que el DOE mantiene en espera sus investigaciones en licuefacción del carbón.

Una combinación de cuatro factores han llevado a varias naciones industrializadas durante varios periodos del siglo veinte a concluir que los combustibles sintéticos podrían contribuir a sus necesidades de combustibles líquidos: (1) el cambio de combustibles sólidos a líquidos como la fuente de energía principal, (2) la invención de los procesos transformación de carbón a líquidos o procesos de síntesis de combustibles de Bergius y F-T, (3) el reconocimiento de que las reservas globales de petróleo son finitas y menores que las reservas de carbón y (4) el deseo de independencia energética [101].

Con la excepción de las tres plantas F-T de Sudáfrica la industria de los combustibles sintéticos como la mayoría de las energías alternas, ha enfrentado una serie de tropiezos e impulsos a lo largo de su historia. A pesar de los tener casi 90 años de investigaciones y desarrollos la síntesis de combustibles no ha emergido como una importante fuente alterna de energía.

3.2 Descripción del proceso y productos

El proceso de síntesis puede ser descrito como la formación de cadenas de hidrocarburos mediante la agrupación de bloques de CH_2 enlazados. La longitud de la cadena del hidrocarburo tiene una gran variación y la probabilidad de que un hidrocarburo tenga una cierta longitud esta denominada como alfa y es descrita en gran medida con la ecuación propuesta por Anderson- Schulz-Flory (ASF). Si la cadena de hidrocarburo es formada por etapas por la inserción de C_1 intermedio con una probabilidad de crecimiento (α) constante, entonces la distribución de la longitud de la cadena está dada por la ecuación de distribución ASF. Asumiendo que α sea independiente de la longitud de la cadena del hidrocarburo la ecuación puede ser:

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right) \quad (38)$$

Donde W_n es la fracción másica de las especies con n número de carbonos.

Actualmente el proceso FT opera en dos modos: El proceso de alta temperatura (300 - 350° C) a base de catalizadores de hierro y empleado para la producción de gasolinas y olefinas de bajo peso molecular. El proceso de baja temperatura (200 - 240° C) puede emplear catalizadores a base de hierro o cobalto y es empleado para producir

ceras lineales de alto peso molecular. Ambos modos de operación emplean presiones altas de 25 bares aunque pueden operar a presiones mayores.

Dado que las reacciones del proceso FT son altamente exotérmicas es muy importante retirar el calor excedente del catalizador de lo contrario se incrementaría de desactivación del catalizador debido a la sinterización y el ensuciamiento, además del aumento en la producción de metano.

El calor retirado del reactor puede ser utilizado para producir vapor que después sería introducido en una turbina de vapor y generar electricidad, entre mayor sea la presión del vapor mayor será la eficiencia de la turbina. La presión del vapor generado en el proceso FT de baja temperatura va de los 10 a los 30 bares, mientras que en el FT de alta temperatura puede producir vapor hasta 70 bares [28].

3.3 Reactores

El desempeño de la síntesis FT depende de la temperatura de reacción. Al incrementarse la temperatura

- Se favorece la formación de metano
- El depósito de carbón y por lo tanto la desactivación del catalizador (particularmente con hierro)
- Se reduce la longitud de cadena promedio del producto, algo indeseable cuando se trata de maximizar la producción de diesel.

Dado que la síntesis FT es altamente exotérmica, es deseable que el reactor permita controlar la temperatura del sistema lo mejor posible. Cuanto más isotérmico sea el proceso, la temperatura promedio del reactor podrá ser mayor [102].

Las reacciones FT tienen lugar en un sistema trifásico. El gas que contiene los reactivos y vapor de agua y los hidrocarburos ligeros, los hidrocarburos más pesados componen la fase líquida y el catalizador es la fase sólida. Los primeros reactores empleados a escala comercial tenían una muy pequeña capacidad de producción para los estándares actuales [27,103].

En los últimos años el creciente interés en la síntesis FT ha propiciado el desarrollo de reactores de gran capacidad que han sido comercializados o están listos para serlo.

Los reactores de lecho fijo multitubular para la producción de hidrocarburos pesados a baja temperatura (200 – 240°C). Reactores de este tipo son empleados por Shell en Bintuli, Malasia para la producción de 470 000 toneladas de hidrocarburos sintéticos por año a partir de gas natural [27,102]. La conversión del gas por paso es más baja utilizando catalizadores de hierro que catalizadores de cobalto y la desactivación del hierro por la acumulación de carbón hacen que el uso de cobalto sea más sencillo en este tipo de reactores.

Reactor de lecho fluidizado. Empleado por Sasol, este reactor es enfriado por tubos en el interior del reactor. Es utilizado para la síntesis en alta temperatura (~340°) para producir compuestos de bajo peso molecular.

Los reactores de lecho en suspensión (slurry bed reactors) desarrollados por Sasol y Exxon que son enfriados internamente mediante tubos. La síntesis FT en lecho en suspensión es visto como el proceso más eficiente para la producción de diesel FT [102].

La elección del tipo de reactor para el proceso depende de variables como el tipo de catalizador a emplear, la posibilidad de escalar la producción entre otros factores que se detallan en [27]. De estos reactores la mejor elección parece ser el de lecho en suspensión ya que tiene un mejor control de temperatura, una menor caída de presión,

la posibilidad de añadir o remover catalizador en línea, utiliza catalizadores de menor tamaño que evitan problemas de difusión dentro de la partícula y evitan el depósito de productos pesados en el catalizador [104].

3.4 F-T de alta temperatura

En la primera planta de Sasol en Sasolburgo se eligió un reactor de lecho fluido circulante diseñado por Kellogg. Este reactor operó exitosamente a presiones de 20 bar y 340 °C. Los reactores se mejoraron y se aumentó su capacidad y fueron llamados Synthol (Figura 62). En las dos plantas construidas por Sasol 25 años después en Secunda se instalaron estos reactores con intercambiadores de calor mejorados y una capacidad incrementada (mayor diámetro y mayor presión de operación).

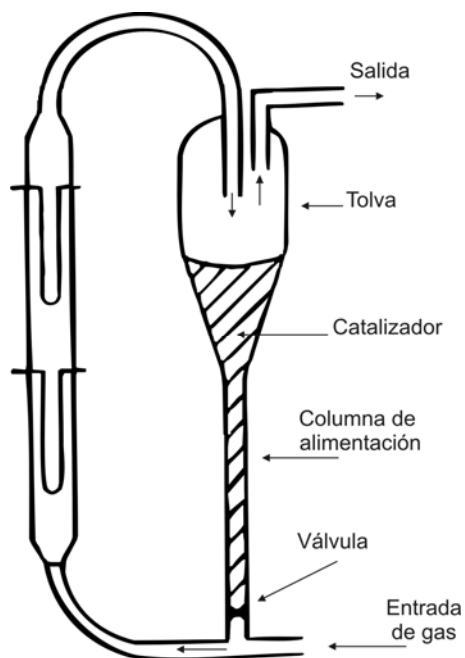


Figura 62. Reactor de lecho fluidizado Synthol [105].

