



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**

Grado en Ingeniería Química

**OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE
BIOMASA UTILIZANDO CATALIZADORES DE
NÍQUEL**

Autor:

SÁNCHEZ BASTARDO, NURIA

Tutor:

ALONSO SÁNCHEZ, GLORIA ESTHER

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

Valladolid, Julio 2014

RESUMEN

En este proyecto se ha dimensionado una planta industrial para la producción de gas de síntesis a partir de biomasa forestal. La situación actual de agotamiento de materias primas de origen fósil, supone una oportunidad para el desarrollo de procesos de obtención de gas de síntesis a partir de materias primas renovables como es la biomasa.

Se propone un proceso en dos etapas principales utilizando catalizadores de níquel en ambas. La primera de ellas consiste en la pirólisis de la biomasa inicial en un reactor a 750°C, utilizando N₂ como gas inerte. El residuo carbonoso de esta primera etapa, denominado char, se lleva a un segundo proceso de gasificación, que opera con vapor de agua a 850°C, con el fin de obtener un gas de síntesis de mayor calidad, para su utilización posterior en síntesis de combustibles. El proyecto incluye también la propuesta de proceso para la preparación del catalizador.

Palabras claves: biomasa, gas de síntesis, pirólisis, gasificación, catalizadores de níquel.

1. INTRODUCCIÓN	7
2. OBJETIVOS Y VIABILIDAD	27
3. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS	37
4. INGENIERÍA BÁSICA	95
5. EVALUACIÓN ECONÓMICA.....	235
6. IMPACTO AMBIENTAL	245
7. BIBLIOGRAFÍA	255
8. ANEXOS	261

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Gas de síntesis	13
1.2 Biomasa	15
1.2.1 ¿Qué es biomasa?	15
1.2.2 Historia de la biomasa	15
1.2.3 Fuentes de biomasa	16
1.2.4 Tipos de biomasa	18
1.2.5 Composición química de la biomasa	19
1.2.6 Contenido de humedad	20
1.2.7 Porcentaje de cenizas.....	21
1.2.8 Poder calorífico	21
1.2.9 Densidad aparente	22
1.2.10 Usos de la biomasa.....	22
1.3 Gasificación	23
1.3.1 Una visión general.....	23
1.3.2 Gasificación de biomasa.....	25
1.3.2.1 ¿Cuándo se empezó a utilizar la gasificación de biomasa?.	25

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día hay un gran interés por el uso de biomasa como fuente de energía renovable debido por una parte, a que no genera gases contaminantes como lo es el CO_2 y por otra, debido a que existe en grandes cantidades en todo el mundo. Muchas preocupaciones hacen que actualmente se estén desarrollando tecnologías que permitan el uso de materias primas renovables y permitan la sustitución de combustibles fósiles. Algunos de los principales problemas en lo que al uso de combustibles fósiles se refiere es su evidente agotamiento a nivel mundial, así como la incertidumbre sobre del precio del petróleo y la contaminación ambiental. El efecto invernadero y sus consecuencias en el cambio climático es otro de los problemas que derivan del gran uso de este tipo de combustibles. Todo ello ha hecho que en los últimos años se hayan desarrollado nuevas alternativas a los tradicionales combustibles fósiles, como lo son los biocombustibles. En este sentido, la biomasa supone una fuente alternativa muy atractiva para la producción de combustibles y productos químicos debido a su versatilidad, su naturaleza renovable y su bajo impacto ambiental. La biomasa es un gran recurso energético de forma que existen varios procesos (físicos, térmicos, químicos, biológicos...) que permiten generar energía a partir de la misma. De esta manera, la biomasa se puede convertir en calor, electricidad, así como en combustibles sólidos (carbón), líquidos (biodiesel, metanol y etanol) y gaseosos (hidrógeno y gas de síntesis).

A corto plazo, la biomasa es el sustituto orgánico más apropiado del petróleo. Se trata de un material renovable que contiene grandes cantidades de hidrógeno, oxígeno y carbono. Se puede obtener de una gran variedad de fuentes como son desechos animales y agrícolas, residuos sólidos urbanos, residuos de cultivos, plantas acuáticas, hierba, papel y maíz, entre otros. Para la producción de gas de síntesis, las tecnologías que se utilizan actualmente son: pirólisis, gasificación, reformado y combustión. La pirólisis de biomasa sin el empleo de catalizadores es el método más sencillo y barato para generar energía. Esta técnica es también un paso previo a otros procesos térmicos, como son la combustión y gasificación. Gases como el hidrógeno y el monóxido de carbono también pueden obtenerse mediante pirólisis. Estos gases son útiles para síntesis químicas y sistemas de combustión de alta eficiencia. Por su parte,

la gasificación es un proceso termoquímico con un cambio en la estructura química de la biomasa a 500°C-900°C en presencia de un agente gasificante (por ejemplo, aire, oxígeno, vapor, dióxido de carbono o mezclas de los tres componentes) que da lugar a reacciones de reformado con vapor, lo cual permite obtener un gas rico en hidrógeno. La gasificación es un proceso de destrucción de la materia prima (biomasa, desechos agrícolas, animales y residuos orgánicos, entre otros) para producir energía. La producción de hidrógeno y gas de síntesis es otro de los usos más importantes de la biomasa, para lo que se emplean procesos termoquímicos.

El **hidrógeno** se considera una de las alternativas más apropiadas como fuente de energía, con el objetivo de reducir la dependencia de combustibles fósiles y las emisiones de carbono a la atmósfera. El mayor consumo de hidrógeno se da en la producción de amoníaco y metanol, buscando minimizar la producción de hidrocarburos pesados y minerales. A medida que se va tomando cada vez más conciencia sobre el medio ambiente, aumentando los esfuerzos para reducir el efecto invernadero y las emisiones de gases, el encontrar alternativas viables para producir hidrógeno es no sólo de interés medioambiental, sino también económico. Actualmente el hidrógeno se produce a partir del reformado de hidrocarburos (gas natural y petróleo) y procesos de electrolisis. Debido a la insuficiencia de hidrógeno, la única alternativa económica viable para operar una biorefinería es aquella que utiliza un proceso integrado en el que el hidrógeno se obtiene a partir de residuos.

Por su parte, el **gas de síntesis** es un elemento vital en la industria petroquímica. El gas de síntesis que se obtiene a partir de los procesos de pirólisis o gasificación es un producto intermedio muy importante para la síntesis de una gran cantidad de productos industriales. Algunos ejemplos para los que se utiliza este gas son la síntesis de amoníaco y la síntesis de hidrocarburos mediante el proceso de Fischer-Tropsch. También se trata de una materia prima para la obtención de metanol. Actualmente, el gas de síntesis se produce mayoritariamente por gasificación de gas natural, carbón y en menor proporción, a partir de residuos pesados de hidrocarburos. Además maximizar la producción de gas de síntesis a partir de biomasa supone el desarrollo de procesos con una elevada eficiencia. A partir del gas de síntesis se pueden obtener biocombustibles y productos químicos de alta calidad mediante procesos

termoquímicos con o sin catalizadores. Además, se puede generar energía de forma eficiente y limpia para el medioambiente a través de procesos integrados en industrias como pueden ser la agrícola y forestal, o la industria química en sentido de biorefinería [1].

1.1 Gas de síntesis

El **gas de síntesis**, también conocido como *syngas*, se trata de un combustible gaseoso que contiene cantidades variables de hidrógeno y monóxido de carbono, mayoritariamente, acompañado de otros gases como pueden ser dióxido de carbono, metano y agua, y que se obtiene a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa) sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Algunos de los métodos usados para obtener gas de síntesis son la gasificación del carbón, el reformado con vapor del gas natural o pirólisis y gasificación de biomasa. Este gas se utiliza como producto intermedio en industrias químicas y biorefinerías y sus usos son muy variados. El gas de síntesis se puede convertir en alcanos, olefinas, compuestos oxigenados, y alcoholes como el etanol. Todos ellos se pueden mezclar o usar directamente como combustibles diesel, gasolinas y otros combustibles líquidos. También se puede emplear para obtener compuestos químicos como amoníaco y metanol, para producir vapor y generar electricidad, así como para sintetizar biocombustibles mediante el proceso de Fischer-Tropsch. Muchos de los productos residuales que se obtienen en las biorefinerías se almacenan para ser utilizados como materia prima puesto que cualquier sustancia que contenga carbono puede ser utilizada para su producción. Estos compuestos reaccionan a alta presión y elevada temperatura para obtener gas de síntesis [2].

Para la producción de gas de síntesis se distinguen entre **métodos** que emplean combustibles fósiles y entre aquellos que aprovechan residuos que contienen carbono (biomasa). Los primeros de ellos son los que emplean reservas naturales de carbón o gas natural para obtener gas de síntesis. Sin embargo, actualmente debido a la alarmante disminución de combustibles fósiles a nivel mundial y a la contaminación que estos producen, se están desarrollando nuevas tecnologías que permiten la sustitución de los mismos por otros más abundantes y cuyo impacto ambiental es

menor. En este sentido, se habla del aprovechamiento de residuos, como puede ser la biomasa, para producir, en este caso, gas de síntesis.

En cuanto al **mercado mundial**, la mayor parte del gas de síntesis obtenido en la industria se destina a la producción de H_2 . De todo el hidrógeno producido, aproximadamente el 70% se emplea en la síntesis de amoníaco y el 30% restante se utiliza en los procesos de hidrotreatment que se llevan a cabo en las refinerías. De acuerdo con la Figura 1.1, tras la producción de H_2 , el gas de síntesis se utiliza principalmente para la síntesis de metanol y para la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de FischerTropsch y reacciones relacionadas. Otras aplicaciones son la producción de alcoholes y aldehídos de cadena larga, por medio de la reacción del gas de síntesis con olefinas (reacción de hidroformilación), y la síntesis de un gran número de compuestos químicos, como formaldehído, ácido acético, etanol, etileno o etilenglicol, entre otros, por la reacción de metanol con CO (carbonilación) o con gas de síntesis. Además, una pequeña proporción de la producción total de gas de síntesis se destina a la generación de electricidad, principalmente a través de la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) [3].

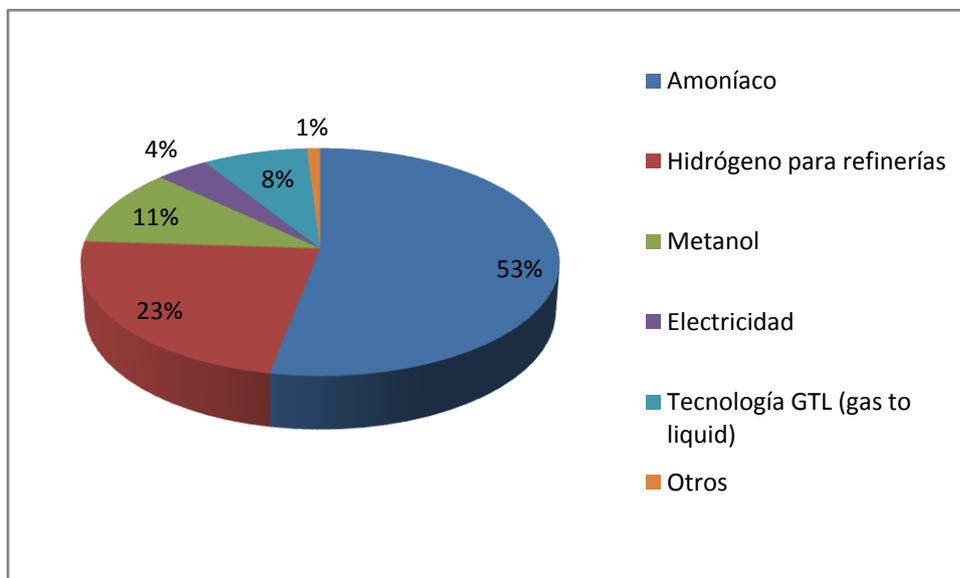


Figura 1.1.1. Mercado mundial para el gas de síntesis [4].

1.2 Biomasa

1.2.1 ¿Qué es biomasa?

La **biomasa** es la utilización de materia orgánica como fuente energética. Por su amplia definición, la biomasa abarca un amplio conjunto de materias orgánicas que se caracteriza por su heterogeneidad, tanto por su origen como por su naturaleza. En el contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Estos recursos biomásicos pueden agruparse de forma general en agrícolas y forestales. También se considera biomasa la materia orgánica de las aguas residuales y los lodos de depuradora, así como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), y otros residuos derivados de las industrias.

La valoración de la biomasa puede hacerse a través de cuatro procesos básicos mediante los que puede transformarse en calor y electricidad: combustión, digestión anaerobia, gasificación y pirolisis [5].

1.2.2 Historia de la biomasa

Desde principios de la historia de la humanidad la biomasa ha sido una fuente energética esencial para el hombre, si bien es cierto que con la llegada de los combustibles fósiles este recurso energético perdió importancia en el mundo industrial. La biomasa ha sido el primer combustible empleado por el hombre y el principal hasta la revolución industrial. Se utilizaba para cocinar, para calentar el hogar, para hacer cerámica y, posteriormente, para producir metales y para alimentar las máquinas de vapor. Fueron precisamente estos nuevos usos, que progresivamente requerían mayor cantidad de energía en un espacio cada vez más reducido, los que promocionaron el uso del carbón como combustible sustitutivo, a mediados del siglo XVIII.

Desde ese momento se empezaron a utilizar otras fuentes energéticas más intensivas (con un mayor poder calorífico), y el uso de la biomasa fue bajando hasta mínimos

históricos que coincidieron con el uso masivo de los derivados del petróleo y con unos precios bajos de estos productos.

Sin embargo, actualmente, debido al carácter renovable y no contaminante que tiene y al papel que puede jugar en el momento de generar empleo y activar la economía de algunas zonas rurales, hacen que la biomasa sea considerada una clara opción como fuente energética en diferentes aplicaciones industriales y domésticas [6].

1.2.3 Fuentes de biomasa

Actualmente hay una amplia variedad de recursos procedentes de biomasa apropiados para producir energía [7].

i) Plantaciones energéticas:

Estas son grandes plantaciones de árboles o plantas cultivadas con el fin específico de producir energía. Para ello se seleccionan árboles o plantas de crecimiento rápido y bajo mantenimiento, las cuales normalmente se cultivan en tierras de bajo valor productivo. Su periodo de cosecha varía entre los tres y los diez años. También se utilizan arbustos que pueden ser podados varias veces durante su crecimiento, para extender la capacidad de cosecha de la plantación.

Existen también muchos cultivos agrícolas que pueden ser utilizados para la generación de energía: caña de azúcar, maíz, sorgo y trigo. Igualmente, se pueden usar plantas oleaginosas como palma de aceite, girasol o soya y algunas plantas acuáticas como jacinto de agua o algas, para producir combustibles líquidos como el etanol y el biodiesel.