Aunque los reactores originales en Sasolburgo eran del tipo lecho fluidizado circulante, el departamento de investigación y desarrollo de Sasol para mejorar los catalizadores y las variables del proceso empleaba instalaciones piloto con reactores de lecho fijo fluidizado LFF. Aparentemente bajo las mismas condiciones de operación las instalaciones piloto parecían superar el desempeño de las unidades comerciales y a finales de 1970 se decidió investigar la viabilidad de plantas tipo LFF de tamaño comercial. Los reactores probaron ser viables y las plantas piloto cumplieron con las expectativas por lo que los reactores de lecho fluidizado circulante de las plantas de Sasol fueron sustituidos por los nuevos reactores. El nuevo proceso se llamo Sasol Advanced Synthol (SAS).

En el proceso de alta temperatura de Sasol llamado SAS el calor de reacción es removido por intercambiadores de calor que generan vapor a 40 bares de presión. El reactor utilizado en el proceso SAS opera en un rango de presiones de 20 a 40 bares y temperaturas de 340°C utilizando un catalizador a base de hierro. El reactor es del tipo lecho fluidizado que consiste en un depósito con distribuidor de gas; un lecho fluidizado que contiene el catalizador; un intercambiador de serpentín en el lecho; y ciclones para separar el catalizador arrastrado en la corriente gaseosa de productos

(Figura 63). La capacidad de los reactores va desde 11 000 barriles hasta 20 000 barriles por día y emplean un catalizador a base de hierro [106].

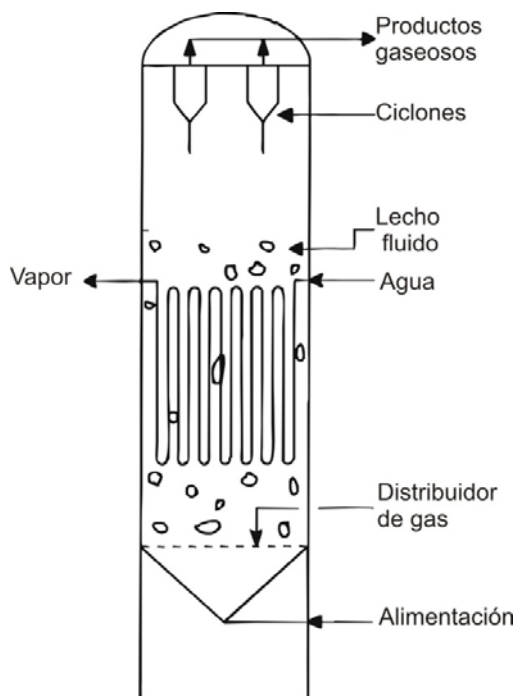


Figura 63. Reactor de lecho fluidizado del proceso SAS [106].

Las ventajas que presenta el nuevo diseño SAS frente al reactor Synthol es que es menos complejo y más barato de construir. Los costes de instalación son menores a tres cuartas partes del coste del reactor Synthol y los costes de operación y mantenimiento son inferiores [107].

3.5 F-T de baja temperatura

Por las condiciones a las que se opera estos procesos los hidrocarburos pesados se encuentran en fase líquida, por lo que se encuentran presentes tres fases dentro del reactor, líquido, sólido (catalizador) y gas.

En la planta de Sasol de Sasolburgo, se emplearon 5 reactores multitubulares ARGE que se instalaron para la producción de parafinas (Figura 64). El reactor consiste en una carcasa que contiene 2050 tubos de 12 metros de largo, 5 centímetros de diámetro y empacados con catalizador a base de hierro. El calor de reacción es removido generando vapor en un lado de la carcasa. La presión de operación es de 25 bar y una temperatura de 220 °C.

El diseño presenta varias desventajas. El reactor es complejo y de alto coste. A las condiciones de operación un escalado del reactor es mecánicamente difícil. Dependiendo del producto el catalizador debe ser remplazado periódicamente. El sistema de enfriamiento colocado a un lado de la carcasa hace que exista un perfil de temperatura axial y radial, lo que limita la temperatura de operación, ya que el sobrepasar la temperatura máxima permitida en el proceso ocasiona una desactivación del catalizador y la formación de carbono en el catalizador.

La compañía Shell en su planta de Bintuli instaló cuatro reactores multitubulares con una capacidad de 125 000 toneladas por año. Emplea catalizadores a base de cobalto y debido a esto los diámetros de los tubos empleados son menores para evacuar el calor liberado por la mayor tasa de reacción.

El uso de un reactor de lecho en suspensión no se había establecido por la falta de un método fiable para separar los productos líquidos y el catalizador de hierro. En 1990 se probó un filtro de 1 metro de diámetro y en 1993 se puso en operación uno de 5 metros de diámetro y eta en operación actualmente.

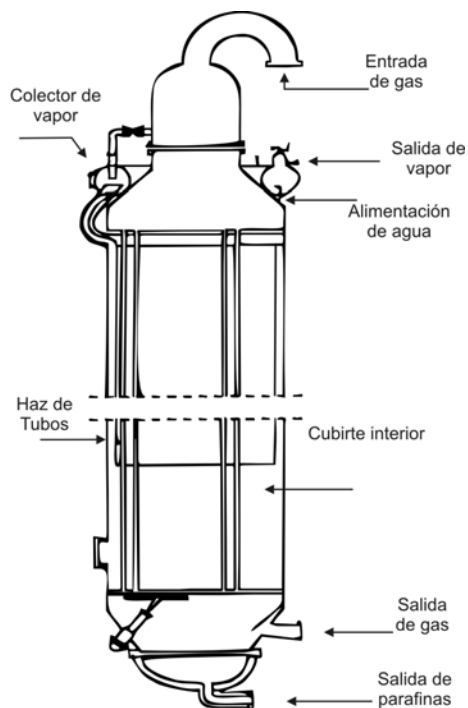


Figura 64. Reactor multitubular de Sasol [51].