Adicionalmente, este tipo de cultivos sirve para controlar la erosión y la degradación de los suelos; además, pueden proveer otros beneficios a los agricultores ya que con los cultivos típicos se genera un ingreso sujeto a las fluctuaciones del mercado, al aumento en el costo de los insumos, a las variaciones climáticas, entre otros factores; mientras que con las plantaciones energéticas se tendrá un ingreso permanente debido a la demanda constante de combustibles que tiene una sociedad industrializada cada más consumidora de energía.

ii) Residuos forestales:

Los residuos de procesos forestales son una importante fuente de biomasa. Se considera que, de cada árbol extraído para la producción maderera, sólo se aprovecha comercialmente un porcentaje cercano al 20%. Se estima que un 40% se deja en el campo, en las ramas y raíces, a pesar de que tienen un alto potencial energético, cerca del 6-22% para las ramas y del 21-33% para las raíces, y otro 40% en el proceso de aserrío, en forma de astillas, corteza y aserrín.

iii) Residuos agrícolas:

La agricultura genera cantidades considerables de desechos (rastros): se estima que, en cuanto a residuos de campo, el porcentaje es más del 60%, y en residuos de proceso, entre 20% y 40%.

Al igual que en la industria forestal, muchos residuos de la agroindustria se dejan en el campo. Aunque es necesario reciclar un porcentaje de la biomasa para proteger el suelo de la erosión y mantener el nivel de nutrientes orgánicos, una cantidad importante puede ser recolectada para la producción de energía.

Ejemplos comunes de este tipo de residuos son el arroz, el café y la caña de azúcar. Los campos agrícolas también son una fuente importante de leña para uso doméstico: más del 50% del volumen total consumido.

Por otro lado, las granjas producen un elevado volumen de “residuos húmedos” en forma de estiércol de animales. La forma común de tratar estos residuos es esparciéndolos en los campos de cultivo, con el doble interés de disponer de ellos y obtener beneficio de su valor nutritivo. Esta práctica puede provocar una sobre fertilización de los suelos y la contaminación de las cuencas hidrográficas.

iv) Residuos urbanos:

Los centros urbanos generan una gran cantidad de biomasa en muchas formas, por ejemplo: residuos alimenticios, papel, cartón, madera y aguas residuales. En el caso de los países latinoamericanos carecen de adecuados sistemas para su procesamiento, lo cual genera grandes problemas de contaminación de suelos y cuencas; sobre todo por

la inadecuada disposición de los residuos y por sistemas de recolección y tratamiento con costos elevados de operación.

Por otro lado, los residuos orgánicos en descomposición produce compuestos volátiles (metano, dióxido de carbono, entre otros) grandes responsables del efecto invernadero. Estos compuestos tienen un considerable valor energético que puede ser utilizado para la generación de energía “limpia”.

En el corto y mediano plazo, la planificación urbana deberá incluir sistemas de tratamiento de residuos que disminuyan eficazmente las emanaciones nocivas de los desechos al ambiente, dándoles un valor de retorno por medio del aprovechamiento de su contenido energético, pues aproximadamente el 80% de los residuos orgánicos pueden ser convertidos en energía.

v) Residuos industriales:

La industria, en especial la alimenticia, genera una gran cantidad de residuos y subproductos, que pueden ser usados como fuentes de energía: los provenientes de todo tipo de carnes (avícola, vacuna, porcina) y vegetales (cáscaras, pulpa) cuyo tratamiento como desechos representan un costo considerable para la industria.

Estos residuos son sólidos y líquidos con un alto contenido de azúcares y carbohidratos, los cuales pueden ser convertidos en combustibles gaseosos.

1.2.4 Tipos de biomasa

Los recursos biomásicos se presentan en diferentes estados físicos que determinan la factibilidad técnica y económica de los procesos de conversión energética que pueden aplicarse a cada tipo en particular [7].

Tabla 1.2.4.1. Tipos de biomasa (Fuente: RWEDP 2002).

Recurso de biomasa	Tipo de residuo	Características físicas
Residuos forestales	Restos de aserrío: corteza, aserrín y astillas. Restos de ebanistería: aserrín, trozos y astillas. Restos de plantaciones: ramas, cortezas y raíces.	Polvo sólido, HR*>50% Polvo sólido, HR=30-45% Sólido, HR>55%
Residuos agropecuarios	Cáscara y pulpa de frutas y vegetales. Cáscara y polvo de granos secos (arroz, café). Estiércol. Residuos de cosechas.	Sólido, alto contenido en humedad. Polvo, HR<25%. Sólido, alto contenido de humedad. Sólido, HR>55%.
Residuos industriales	Cáscara y pulpa de frutas y vegetales. Residuos de procesamiento de carnes. Aguas de lavado y precocido de carnes y vegetales. Grasas y aceites vegetales.	Sólido, humedad moderada. Sólido, alto contenido de humedad. Líquido. Líquido, graso.
Residuos urbanos	Aguas residuales. Residuos domésticos orgánicos. Residuos orgánicos.	Líquido. Sólidos, alto contenido en humedad. Sólidos, alto contenido en humedad.

HR*: Contenido de humedad.

1.2.5 Composición química de la biomasa

Todas las formas de biomasa consisten en una parte orgánica, una inorgánica y agua. En la combustión se quema la parte orgánica. La inorgánica influye en el proceso de combustión y forma la ceniza o residuo sólido que queda después de la combustión.

Los elementos químicos más importantes son carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), y azufre (S) y, en algunos casos, cloro (Cl). Además, contiene oxígeno (O), el cual no se determina directamente, se calcula como la diferencia entre el peso total y la suma de los otros elementos.

La siguiente tabla muestra la composición para varios tipos de biomasa.

Tabla 1.2.5.1. Composición típica de la biomasa (Fuente: RWEDP 2002).

Tipo de biomasa	Porcentaje en peso seco						
	C	H	N	O	S	Cl	Ceniza
MADERA							
Sauce	47,66	5,20	0,30	44,70	0,03	0,01	1,45
Madera suave	52,10	6,10	0,20	39,90	-	-	1,70
Corteza de madera dura	50,35	5,83	0,11	39,62	0,07	0,03	3,99
Madera dura	50,48	6,04	0,17	42,43	0,08	0,03	0,78
Eucalipto	50,43	6,01	0,17	41,53	0,08	0,03	1,76
Roble	49,89	5,98	0,21	42,57	0,05	0,01	1,26
SUBPRODUCTOS AGRÍCOLAS	C	H	N	O	S	Cl	Ceniza
Brizna de trigo	39,07	4,77	0,58	0,08	0,08	0,37	4,96
Caña de azúcar	44,80	5,35	0,38	39,55	0,01	0,12	9,79
Bagazo de caña	46,95	5,47	0,38	39,55	0,01	0,12	9,79
Paja de arroz	39,65	4,88	0,92	35,77	0,12	0,50	18,16
Cascarilla de arroz	38,68	5,14	0,41	37,45	0,05	0,12	18,15
Paja de maíz	46,91	5,47	0,56	42,78	0,04	0,25	3,99
Olote de maíz	47,79	5,64	0,44	44,71	0,01	0,21	1,2
Fibra de coco	50,29	5,05	0,45	39,63	0,16	0,28	4,14
Carbón mineral	71,70	4,70	1,30	8,30	0,64	0,06	20,70

1.2.6 Contenido de humedad

El contenido de humedad, o humedad relativa de la biomasa, es la relación de la masa de agua contenida por kilogramo de materia seca. Esta propiedad se convierte en factor crítico cuando se quiere recuperar la energía contenida en la biomasa pues determina la energía que se puede obtener por medio de la combustión. Cuando se quema la biomasa, primero se necesita evaporar el agua antes de que el calor esté disponible; por eso, cuanto más alto el contenido de humedad menor el poder calorífico.