La empresa Sasol utiliza un proceso de baja temperatura para producir hidrocarburos pesados con un catalizador de hierro. El reactor de lecho en suspensión consiste en una coraza con serpentines de enfriamiento en los cuales se genera vapor. El gas de síntesis es distribuido en la parte inferior del reactor y sube atravesando el lecho en suspensión. El lecho en suspensión consiste en productos líquidos, principalmente hidrocarburos pesados en donde se encuentra suspendido el catalizador de hierro. Los hidrocarburos gaseosos, el gas de síntesis sin reaccionar sale por la parte superior del reactor (Figura 65).

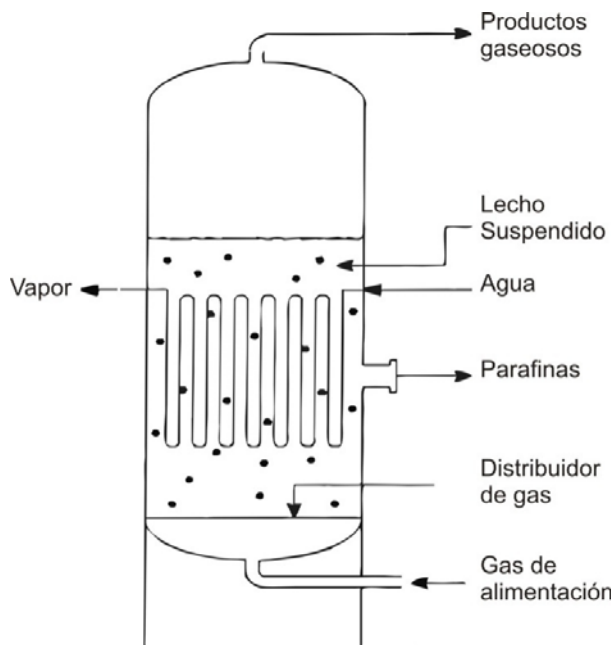


Figura 65. Reactor Sasol de lecho en suspensión [51].

La capacidad del reactor de Sasol es de 2500 barriles por día y es posible la construcción de uno de 10 000 barriles por día, una notable mejora en términos de la economía de escala [51]. La producción del gas de síntesis en las plantas de Sasol se da vía la gasificación de carbón en una gasificador Lurgi, una vez limpiado el gas la relación H_2/CO del gas es de 1,8 aproximadamente por lo que es útil para los reactores de baja temperatura.

Las ventajas que el reactor de lecho en suspensión presenta es que el coste del sistema es solo el 25% de uno multitubular, emplea una menor cantidad de catalizador, es mas isotérmico y se puede cambiar el catalizador sin necesidad de parar el sistema.

3.6 Catalizadores

El desarrollo de catalizadores para la síntesis F-T está basada principalmente en el cobalto (Co) y el hierro (Fe) desde el descubrimiento de la síntesis de hidrocarburos por Fischer y Tropsch publicado en 1926, aunque los cuatro miembros del grupo VIII (Fe, Co, Ni y Ru) tienen la actividad suficiente para la hidrogenación del monóxido de carbono lo que garantiza su uso como catalizadores F-T efectivos. De esos cuatro metales es Rutenio es el que posee mayor actividad, pero su elevado coste lo hace prohibitivo en relación con los otros metales y la cantidad de rutenio disponible es insuficiente para su aplicación en procesos F-T a gran escala. El níquel también tiene una alta actividad catalítica, pero produce una mayor cantidad de metano que los catalizadores a base de hierro o cobalto. Por estas características los catalizadores basados en hierro o cobalto son los más propicios para su utilización en los procesos F-T [104]. De estos dos el catalizador a base de hierro es el preferido debido al bajo coste y a que es propenso a producir un alto contenido de olefinas dentro de la distribución de hidrocarburos. Aunque el cobalto es más costoso que el hierro, su estabilidad, su alta actividad, y su baja producción de compuestos oxigenados lo hacen un catalizador valorado en la síntesis FT.

Con el uso de catalizadores con hierro se han perseguido dos direcciones. Una dirección está apuntada a la producción de olefinas de bajo peso molecular en un proceso de lecho fluido (proceso Sasol Synthol). Debido a la alta temperatura de

reacción ($\sim 340^\circ$) el peso molecular promedio de los productos es tan bajo que no hay productos en fase líquida a las condiciones de reacción.

La otra dirección en el desarrollo de catalizadores a base de hierro está dirigida a incrementar la actividad catalítica para emplearse a bajas temperaturas donde la mayorías de los hidrocarburos producidos estén en fase líquida a las condiciones de reacción. La principal fracción de los productos son ceras de parafinas que son refinadas a materiales comerciables, aunque también puede ser hidro-craqueadas para la producción de Diesel de alta calidad.

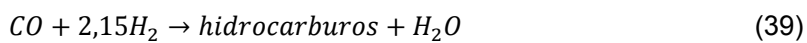
Los catalizadores de hierro son muy flexibles, algunos catalizadores presentan actividad en la reacción de intercambio agua-gas. Esta característica favorece la síntesis F-T con gas de síntesis rico en monóxido de carbono ($H_2/CO \sim 1.0$)[102]. Para el proceso F-T de baja temperatura el ratio H_2/CO es de 1,7 aproximadamente.

Actualmente la catálisis con cobalto para la producción de Diesel F-T a partir de gas natural está diseñada para maximizar la producción de ceras que después son hidro-craqueadas.

Para emplear gas de síntesis rico en CO_2 o con una deficiencia de hidrógeno, es necesario modificar los catalizadores para que resistan la oxidación en presencia de CO_2 [108] aunque también es posible modificar la composición del gas mediante reacciones de intercambio agua-gas y sistemas de secuestro del CO_2 .

En algunos trabajos se estudia la posibilidad de transformar el CO_2 en líquidos F-T mediante una reacción de intercambio agua-gas inversa, en donde se produzca CO que después se utiliza en la síntesis de F-T para producir hidrocarburos [109].

Para la catálisis de F-T basada en el cobalto la reacción dominante típica es:



3.7 Selectividad de productos

Sin importar las condiciones a las cuales se está operando el proceso de síntesis F-T siempre se produce una gran cantidad de olefinas, parafinas y productos oxigenados (alcoholes, aldehídos, ácidos y cetonas). Las variables que influyen en la extensión de los productos son la temperatura, la composición del gas alimentado, la presión y el tipo de catalizador. Sin embargo siempre existe una relación entre los productos individuales sin importar las variables modificadas. La explicación de esta relación es el proceso de crecimiento gradual que ocurre en la superficie del catalizador. Las moléculas de CH_2 formadas por la hidrogenación de la molécula de CO se toman como monómeros en un proceso de crecimiento de oligomerización. En cada etapa del crecimiento cada especie de hidrocarburo adsorbida tiene la opción de o bien desorberse o ser hidrogenada para formar un producto F-T o añadir otro monómero para continuar la cadena de crecimiento. Si consideramos que la probabilidad del crecimiento de la cadena (α) es independiente de la longitud de la cadena, entonces solo es cuestión de calcular la distribución de los productos para varios valores de α . Los resultados calculados y los observados son similares y esto apoya el concepto de un proceso de crecimiento gradual.

Para maximizar la producción de gasolinas la mejor opción es emplear un reactor FFB a $340^\circ C$ con un catalizador de hierro. Esto produce un 40% de gasolina directa. Veinte por ciento de los productos es propano y butano. Estos pueden ser oligomerizados a gasolina con un alto octanaje. La gasolina directa tiene un bajo valor de octanaje por su linealidad. Los compuestos C_5/C_6 deben ser hidrogenizados e

isomerizados y los compuestos C₇-C₁₀ deben ser reformados para aumentar el valor de octanaje.

Los factores que están en contra de la producción de gasolinas de alta calidad por su linealidad y bajo contenido de aromáticos son factores positivos para la producción de diesel con altos cetanos. El proceso recomendado es el uso de reactores de lecho en suspensión con catalizadores de cobalto y operados para maximizar la producción de parafinas. La selectividad de diesel directo es de un 20 % y después de un hidrótratamiento su valor de cetano es de 75. Los productos más pesados que el diesel acumulan un 45-50% del total y un hidrocrackeo moderado produce una gran cantidad de diesel de alta calidad virtualmente libre de compuestos aromáticos. El diesel producido tiene un valor de cetano de 70. El mercado regularmente requiere un número de cetano de 45 por lo que el diesel F-T puede ser utilizado en sitios donde las regulaciones son muy ajustadas en cuanto a la calidad del diesel o para mejorar el diesel de baja calidad. La nafta producida debería ser severamente reformado para convertirlo en gasolina de alto octanaje. Preferiblemente podría ser craqueado con vapor para producir etileno.

Los reactores de alta temperatura de lecho fluidizado que emplea catalizadores de hierro son ideales para la producción de grandes cantidades de α -olefinas lineales. Como petroquímicos se venden a precios mayores que los combustibles. El contenido del corte olefinas de C₃, C₅-C₁₅ y C₁₃-C₁₈ son 85, 70, y 60% respectivamente. El etileno se utiliza para la producción de polietileno, etc. y el propileno para polipropileno, etc. Las olefinas lineales extraídas C₅-C₈ con utilizadas en la producción de polipropileno.

3.8 Economía de F-T

En una planta de síntesis de combustibles F-T, la producción del gas de síntesis representa entre un 60 y 70% del coste total de la instalación [105]. Ya que la producción de gas de síntesis es muy cara, es importante que la conversión de este gas a combustible sea la máxima.

Los costes mostrados a continuación es información de estudios reportados sobre las plantas comerciales existentes [110].

- El coste capital de la planta de Bintuli, Malasia fue de 660 millones US dl
- El coste de remplazar los 16 reactores de Sasol tipo lecho fluidizado por 8 reactores tipo LFF fue de \$225 millones US dl.
- Estudios de Sasol indican que un planta con dos líneas de producción a base de reactores de lecho en suspensión produciendo 30 000 barriles por día (BPD) de combustibles líquidos puede ser construida con un coste capital de \$25 000/BPD.
- Sasol.

3.9 Producción de calor y electricidad

Ya sea mediante combustión directa en caldera o mediante la gasificación de la biomasa la producción de energía eléctrica y/o calor son las aplicaciones más empleadas para aprovechar la energía almacenada en la biomasa.

La producción de electricidad y/o calor aprovechando el gas producido durante el proceso de gasificación, depende del poder calorífico del gas, la cantidad de gas disponible y las necesidades energéticas.

La producción de vapor en una caldera es uno de los métodos más sencillos para aprovechar el gas, aunque no el más eficiente y es independiente del poder calorífico

del gas y de la cantidad de gas disponible. Si el gas que posee un poder calorífico mínimo de 4-6 MJ/Nm³ el gas puede ser empleado en un motor de combustión interna o si se dispone de gas suficiente, este puede ser empleado en una turbina de gas. Las aplicaciones para generar electricidad y calor utilizando el gas generan una salida típica de un tercio de energía eléctrica por dos tercios de energía térmica [29].

Al igual que para los otros procesos de aprovechamiento del gas de síntesis la producción de electricidad y calor requiere unas condiciones mínimas de limpieza del gas que aunque no son tan estrictas como para las otras aplicaciones contempladas, si son necesaria para un correcto funcionamiento de los componentes de la planta de producción de electricidad.

Para producir electricidad a grandes escalas se prefiere que el gas sea empleado en una turbina de gas. La generación de energía mediante una turbina de gas se describe mediante el denominado ciclo de Brayton. El principio de generación de energía en una turbina de gas es bien conocido. Una cantidad de aire que se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica es comprimida para quemar una cantidad de combustible comprimido. Los gases de la combustión se pasan a través de una turbina de gas donde se recupera algo del calor que porta el gas de escape y se transforma en trabajo mientras otra parte de la energía se escapa con el gas como calor de desecho. Una parte del trabajo obtenido en la turbina es empleado para comprimir el aire y el resto se emplea para generar electricidad.

Los conceptos denominados ciclo combinado con gasificación de biomasa integrado (BIGCC por sus siglas en inglés) son aquellos en donde el gas de síntesis una vez tratado y enfriado es utilizado en una turbina de gas para generar electricidad. El gas de escape de la turbina es utilizado para generar vapor mediante un recuperador de calor generador de vapor. El vapor es utilizado en una turbina de vapor para generar más electricidad o se emplea como calor para procesos. Las eficiencias de estas plantas pueden alcanzar el 80% con eficiencias en las turbinas de gas de 35-40% [30].

La primer planta del tipo BIGCC se instalo en Värnamo, Suecia en construida por Sydkraft que inicio su operación en 1996 con la producción de 6 MW eléctricos y 9 MW térmicos con la idea de demostrar la viabilidad técnica de la integración de la gasificación de la biomasa junto con un ciclo combinado [111].