Todos los combustibles contienen una cantidad de agua, pero, para la biomasa, los niveles pueden ser altos; depende del tipo de biomasa, el tiempo entre su cosecha y su uso y la humedad atmosférica. Después de haberla cosechado, paulatinamente perderá la humedad hasta que se establezca un equilibrio con el ambiente.

El valor de la humedad se puede indicar según sea en base seca o en base húmeda: en base seca se define como la fracción del peso del agua dentro de la biomasa y el peso del material seco, expresado como porcentaje. El contenido de humedad en base húmeda es la fracción del peso del agua dentro de la biomasa y el peso total del

material. El valor en base húmeda siempre es más bajo que en base seca, por lo que es muy importante indicar el método aplicado.

Para la mayoría de los procesos de conversión energética es imprescindible que la biomasa tenga un contenido de humedad inferior al 30%. Muchas veces, los residuos salen del proceso productivo con un contenido de humedad muy superior, que obliga a implementar operaciones de acondicionamiento, antes de ingresar al proceso de conversión de energía.

1.2.7 Porcentaje de cenizas

El porcentaje de cenizas indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de material. En los procesos que incluyen la combustión de la biomasa es importante conocer el porcentaje de generación de ceniza y su composición, puesto que en algunos casos, esta se puede utilizar; por ejemplo, la ceniza de la cascarilla de arroz es un excelente aditivo en la mezcla de concreto o para la fabricación de filtros de carbón activado.

1.2.8 Poder calorífico

Es la energía que se libera en forma de calor cuando un material combustible es sometido a un proceso de combustión completa. Se expresa como la cantidad de energía por unidad física.

El poder calorífico se puede anotar de dos formas diferentes: bruto y neto. El bruto se define como la cantidad total de energía que se liberaría vía combustión, dividido por el peso. El neto es la cantidad de energía disponible después de la evaporación del agua, es decir, es la cantidad de energía realmente aprovechable.

En la siguiente tabla se pueden ver algunos de los valores típicos del poder calorífico de diferentes formas de biomasa.

Tabla 1.2.8.1. Poder calorífico de algunas formas de biomasa (Fuente: RWEDP 2002).

Tipo de biomasa	Poder calorífico bruto
MADERA	
Astilla de madera	20,89
Corteza de pino	20,95
Residuos industriales de madera	19,00
SUBPRODUCTOS AGRÍCOLAS	
Paja de trigo	18,94
Caña de azúcar	18,06
Bagazo de caña	18,09
Cáscara de coco	18,60
Olote de maíz	17,72
Paja de arroz	15,61
Cascarilla de arroz	15,58
Serrín	19,34

1.2.9 Densidad aparente

Esta se define como el peso por unidad de volumen del material en el estado físico que presenta, bajo condiciones dadas. Combustibles con alta densidad aparente favorecen la relación de energía por unidad de volumen, requiriéndose menores tamaños de los equipos y aumentando los períodos entre cargas.

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 costos del proceso.

1.2.10 Usos de la biomasa

La energía biomasa tiene una serie de aplicaciones que son las siguientes [8]:

1. **Aplicaciones térmicas.** La biomasa, bien después de una gasificación, una transformación a biogás o bien mediante un uso directo, puede ser aprovechada en calderas y estufas para general calor. Este calor se puede aprovechar para cubrir las necesidades térmicas tanto de calefacción y ACS en viviendas unifamiliares, edificios o calefacciones de distrito, como de procesos industriales.

2. **Aplicaciones eléctricas.** La biomasa también se puede utilizar como combustible para centrales eléctricas, existiendo diferentes posibilidades. Se puede utilizar sustituyendo en ciertos porcentajes a combustibles fósiles en centrales térmicas, en un proceso denominado co-combustión, se puede quemar como combustible único en centrales para la generación exclusiva de electricidad o se puede utilizar en centrales de cogeneración para la generación conjunta de calor y electricidad.
3. **Aplicaciones mecánicas.** Los biocarburantes, bioetanol y biodiesel, pueden utilizarse como combustibles en motores de vehículos, tanto mezclados con la gasolina y el diesel en diferentes proporciones como puros, sin necesidad de ser mezclados.

1.3 Gasificación

1.3.1 Una visión general

La **gasificación** es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (residuo orgánico) es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua).

La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores, como el tamaño y forma del residuo, el aprovechamiento de la energía del gas producido que vaya a hacerse y, por supuesto, de los condicionantes económicos. Por su parte, el aprovechamiento energético de este gas pobre puede hacerse quemándolo inmediatamente en una cámara de combustión, o introduciéndolo en una turbina de gas o un motor de combustión interna.

El agente gasificante puede ser tanto aire, oxígeno, aire enriquecido con oxígeno o vapor de agua, de modo que se obtienen diferentes mezclas de gases que a su vez pueden tener diferentes utilidades.

Tabla 1.3.1.1. Agentes gasificantes más empleados.

Agente gasificante	PCS (MJ/m ³)	Composición del gas obtenido (% en volumen)						Uso
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	C ₂	
Aire	<6	16	20	12	2	50	-	Combustible
Oxígeno	10-20	32	48	15	2	3	-	Combustible Gas de síntesis
Vapor de agua	10-20	50	20	22	6	-	2	Combustible Gas de síntesis

Los tipos de reactor que normalmente se utilizan para estos procesos son variados, y su elección depende de varios factores como pueden ser la granulometría del residuo, la humedad de este, o la limpieza del gas requerida.

- Reactores de lecho fijo:
 - Up-Draft: - Alta eficacia
- Mucho alquitrán en el gas
 - Down-Draft: - Poco alquitrán en el gas
- Difícil escalado
- Reactores de lecho fluidizado:
 - Burbujeante: - Buen control de la temperatura
- Fácil escalado
- Alta capacidad
 - Circulante: - Alta temperatura del gas
- Poco alquitrán en el gas
- Materiales caros

Algunas de las ventajas del proceso de gasificación son [9]:

- Versatilidad en la valorización del residuo, ya que se puede aprovechar la energía que contiene en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis para la obtención de productos químicos.
- Buen rendimiento eléctrico, en el caso de que esa sea la vía más adecuada para el aprovechamiento del residuo.
- Menor impacto ambiental.

1.3.2 Gasificación de biomasa

La **gasificación de biomasa** es un proceso termoquímico por el que la biomasa, o materia orgánica, se transforma en gas combustible. Cuando la biomasa, que deberá estar en estado sólido, es sometida a la acción del calor en condiciones de defecto de aire, o combustión incompleta, se producen una serie de reacciones que dan lugar a un gas de gran interés energético. El gas obtenido cuando la gasificación se realiza con aire, que es el elemento más utilizado para la gasificación de biomasa, se denomina gas pobre y está formado básicamente por monóxido e hidrógeno, además de dióxido de carbono, y metano. Las principales aplicaciones de la gasificación de biomasa se basan en la utilización de la energía térmica que genera el propio proceso de gasificación y el aprovechamiento del gas producido.

1.3.2.1 ¿Cuándo se empezó a emplear la gasificación de biomasa?

La gasificación de biomasa es una tecnología del siglo pasado que tuvo un desarrollo considerable antes y durante la II Guerra Mundial. Perdió importancia después de la guerra ocasionada por las ventajas y disponibilidad de los combustibles líquidos, derivados del petróleo. Es una tecnología que ha sufrido muchos altibajos a lo largo de su historia propiciados por su necesidad. En la actualidad, retoma de nuevo su importancia por los elevados precios y escasez del petróleo, la contaminación medioambiental y los problemas que ocasionan la dependencia energética exterior.

Esta tecnología contribuye al aprovechamiento y conversión de energía descentralizada y a pequeña escala. El gas producido procede de un contenedor cilíndrico, llamado gasificador o reactor, donde se producen los procesos termoquímicos a partir de la combinación de combustible y aire. Para ello, se disponen de tomas de entrada de combustible y aire y salida de los gases resultantes.

El diseño de un gasificador depende básicamente del combustible utilizado y de su destino, ya sean aplicaciones móviles (en sistemas de tracción) o estacionarias (generación de energía eléctrica). El sistema completo de gasificación consta, además del gasificador, de la unidad de purificación de los gases de salida y los quemadores.

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (biomasa en este caso) es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua). Se trata de un proceso de oxidación parcial, es decir, la cantidad empleada de oxidante es inferior a la de un proceso de combustión completa. Se obtiene un gas combustible que se utiliza para la generación de energía mecánica, eléctrica o calorífica. El gas resultante a partir de la gasificación de los residuos orgánicos está compuesto por monóxido de carbono, hidrógeno, metano y otros gases inertes.

Un método alternativo a la gasificación podría ser la pirólisis. Este proceso consiste en la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor. La pirólisis también aparece como paso previo a la gasificación y la combustión. Se puede considerar que comienza en torno a los 250 °C, llegando a ser prácticamente completa a los 500 °C, aproximadamente.

La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación de biomasa depende de varios factores como el tamaño, forma y características del residuo, el aprovechamiento de la energía del gas producido que vaya a hacerse y de las restricciones económicas. En principio, cualquier tipo de biomasa puede ser gasificada si su contenido de humedad es inferior al 35 %.

El gas producido es más versátil que la biomasa original pudiéndose utilizar con los mismos propósitos que, por ejemplo, el gas natural. Se considera un combustible relativamente libre de impurezas y, por consiguiente, emite menos contaminantes a la atmósfera en su utilización.

El aprovechamiento energético de este gas pobre se puede realizar en los siguientes sistemas: pila de combustible, turbina de gas, turbina de vapor, motor de combustión interna, generadores de calor, etc [10].

OBJETIVOS Y VIABILIDAD

2. OBJETIVOS Y VIABILIDAD	31
2.1 Objetivos	31
2.2 Viabilidad técnica	32
2.3 Viabilidad económica	33

2. OBJETIVOS Y VIABILIDAD

2.1 Objetivos

El objetivo global de este proyecto es abordar el dimensionado de una planta de producción de gas de síntesis utilizando madera de pino como materia prima y catalizadores de níquel para las etapas de pirólisis y gasificación.

Son objetivos concretos del presente proyecto:

- Estudiar las alternativas de los distintos procesos que permiten obtener gas de síntesis a partir de biomasa, referidas a condiciones de operación, tipo de catalizador y capacidades de producción.
- Resolver los balances de materia y energía para una capacidad de tratamiento de 336 t/año de serrín de pino, detectando las necesidades materiales y energéticas del proceso.
- Dimensionar y seleccionar algunos de los equipos principales del proceso de gasificación.
- Construir los diagramas de bloques, de flujo y de tuberías e instrumentación del proceso.
- Seleccionar y dimensionar la red de tuberías y bombeo del proceso.
- Plantear los principales lazos de control del proceso.
- Proponer el diagrama de flujo de una planta de síntesis del catalizador requerido en el proceso principal.

2.2 Viabilidad técnica

Hoy en día, el futuro de la utilización de los combustibles fósiles es muy incierto. Por un lado, el sector del transporte y las industrias consumen cada vez más, y por otro, las reservas naturales disminuyen de manera alarmante. Así, los gobiernos y las empresas petrolíferas mundiales han empezado a preocuparse por buscar soluciones sostenibles adaptadas económicamente. La alternativa que suscita mucho interés es la de los biocarburantes.

Actualmente el mundo del combustible y su producción se basan fundamentalmente en el crudo de petróleo, si bien es cierto que en los últimos años se aboga por el uso de otros elementos para la producción de hidrocarburos, como es el caso del proceso de Fischer-Tropsch. La síntesis de Fischer-Tropsch parte de gas de síntesis como materia prima. Para la producción del mismo, tradicionalmente se han empleado recursos fósiles, como son el carbón y el gas natural. Sin embargo, actualmente, debido a los graves problemas de contaminación y a su contribución al efecto invernadero, estas fuentes naturales se están sustituyendo por otras más abundantes y cuyos efectos contaminantes son insignificantes. Uno de los recursos que más interés está suscitando en la actualidad es la biomasa. A partir de la misma se puede obtener tanto gas de síntesis como hidrógeno puro, considerado este último como el combustible del futuro.

Por todo ello, ya existen plantas que permiten obtener gas de síntesis a partir de residuos y biomasa. Se trata de una fuente más abundante que, por supuesto, los combustibles fósiles, y que, por otro lado, apenas ha sido explotada hasta ahora. Además, en el proceso de gasificación de biomasa, el utilizado en el presente proyecto, se genera una cantidad mucho menor de gases contaminantes, siendo una opción muy importante a considerar a la hora de reducir emisiones de gases que puedan contribuir al efecto invernadero.

2.3 Viabilidad económica

El empleo energético de la biomasa presenta numerosas ventajas, fundamentalmente medioambientales. Además, su uso presenta ventajas económicas al ser un motor generador de empleo en las zonas rurales. Algunas de estas ventajas son:

- La biomasa es un recurso local que permite asegurar la seguridad energética. Su uso reduciría la presión económica que impone la importación de los derivados del petróleo.
- El uso de los recursos de biomasa puede incentivar las economías rurales, creando más opciones de trabajo y reduciendo las presiones económicas sobre la producción agropecuaria y forestal.
- El aprovechamiento energético de la biomasa contribuye a la diversificación energética, uno de los objetivos marcados por los planes energéticos, tanto a escala nacional como europea.

La estimación de los costos de inversión en cualquier sistema de conversión depende de tres factores fundamentales, que en el caso de biomasa, son:

- *Volumen y tipo de biomasa*: el volumen determina el factor de escala del sistema y los procesos auxiliares; mientras que el tipo y las características de la biomasa determinan los tratamientos previos y posteriores requeridos.
- *Proceso de conversión*: estos se establecen con base al volumen y las características de la biomasa; de la tecnología seleccionada depende el grado de complejidad del sistema.
- *Aplicación de la energía*: el uso final de la energía obtenida influye fuertemente en el costo total de la instalación. En los casos en que el objetivo es la generación de calor, el equipo auxiliar requerido se limita a los quemadores adecuados. Cuando el uso final es la generación de electricidad, la complejidad y el número de equipos incrementan el costo de la inversión.

Dado que la biomasa se presenta en un amplio rango de volúmenes y características, no es posible establecer costos de inversiones exactos. En general, en sistemas de pequeña y mediana escala, se puede obtener un periodo simple de retorno inferior a cinco años, lo que hace atractivo el uso de la biomasa como sustituto de combustibles fósiles en procesos agroindustriales como el secado de granos.

También debe considerarse que, en los procesos de tratamiento de la biomasa en los vertederos, la reducción de la contaminación cobra mayor importancia que la rentabilidad económica de la conversión energética. En otras palabras, estos procesos no tienen como objetivo la conversión energética, sino el tratamiento de los desechos; la energía obtenida del proceso es un subproducto aprovechable.

Como se ha venido diciendo a lo largo de estas líneas, es necesario buscar alternativas al empleo de combustibles fósiles para obtener tanto energía como combustibles. Ya no sólo es una cuestión de cuidado del medio ambiente, lo cual también es muy importante, sino que es necesario porque el agotamiento del petróleo es un hecho. La alternativa de utilizar biomasa, además de disminuir la contaminación, también permite obtener una buena rentabilidad mediante el empleo de un proceso adecuado [14].