Se han realizado distintos trabajos analizando la flexibilidad de los sistemas IGCC y las oportunidades que ofrecen para disminuir las emisiones atmosféricas. Los análisis mediante la simulación de procesos se presenta como una opción viable para optimizar estos sistemas de producción de energía. Emun et al. [47] realizan una simulación de una planta IGCC mediante el software Aspen Plus empleando carbón como combustible, su modelo obtiene una eficiencia de 45% con emisiones de 698 kg/MWh de CO₂. Pérez-Fortes et al. [112] emplearon la simulación de una planta IGCC en Aspen Plus y Aspen Hysys con el fin de ver la flexibilidad de emplear co-gasificación de carbón y restos de olivas (orujillo). Baratieri et al. [113] realizaron un modelo para analizar el uso de gas de síntesis en motores de combustión interna y en ciclos combinados con turbina de gas. Simularon un gasificador indirecto de lecho fluidizado circulante para generar el gas de síntesis. Para el motor de combustión sumieron eficiencias térmica y eléctrica de 35% y 40% respectivamente. Para el ciclo combinado asumieron una temperatura de combustión de 1187°C una razón de compresión de 10 y una temperatura de escape de los gases de 640 °C. Concluyeron que para aplicaciones de pequeña escala es preferible el uso de motores de combustión aprovechando el calor generado para sistemas de distritales de uso local, para aplicaciones de mayor escala (> 1 MWe) el ciclo combinado es la mejor opción para la producción de electricidad.

3.10 Descripción de plantas IGCC

En el capítulo 1.2 se describió el proceso de gasificación, que junto con un ciclo combinado constituyen los procesos fundamentales que forman una instalación IGCC. Las plantas IGCC funcionan bajo el esquema de los ciclos combinados, con la diferencia que el gas combustible empleado en la turbina de gas del ciclo es producido mediante la gasificación de un material carbonoso (carbón, biomasa, etc.).

Un ciclo combinado se compone generalmente de al menos una turbina de gas (regida por el ciclo de Brayton) y un ciclo de vapor (regido por el ciclo de Rankine). El funcionamiento de una turbina de gas puede ser descrito de la siguiente forma: consta de tres etapas principales, en la primera se comprime aire mediante el uso de un compresor, este aire comprimido es empleado posteriormente en una segunda etapa en un combustor donde se mezcla con el gas combustible y se hacen reaccionar. Al realizarse la combustión de los gases la temperatura de la mezcla de gas se eleva por la energía liberada en las reacciones exotérmicas de combustión. Los gases calientes son dirigidos hacia una tercera etapa en donde el gas se expande en una turbina donde se hace girar unos álabes produciendo energía mecánica y reduciendo la presión y la temperatura del gas que es expulsado de la turbina. La energía mecánica producida es empleada para comprimir el aire al inicio del ciclo y para generar electricidad mediante un generador eléctrico que es acoplado a la turbina.

Los gases alcanzan su mayor temperatura en la cámara de combustión, la temperatura a la cual puede operar una turbina está limitada por los materiales con los que está construida esta, aunque en general suelen soportar temperaturas cada vez más altas con temperaturas cercanas a los 1500 °C [9]. El incremento en la temperatura que pueden soportar las turbinas avanzadas hace que el ciclo sea más eficiente.

El aire inyectado a las turbinas tiene dos funciones importantes: una es proveer el oxígeno necesario para que los componentes del gas reaccionen y la otra es mantener la temperatura dentro de los límites de operación enfriando el gas. Para esto es necesario añadir un exceso de aire al estequiométricamente necesario para la combustión.

Los gases que escapan de la turbina salen con una gran cantidad de energía en forma de calor por lo que son dirigidos hacia un sistema de recuperación de calor mediante la generación de vapor que posteriormente será empleado en el ciclo de vapor.

El ciclo de vapor inicia en la compresión de agua en estado líquido hasta la presión de operación del sistema. Posteriormente el agua comprimida es dirigida hacia el recuperador de calor en donde se aprovecha el calor de los gases de escape de la turbina de gas. En el regenerador el agua pasa a estado gaseoso saliendo de este como vapor sobrecalentado. Una vez que el vapor es generado pasa hacia una turbina de vapor donde es expandido y hace girar unos álabes para producir energía mecánica que se aprovecha para que mediante un generador se produzca energía eléctrica. El agua que abandona la turbina a una temperatura y presión bajas y pasa a un condensador donde se le extrae calor para que pase a estado líquido y comienza de nuevo el ciclo en la bomba de compresión.

En la Figura 66 se puede ver un diagrama de un ciclo combinado para aprovechar un gas combustible generado a partir de la biomasa.

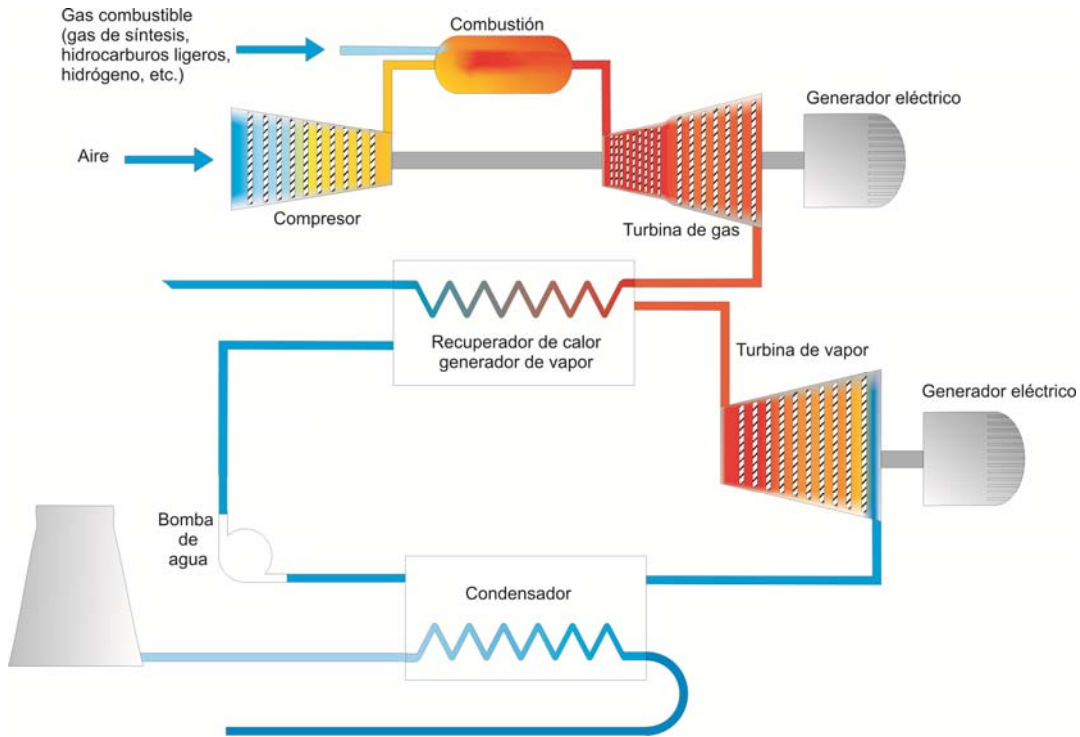


Figura 66. Diagrama de una planta de ciclo combinado para con gasificación integrada.