Por otra parte, tras realizar el estudio de evaluación económica del presente proyecto (apartado 5), se obtienen datos que corroboran que la obtención de gas de síntesis a partir de biomasa es viable. Así, se obtiene una rentabilidad de la planta de un 45%, lo que significa que por cada unidad monetaria invertida se obtiene una ganancia de 0,45 u.m. El valor del VAN es de aproximadamente 849,5 M€. Y finalmente, se obtiene un TIR del 17%, siendo este superior al 10% exigible a proyectos de este tipo.

Por todo ello, se concluye que el proyecto aquí realizado es viable tanto técnicamente como económicamente. La producción de gas de síntesis a partir de biomasa se puede integrar al proceso de Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos ligeros, sustituyendo, de esta manera, al tradicional petróleo empleado como materia prima para dicho proceso por la mezcla de CO e H₂. Clara es la escasez del petróleo hoy en día, siendo necesaria la búsqueda de otras alternativas que permitan no sólo la

obtención de combustibles a partir de otras fuentes, sino también obtener unas ganancias que hagan posible la construcción de este tipo de plantas industriales.

ESTUDIO DE ALTERNATIVAS

3. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS	41
3.1 Alternativas a los procesos para la obtención de gas de síntesis	41
3.2 Materias primas alternativas a la biomasa para la obtención de gas de síntesis.....	45
3.3 Alternativas para la obtención de gas de síntesis y energía a partir de biomasa	54
3.3.1 Procesos termoquímicos.....	54
3.3.2 Procesos bioquímicos.....	60
3.4 Alternativas para los gasificadores empleados en el proceso de gasificación de biomasa	63
3.4.1 Lecho fijo	63
3.4.2 Lecho fluidizado	67
3.4.3 Lecho arrastrado	69
3.5 Alternativas a los catalizadores en el proceso de conversión de biomasa en gas de síntesis	72
3.5.1 Catalizadores de dolomita.....	73
3.5.2 Catalizadores de metales alcalinos y otros metales.....	77
3.5.3 Catalizadores de níquel	84

3. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS

3.1 Alternativas a los procesos para la obtención de gas de síntesis

Se puede definir el gas de síntesis como una mezcla de gases en la que predominan CO y el H₂ en proporciones variables y que es adecuada para la síntesis de productos químicos orgánicos. El gas de síntesis puede obtenerse por procesos de gasificación de carbón, biomasa y fracciones residuales del petróleo, por reformado del gas natural o por descomposición de un compuesto orgánico por plasma.

Por tanto, las materias primas de las que se puede partir para obtener gas de síntesis son:

- El carbón, proceso Coal-to-Liquids (CTL).
- El gas natural, proceso Gas-to-Liquids (GTL).
- La biomasa, proceso Biomass-to-liquids (BTL).

Actualmente existe una gran variedad de procesos entre los que se destacan [11]:

- Reformado de vapor. El reformado de vapor es un proceso endotérmico realizado en presencia de un catalizador (Ni/Al) a bajas temperaturas. La desventaja principal es que es un proceso muy costoso.
- Oxidación parcial. En el proceso exotérmico de oxidación parcial, el gas natural es oxidado parcialmente con oxígeno puro para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Este proceso es relativamente costoso debido a que el consumo de oxígeno puro requiere de una planta de separación de aire y llevar a cabo, además, la reacción sin catalizador supone altas presiones y temperaturas. Por ello, en algunos casos, se usa como catalizador generalmente el aluminio.
- Reformado de CO₂. El proceso de reformado de CO₂ es más endotérmico que el de reformado de vapor. En este se opera con una baja relación H₂/CO. Este ratio hace que la conversión de la reacción FT no sea elevada. Se utilizan altas temperaturas y presiones. La reacción tiene utilidad en una planta para disminuir la contaminación.

- Reformado autotérmico. El reformado auto térmico (ATR) emplea la oxidación parcial y el reformado de vapor ya que ambos procesos se llevan a cabo en un mismo reactor. El aire puede ser usado directamente en lugar de oxígeno puro y el resultado es un gas de síntesis disuelto con N₂. En este proceso se requieren reactores ligeramente más grandes que para la oxidación parcial, pero se elimina la planta de separación para obtener oxígeno puro, reduciendo así el coste del capital para la construcción de la planta. La reacción se lleva a cabo con un catalizador de níquel a altas temperaturas y presiones moderadas.
- Pirólisis. La pirólisis es una descomposición térmica de materia orgánica causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno o con una pequeña cantidad del mismo. La mayor diferencia entre la pirólisis y la gasificación es que en el caso de la pirólisis, no hay la aportación de un comburente exterior que contenga oxígeno (agua, aire, dióxido de carbono, etc.).

La pirólisis se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de entre 400°C y 800°C. A estas temperaturas los residuos se transforman en gases, líquidos y cenizas sólidas denominadas “coque” de pirólisis. Las proporciones relativas de los elementos producidos dependen de la composición de los residuos, de la temperatura y del tiempo que esta se aplique. Una corta exposición a altas temperaturas recibe el nombre de pirólisis rápida, y maximiza el producto líquido. Si se aplican temperaturas más bajas durante períodos de tiempo más largos, predominarán las cenizas sólidas. De manera general, se obtienen de la pirólisis, vapores, gases combustibles como el metano, minerales sólidos (que se reciclan) y carbón. El hidrocarburo obtenido ha perdido hasta 70% de su peso en relación a la materia prima de la pirólisis.

El principal inconveniente de la pirólisis es que se producen alquitranes y vapores condensables que contaminan el gas de síntesis requerido.

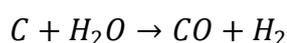
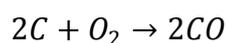
- Gasificación. La gasificación se define como la transformación de una sustancia sólida o líquida en una mezcla gaseosa mediante oxidación parcial con aplicación de calor. La oxidación parcial se consigue normalmente restringiendo el nivel de oxígeno (o aire). El proceso se optimiza para generar la máxima cantidad de productos gaseosos, normalmente monóxido de carbono, hidrógeno, metano, agua, nitrógeno y pequeñas cantidades de hidrocarburos

superiores. En conclusión, y al contrario de la pirólisis, el proceso tiene lugar con aportación de comburente exterior, de tal manera que la cantidad de oxígeno es claramente inferior a la necesaria para transformar los elementos químicos presentes en el material inicial en las formas oxidadas estables (CO_2 y H_2O). Si el oxidante usado es aire, el gas producido se llama “gas pobre” y normalmente su poder calorífico no superará el 25% del gas natural. Si el oxidante utilizado es oxígeno o aire enriquecido, el “gas de síntesis” resultante tendrá un poder calorífico mayor debido a la ausencia de nitrógeno, normalmente entre el 25% y el 40% del gas natural.

Aunque la gasificación es un proceso pirolítico optimizado para la mayor obtención de gases, genera subproductos líquidos y sólidos que pueden contener altos niveles de contaminantes tóxicos. El grado de contaminación dependerá de la cantidad de residuos tratados, del tipo de técnica y de cómo se lleve a cabo.

Los procesos de gasificación de carbón presentan una especial importancia, dadas las buenas perspectivas del mismo como posible sustituto del petróleo. En efecto, se trata de una materia prima abundante, relativamente barata y geográficamente bien distribuida, aunque presenta inconvenientes como los efectos negativos sobre la calidad del aire derivados de su uso como combustible (contribuye a la formación de lluvias ácidas, al efecto invernadero y puede suponer una elevada contaminación por la emisión de partículas) así como los excesivos costes de extracción y transporte.