En una planta IGCC no solo se puede aprovechar el calor que posee los gases de escape de la turbina de gas, también los sistemas de enfriamiento del gas de síntesis pueden generar vapor o precalentar el agua comprimida antes de entrar el HRSG del ciclo de vapor. Otras fuentes de calor son en el caso de los procesos de Fischer Tropsch o de producción de hidrógeno son los reactores de intercambio agua-gas, los cuales deben permanecer a una temperatura lo más controlada posible o los reactores de Fischer Tropsch que también exigen una temperatura relativamente baja.

Las plantas IGCC también pueden formar parte de los otros procesos de aprovechamiento del gas de síntesis (Fischer Tropsch, hidrógeno, etc.) como complemento a los procesos de producción empleando el gas residual de estos, ya que no todo el gas de síntesis es transformado en los productos deseados y en el caso del proceso FT se producen hidrocarburos ligeros que pueden ser empleados en estas instalaciones.

3.11 Economía de producción de energía

Al igual que en las otras aplicaciones del gas de síntesis, la viabilidad de una planta de producción de electricidad depende en gran medida de la sección de gasificación.

A.V. Bridgwater en [82] examina la viabilidad económica de la producción de energía mediante la gasificación de biomasa. En su estudio se observa una influencia del tamaño de la planta mostrando que a mayor tamaño de planta los costes de capital (\$/kWe) se reducen. Bridgwater hace una comparación básica entre dos tecnologías de gasificación, la gasificación presurizada y a presión atmosférica. También analiza el

tipo de tecnología para producir la electricidad, considerando un sistema BIGCC, la utilización de un motor de combustión interna y la combustión y un ciclo de vapor.

Sus resultados muestran que para instalaciones superiores a 10 MWe, es preferible el uso de sistemas de ciclo combinado ya que el coste de producción es menor que las otras dos opciones con esta capacidad instalada.

Rhodes y Keith en su trabajo [114] hacen un análisis económico de la utilización del gas de síntesis de biomasa en un sistema IGCC considerando como referencia en su modelo un gasificador indirecto. Obtienen para una planta de unos 444 MW térmicos un coste de capital de \$1259 dólares por kWe instalado.

En los Estados Unidos el coste de capital para plantas de producción de energía con gasificación de biomasa es de \$2000 – \$3000 dólares por kilovatio instalado. Los costes en Europa varían de \$1000 a \$5000 dólares por kilovatio dependiendo del tamaño de planta, el tipo y la madurez de la tecnología [115].

En la Tabla 26 se muestra los costes para distintas tecnologías de producción de energía a partir de la biomasa.

Tabla 26. Costes típicos para la producción de energía a partir de la biomasa [115].

Tecnología	Eficiencia % (PCI)	Tamaño Típico MWe	Coste típico* \$/kW
Co-combustión	35-40	10-50	1100-1300
Ciclo de vapor	30-35	5-25	3000-5000
IGCC	30-40	10-30	2500-5500
Gasificación + combustión interna	25-30	0,2-1	3000-4000

* Coste en dólares americanos.

Aunque la tecnología de gasificación integrada con un ciclo combinado está probada, aun no está plenamente madura y establecida comercialmente. Christou et. al. en su estudio de comparación económica de esta tecnología con respecto a otras tecnologías para producir electricidad empleando carbón como combustible señalan que la tecnología muestra un gran potencial y que puede ser una alternativa competitiva a los ciclos combinados de gas natural o las plantas de carbón que producen electricidad mediante ciclos Rankine. Esta competitividad se daría una vez que la tecnología se extienda, ya que los costes de una tecnología nueva disminuyen significativamente con la producción masiva [116].

3.12 Producción de Hidrógeno

La producción de hidrógeno es el mayor uso que se le da al gas de síntesis producido. El hidrógeno que se produce es consumido principalmente como materia prima en la producción de amoniaco, seguido de su consumo en procesos de hidrocraqueado en refinerías y en la producción de metanol.

La producción de hidrógeno a partir de la biomasa puede llevarse a cabo por medio de varias tecnologías cuya producción depende de acuerdo al origen y tipo de biomasa utilizada. Los procesos de producción de hidrógeno a partir de biomasa se dividen en procesos termoquímicos y procesos biológicos.

El hidrógeno puede ser producido a partir del gas de síntesis de la gasificación el proceso de reformado con vapor mediante las reacciones de intercambio agua-gas. Como los productos son principalmente gases, la gasificación es favorable para la producción de hidrógeno. Utilizando un gasificador de lecho fluidizado junto con un catalizador apropiado es posible obtener una producción de hidrógeno de 60% vol. La gasificación de biomasa es una alternativa atractiva para la producción de hidrógeno y

puede ser competitiva con el reformado de gas natural considerando un tamaño de planta de 1000 toneladas de biomasa al día. Esto sumado a los beneficios ambientales del uso de la biomasa podría colocar a la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de la biomasa como una opción prometedora tanto económica como ambientalmente [31].

La producción de hidrógeno a partir de métodos de transformación termoquímica de la biomasa puede resultar económicamente atractiva. La producción del hidrógeno viene acompañada de la producción de otros gases que deben ser eliminados para purificar el hidrógeno. Se han desarrollado métodos para la absorción de CO₂ y membranas y se emplean de forma exitosa en la purificación del hidrógeno.

Se espera que la producción de hidrógeno a partir de la transformación de la biomasa utilizando procesos termoquímicos, especialmente la gasificación de la biomasa esté disponible en plantas de gran escala en un futuro cercano [31].

Se han realizado diversos trabajos con la finalidad de incrementar la producción de hidrógeno mediante la gasificación de la biomasa. Zhang et al. realizaron la gasificación de biomasa en un lecho fluidizado con aire variando parámetros de operación buscando incrementar la producción de hidrógeno, para incrementar la cantidad de hidrógeno producido emplearon una serie de reactores para que se dieran las reacciones de intercambio agua-gas con el fin de transformar el monóxido de carbono existente en hidrógeno. En sus resultados reportan un porcentaje de transformación de CO de 95% considerando la operación de dos tipos de reactores de intercambio agua-gas [117].