Varias reacciones interdependientes son importantes en el proceso de gasificación del carbón con vapor de agua y O_2 , de las cuales la combustión parcial del carbón, y la formación del gas de síntesis, constituyen propiamente las reacciones de gasificación:



Los diferentes procesos de gasificación se diferencian en varios aspectos: la clase del carbón empleada (hulla o lignito), la tecnología utilizada, la forma del reactor, la forma de realizar el suministro de calor (por reacción entre el carbón y el medio de gasificación, autotérmica, o por medio de una fuente externa,

alotérmica), por las condiciones del proceso (presión, temperatura, cantidad de carbón) y por la conducción de la reacción (corriente paralela o contracorriente).

- Plasma. El plasma es el cuarto estado de la materia, además del estado sólido, líquido y gas. En este estado, los átomos del gas han perdido electrones y se encuentran ionizados. Se diferencia del estado gaseoso por una sensibilidad característica a la acción de campos eléctricos y magnéticos, pero también por una capacidad de ser conductor de la luz y de la electricidad.

El proceso de gasificación por plasma tiene tres características importantes:

- *La disociación*: La mayor ventaja del proceso de gasificación por plasma reside en que gracias a las altas temperaturas que se alcanzan durante el proceso, las estructuras de los compuestos básicos que se introducen se disocian de manera definitiva e irreversible. A más de 5000°C, las moléculas orgánicas se desintegran dando lugar mezclas de H₂ y CO y materia inorgánica vitrificada, por tanto no se forman cenizas.
- *La destrucción*. La segunda ventaja de este proceso es que se consigue la destrucción de compuestos tóxicos, tanto sólidos como volátiles, y se evita la formación de compuestos tóxicos, como dioxinas y furanos. Con el uso del plasma se consigue que todas las moléculas se disocien completamente (a partir de 2700°C). De esta forma, no pueden existir moléculas completamente disociadas encontradas en las cenizas o en los compuestos orgánicos volátiles.
- *La fusión*. La gran ventaja de este proceso es que las moléculas inorgánicas se fusionan y se transforman en una lava que al enfriarse forma un vidrio basáltico inerte y no tóxico que puede usarse como material valorizable.

3.2 Materias primas alternativas a la biomasa para la obtención de gas de síntesis

Para la obtención de gas de síntesis, los combustibles fósiles que tradicionalmente se han venido utilizando son el gas natural y el carbón. A diferencia de los anteriores, la biomasa es una materia prima que en los últimos años está adquiriendo un papel importante en el campo de aplicación para la producción de gas de síntesis.

En este apartado se van a estudiar los procesos utilizados cuando se parte de gas natural y carbón como materias primas.

- GAS NATURAL

Aunque el gas natural está formado por distintas sustancias, en este caso por simplicidad, se asume que está compuesto solamente por metano. En la Tabla 3.2.1 se muestran las principales reacciones durante la conversión de metano. Cuando la misma tiene lugar en presencia de vapor, las reacciones más importantes son la reacción de reformado (reacción 3.2.1) y la denominada “water-gas shift reaction” (reacción 3.2.2).

Algunos procesos, como la reducción de mineral de hierro y la reacción de hidroformilación, requieren un gas de síntesis con un alto contenido en monóxido de carbono, lo cual puede obtenerse a partir de metano y dióxido de carbono en la reacción conocida como reformado de CO_2 (reacción 3.2.3). Esta última reacción también se conoce con el nombre de “reformado seco”, debido a que la misma tiene lugar en ausencia de vapor.

Tabla 3.2.1. Reacciones en la conversión de metano con vapor y/u oxígeno.

Reacción	$\Delta H_{r,298}$ (kJ/mol)	(Número de reacción)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	3.2.1
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	3.2.2
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	3.2.3
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	75	3.2.4
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-173	3.2.5
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	3.2.6
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-803	3.2.7
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-284	3.2.8
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-242	3.2.9

Las principales reacciones pueden ir acompañadas de la formación de coque, lo que provoca la desactivación del catalizador utilizado. El coque se puede formar como consecuencia de la descomposición del metano (reacción 3.2.4) o del monóxido de carbono, la denominada reacción de Boudourd (reacción 3.2.5).

En presencia de oxígeno, el metano se oxida parcialmente para producir monóxido de carbono e hidrógeno (reacción 3.2.6). También pueden tener lugar reacciones como la oxidación completa de metano a dióxido de carbono y agua (reacción 3.2.7), y la oxidación del monóxido de carbono formado (reacción 3.2.8) y del hidrógeno (reacción 3.2.9).

La reacción de metano con vapor es altamente endotérmica mientras que las reacciones con oxígeno son moderadamente/extremadamente exotérmicas. Así las reacciones pueden ser “alotérmicas” (reacciones con vapor pero sin o con poco oxígeno, que requieren calor externo) o bien, “autotérmicas” (reacciones con vapor y oxígeno, de forma que el calor es generado por la propia reacción del oxígeno), dependiendo del ratio de vapor/oxígeno.

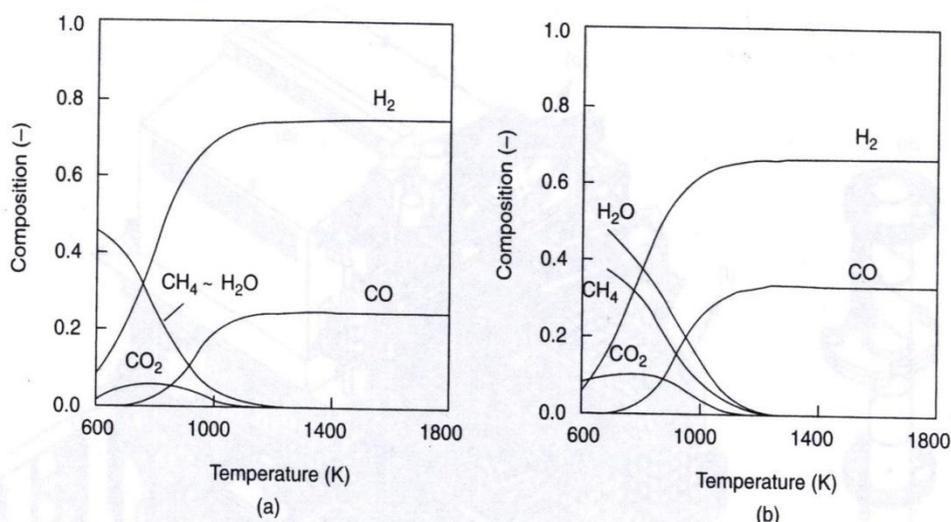


Figura 3.2.1. Composición de los gases en el equilibrio a 1 bar como función de la temperatura: (a) reformado con vapor de metano, $H_2O/CH_4 = 1 \text{ mol/mol}$, la curva del H_2O coincide con la de CH_4 ; (b) oxidación parcial de metano, $O_2/CH_4 = 0,5 \text{ mol/mol}$.

La Figura 3.2.1 compara la composición de los gases en el equilibrio de la reacción de metano con vapor y con oxígeno a 1 bar de presión en función de la temperatura. Así, se añaden cantidades estequiométricas de vapor y oxígeno en las reacciones 3.2.1 y 3.2.6, respectivamente. Las Figuras 2.a y 2.b muestran prácticamente el mismo patrón de composición en función de la temperatura, aunque los ratios de los productos son distintos.