Lv Pengmei et al. han realizado una serie de experimentos empleando un gasificador fluidizado con una mezcla de aire-vapor variando parámetros como la relación estequiométrica, la cantidad de vapor o la temperatura de gasificación buscando incrementar la cantidad de hidrógeno producido. También investigaron la influencia que tiene el tamaño de partícula sobre la producción de hidrógeno. Sus resultados muestran que la producción máxima de hidrógeno la logran teniendo una temperatura de gasificación de 900 °C con una relación estequiométrica de 0,22 y una relación vapor-biomasa de 2,7. Señalan que el gas resultante aún contiene una cantidad importante de CO por lo que el uso de un reactor de intercambio agua-gas incrementaría la producción de hidrógeno [118].

Hanaoka et al. investigaron la gasificación de biomasa empleando CaO para absorber el CO₂ dentro del gasificador y utilizaron vapor como agente gasificante para promover las reacciones de intercambio agua-gas. En sus resultados muestran que la presencia de CaO con una relación calcio-carbón superior a uno, elimina el CO₂ del gas y actúa como catalizador en el proceso de gasificación [119].

3.13 Proceso de producción de hidrógeno

La tecnología dominante actualmente para producir hidrógeno es el reformado con vapor de gas natural. Este proceso puede ser dividido en cuatro etapas: pretratamiento del gas, el proceso de reformado, la reacción de intercambio de CO y la purificación del hidrógeno. Para el gas natural el único pre-tratamiento que se requiere es la eliminación del azufre. Una vez eliminado el azufre se realiza el proceso de reformado que consiste en transformar el gas metano en monóxido de carbono e hidrógeno ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) y la reacción de intercambio agua-gas donde el monóxido de carbono y el agua reaccionan para transformarse en dióxido de carbono e hidrógeno ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Este es un proceso endotérmico que utiliza una fuente de calor externa, el proceso se lleva a cabo a 850 °C y a presiones de entre 15 bar y 30

bar. El gas que sale del proceso de reformado es enfriado hasta los 350 °C y se dirige a un reactor de intercambio agua-gas de alta temperatura.

En el proceso clásico el gas es enfriado de hasta una temperatura de 220 °C e introducido en un reactor de intercambio agua-gas de baja temperatura y después de este proceso pasar por un proceso para eliminar el CO₂ formado y eliminar las trazas de otros gases para obtener un gas de hidrógeno con una pureza de 97-99%.

Actualmente el hidrógeno es purificado empleando un sistema PSA para obtener un gas con una pureza de 99,99%. Como el sistema PSA puede eliminar más fácilmente el CO y otros compuestos la mayor parte de las plantas de producción de hidrógeno actuales sólo emplean el reactor de intercambio de alta temperatura. Sin embargo el uso del reactor de baja temperatura incrementa el rendimiento de hidrógeno. El gas de salida del PSA contiene gases como el CH₄, CO y CO₂, mas el hidrógeno que no se puede separar se utiliza para proporcionar el calor necesario en la etapa del reformado del gas natural.

La producción de hidrógeno a partir del gas de síntesis de la biomasa se logra empleando un sistema similar al empleado en el reformado de gas natural. El gas cuya composición es similar al gas producido después del proceso de reformado necesita ser limpiado antes de ser introducido en los reactores de intercambio agua-gas. Posteriormente el gas es purificado eliminando la presencia de CO₂ y los otros compuestos que están presentes en el gas que sale del reactor de intercambio. El uso de un sistema PSA es también empleado para lograr purificar el hidrógeno.

El proceso de intercambio de alta temperatura utiliza un catalizador a base de hierro con cromo o cobre. El rango de operación para estos catalizadores va de 300 a 500 °C. Por encima de 500 °C el catalizador se sinteriza y se desactiva. El proceso de alta temperatura es tolerante a la presencia de azufre en el gas hasta cerca de 100 ppmv pero puede perder resistencia mecánica.

Un aspecto importante en los reactores de intercambio es el control del calor de reacción y una temperatura de entrada al reactor de 350 °C o más puede ser necesaria. Por otra parte se deben de cuidar las temperaturas excesivas.

El proceso de intercambio de baja temperatura opera en un rango de temperaturas de entre 200 °C y 270 °C y emplea un catalizador a base de cobre-zinc-aluminio. Este proceso se emplea en la mayoría de las plantas de producción de amoníaco para reducir la presencia del CO residual a concentraciones de 0,3%, pero no es muy aplicado en plantas basadas en la gasificación, ya sea por la baja tolerancia a la presencia de azufre o por que los parámetros de operación son cercanos al punto de rocío.

Después de transformar el gas de síntesis en un gas rico en hidrógeno, el hidrógeno es separado y comprimido. En las plantas de producción de hidrógeno de hoy en día se emplean distintos conceptos. Las plantas modernas son diseñadas empleando el sistema PSA aunque el sistema anterior de purificación aun continúa siendo empleado en las plantas ya establecidas.

Para purificar el hidrógeno se deben eliminar los condensados de hidrocarburos y el agua que pueda estar presente en la corriente de gas que sale de los reactores de intercambio ya que pueden dañar el sistema de absorción que consta de carbón activado y zeolitas. Usualmente es suficiente con utilizar un separador gas/líquido y un desnebulizador antes de emplear el sistema PSA.

El PSA opera con diferencias de presión de 4:1 entre la entrada de gas y el gas de salida el cual tiene una presión de salida típica entre 1,17 bar y 1,37 bar para poder obtener una elevada recuperación de hidrógeno. El porcentaje de recuperación con estas presiones de salida del gas es de 85-90% y cae hasta 60-80% con altas

presiones de salida (3.8 – 6.55 bar) [9]. La eficiencia del sistema también se ve afectada por la temperatura. Algunas impurezas son absorbidas a temperaturas mayores porque la capacidad de equilibrio del tamiz molecular disminuye con el incremento de la temperatura. El nitrógeno es absorbido de forma débil en el lecho del PSA por lo que la tasa de recuperación de hidrógeno se reduce. La cantidad de hidrógeno se puede reducir hasta un 2,5% si el gas alimentado al PSA tiene una concentración en nitrógeno de 10 ppm.

El sistema se basa en un ciclo isotérmico de absorción selectiva de un componente a alta presión y desorción a baja presión. Este ciclo de absorción desorción es de hecho un proceso por lotes pero al colocar dos lechos en paralelo este opera casi de forma continua. Mientras en un lecho se realiza el proceso de absorción en el otro se realiza la desorción [32].

3.14 Economía de la producción de hidrógeno

Al igual que para las otras tecnologías de aprovechamiento del gas de síntesis, los costes de una planta de producción de hidrógeno dependen en gran medida de la tecnología seleccionada en la sección de gasificación de la biomasa, al igual que el tipo de biomasa.

Aunque los sistemas de intercambio agua-gas, así como los de purificación del hidrógeno se encuentran implementados en la industria actual, el coste de estos equipos variará dependiendo del tamaño de la planta y el tipo de gasificador empleado, ya que para purificar una corriente proveniente de un gasificador que emplea aire como agente gasificante se necesita de un equipo de mayores dimensiones que si se purifica un gas rico en hidrógeno que ha sido generado utilizando oxígeno como agente gasificante.

En [120] se simuló la producción de hidrógeno mediante la gasificación de biomasa empleando las características de un gasificador GTI y el software de simulación HYSYS para determinar la cantidad de hidrógeno que se podría producir con distintos tipos de biomasa y realizar un análisis económico comparándolo con la producción de hidrógeno a partir del gas natural. En sus conclusiones destacan que la producción de hidrógeno puede llegar a ser competitiva en un futuro con la producción a partir de gas natural, sí el tamaño de planta es grande y considerando el incremento de los precios del gas natural.

Anexo 4 Análisis de la biomasa

Las propiedades físico-químicas de la biomasa determinan el tipo de aplicación energética más adecuada para cada tipo de residuo; por ejemplo, los desechos animales producen altas cantidades de metano, mientras los restos de podas de cultivos o de la industria maderera puede producir el denominado “gas pobre”, que es una mezcla rica en monóxido de carbono (CO) o también ser convertidos en astillas o pellets para aplicaciones en calderas. Por otro lado, las características físicas influyen en el tratamiento previo que sea necesario aplicar.

- **Análisis elemental:** El análisis elemental de la biomasa nos da el contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre principalmente que son los elementos mayoritarios que constituyen la biomasa. De igual forma es importante determinar de ser posible el contenido de elementos que pueden dañar el medio ambiente como los metales pesados o algunos óxidos que se pueden formar por la combustión de la biomasa.
- **Contenido de humedad:** El contenido de humedad de la biomasa es la relación de la masa de agua contenida por kilogramo de materia seca. Para poder emplear la biomasa de forma más eficiente, es necesario que el contenido de humedad sea bajo (menor al 30%) para disminuir las pérdidas de energía en forma de calor latente en la vaporización de la humedad intrínseca en la biomasa. Muchas veces la humedad de la biomasa es mayor a la deseada por lo que es necesario un tratamiento físico que ayude a reducir la humedad antes que la biomasa sea introducida al proceso. Es importante lograr obtener la humedad deseada utilizando la menor cantidad de energía posible ya que se reduce la eficiencia global del proceso. Esto puede ser logrado mediante métodos de secado natural o con equipos renovables como secadores solares.
- **Porcentaje de cenizas:** El porcentaje de cenizas indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de material. En los procesos térmicos de aprovechamiento de la biomasa que incluyen la combustión, es importante conocer el porcentaje contenido de ceniza en la biomasa ya que en algunos procesos puede causar un deterioro de los equipos por formación de escorias de ceniza que se crean a altas temperaturas.
- **Poder calorífico:** El contenido calórico por unidad de masa es el parámetro que determina la energía disponible en la biomasa. Su poder calorífico está relacionado directamente con su contenido de humedad. Un elevado porcentaje de humedad reduce la eficiencia de la combustión debido a que una gran parte del calor liberado se usa para evaporar el agua y no se aprovecha en la reducción química del material.
- **Densidad aparente:** Esta se define como el peso por unidad de volumen del material en el estado físico que presenta, bajo condiciones dadas. Cuando la biomasa presenta una alta densidad aparente se favorece la relación de energía por unidad de volumen, requiriéndose equipos de menor tamaño y periodos de carga más prolongados. Por otro lado, materiales con baja densidad aparente necesitan mayor volumen de almacenamiento y transporte y, algunas veces, presentan problemas para fluir por gravedad, lo cual complica el proceso de combustión, y eleva los costes del proceso.

Tabla 27. Composición de los compuestos biomásicos introducidos en CHEMCAD

	Frutales	Almendra	Arroz	Cultivos	Huerta	Cítricos	Olivo	Viñedo	Forestal
C	50,2	52,31	48,7	49,4	50,3	50,3	46	47,9	52
H	5,9	5,41	6	6,55	6	6	6,6	6,3	6,2
O	43,6	41,61	44,4	43,4	40,65	43,3	47	45	41,7
N	0,3	0,67	0,77	0,48	2,69	0,4	0,4	0,8	0,1
S	-	-	0,13	0,17	0,36	-	-	-	-
Humedad (% peso)	8,1	8,4	9	11	17,1	8	4,7	9,35	7
Ceniza (% peso s)	1,4	1,62	22	7,1	8,2	2,5	3	2,7	1,25
Volátil (% peso s)	81,6	81,6	74,9	74,9	74,9	79	70,27	78,6	84,7
C fijo (% peso)	17	16,78	3,1	18	16,9	18,5	26,73	18,7	14,05
PCS (MJ/kg)	19,57	19,04	15	18,53	18,1	18,34	17,26	18,2	18,12

Tabla 28. Cantidad de biomasa disponible en la Comunidad Valenciana por comarca. (Fuente: proyecto BIODER IIE).

	Agrícola (t)	Forestal (t)	Total (t)
Alto Túria	19942	27167	47109
Campos de Llíria	52947	5534	58481
Enguera y la canal	14684	10940	25624
Gandía	32744	2488	35232
Hoya de Buñol	43299	6947	50246
Huerta de Valencia	42269	646	42915
La costera de Játiva	28831	4901	33732
Requena-Utiel	73253	32365	105618
Riberas del Júcar	105961	1618	107579
Sagunto	32695	4558	37253
Valle de Ayora	10505	17693	28198
Valles de Albaida	26849	4932	31781

Tabla 29. Cantidad de biomasa disponible en la Comunidad Valenciana por tipo de residuo (Fuente: proyecto BIODER IIE).

Tipo de biomasa	Cantidad (t)
Frutales	30950
Almendra	34940
Arroz	40258
Cultivos Herbáceos	3287
Huerta	3554
Cítricos	241046
Olivo	45767
Viñedo	84176
Forestal	119789