Esta observación no es sorprendente, ya que aparte de las reacciones de oxidación irreversibles, las demás reacciones ocurren tanto en el reformado con vapor como en la oxidación parcial. La diferencia en la distribución de los productos se puede explicar fácilmente: el ratio de los elementos carbono, oxígeno e hidrógeno en la alimentación es diferente para cada uno de los procesos. Esto es más obvio a altas temperaturas, donde solamente están presentes el hidrógeno y el monóxido de carbono. Los ratios molares de H_2/CO que resultan del reformado con vapor y de la oxidación parcial a estas altas temperaturas son tres y dos, respectivamente.

La cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono en el equilibrio aumenta a medida que se incrementa la temperatura, lo cual se explica porque tanto las reacciones 3.2.1 y 3.2.3 son endotérmicas. Además, el contenido en dióxido de carbono alcanza un máximo. Esto se debe a que el dióxido de carbono únicamente se forma en las reacciones exotérmicas, mientras que es un reactivo en las endotérmicas. Por lo tanto,

a bajas temperaturas se forma dióxido de carbono, mientras que al aumentar la temperatura, son las reacciones endotérmicas en las que se forma el dióxido de carbono las que se ven favorecidas (principalmente la reacción 3.2.3).

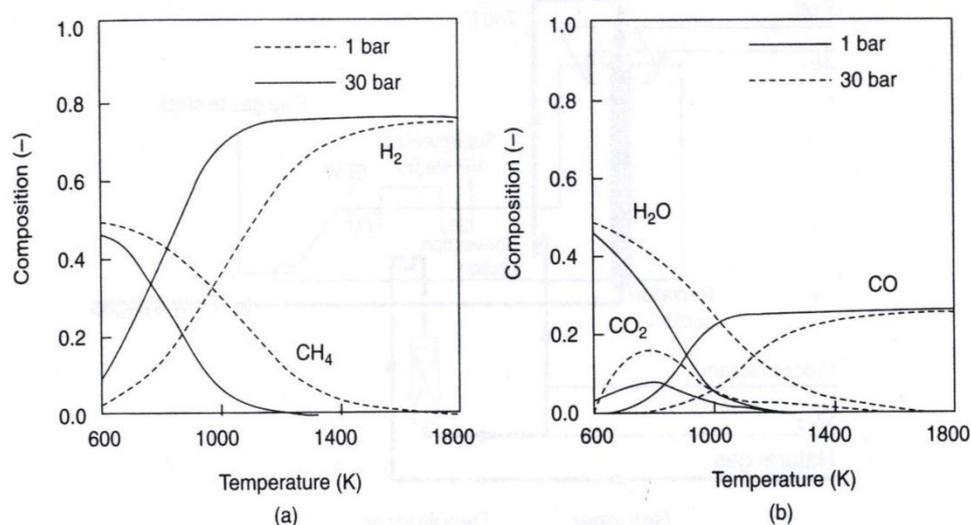


Figura 3.2.2. Efecto de la temperatura y presión en la composición de los gases en el equilibrio en el reformado con vapor de metano, $H_2O/CH_4 = 1$ mol/mol; (a) CH_4 y H_2 ; (b) CO , CO_2 y H_2O .

Tanto el reformado con vapor como la oxidación parcial de metano no se ven favorecidas por altas presiones, ya que el número de moléculas aumenta debido a estas reacciones. La Figura 3.2.2 ilustra el efecto de la presión en el reformado con vapor de metano cuando el ratio de vapor/metano es de 1 mol/mol.

- CARBÓN

La gasificación del carbón para producir gas de síntesis (o gas de hulla o gas ciudad) es una técnica que se viene utilizando desde finales del siglo XVIII. A mediados de siglo XIX, el gas ciudad ya era ampliamente utilizado para calentar e iluminar áreas urbanas. El desarrollo de procesos a gran escala comenzó a finales de los años 30, los cuales fueron mejorados gradualmente. Sin embargo, después de la Segunda Guerra Mundial, el interés en los procesos de gasificación de carbón disminuyó al aumentar la disponibilidad del petróleo y gas natural, los cuales eran mucho más baratos que el carbón. En 1973, cuando los precios del petróleo y del gas natural experimentaron un gran aumento, volvió a surgir el interés por la gasificación del carbón, y especialmente

en los últimos 10-15 años, se hizo un gran esfuerzo para mejorar este proceso. La principal razón de este interés se debe al incremento del precio del petróleo y del gas natural, así como su estrecha disponibilidad en comparación con la del carbón.

Aunque la gasificación del carbón, así como el reformado con vapor del metano, producen gas de síntesis, los objetivos de cada proceso son distintos: El objetivo del reformado con vapor es la producción de hidrógeno y monóxido de carbono para uso químico, mientras que el de la gasificación del carbón se desarrolló primeramente para convertir carbón en un gas que mayoritariamente contiene monóxido de carbono e hidrógeno.

En 2007, el 49% de la producción de gas de síntesis por gasificación del carbón se destinaba para producir hidrocarburos líquidos ligeros mediante el proceso de Fischer-Tropsch, el 32% como materia prima para la industria química, el 11% para generar energía y el restante 8% para combustibles gaseosos. La aplicación de la gasificación del carbón para producir energía en un ciclo combinado es relativamente reciente. Este nombre de ciclo combinado se debe a que la gasificación se combina con la generación de energía en una turbina de gas, de forma que los gases que salen del gasificador se usan como fuente de calor en la turbina de gas.

En pocas palabras, la gasificación del carbón es la conversión de carbón sólido en gas. Las principales reacciones, dadas en la Tabla 3.2.2, son muy similares a las que tienen lugar durante el reformado con vapor (Tabla 3.2.1).

Tabla 3.2.2. Reacciones de gasificación del carbón

Reacción	$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)	(Número de reacción)
Reacciones heterogéneas		
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	136	3.2.10
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	173	3.2.11
$2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$	-222	3.2.13
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	-394	3.2.14
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-87	3.2.15
Reacciones homogéneas		
$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$	-572	3.2.16
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-37	3.2.17

Las dos primeras reacciones con carbono son endotérmicas, mientras que las otras tres son exotérmicas. Es común que la gasificación del carbón tenga lugar de forma “autotérmica”. La reacción se lleva a cabo con una mezcla de O_2 (o aire) y H_2O , de manera que la combustión de parte del carbón produce el calor que se necesita para alcanzar la temperatura de reacción y para la reacción endotérmica de gasificación con vapor. Además de estas reacciones heterogéneas, también tienen lugar dos reacciones homogéneas.

Cuando se quema carbón con aire, estrictamente hablando también tiene lugar la gasificación, pero este proceso, sin embargo, no recibe el nombre de gasificación. El carbón es una mezcla compleja de componentes orgánicos y minerales. Cuando se calienta hasta la temperatura de reacción (dependiendo del proceso, entre 1000 y 2000 K), ocurren a la vez varias reacciones de “cracking”. Normalmente, la materia orgánica se funde, a la vez que se emiten gases (H_2 , CH_4 , compuesto aromáticos, etc.). Al continuar el calentamiento, la materia orgánica se transforma en un material de grafito poroso, llamado “char”. Este proceso recibe el nombre de pirólisis.

Cuando hay gases reactivos en la fase gas tienen lugar varias reacciones. Este es el caso de la combustión del carbón. En este proceso, las partículas de carbón son rápidamente calentadas en una llama (>10000 K/s). Inmediatamente, empiezan a desencadenarse las reacciones de pirólisis, pero la mezcla resultante no es muy compleja, ya que los productos son básicamente quemados. Cuando existe una cantidad de oxígeno menor que la estequiométrica, al igual que en la gasificación del carbón, lo que se obtiene es una compleja mezcla de compuestos orgánicos.

El carbón no es único en este sentido: muchos hidrocarburos y compuestos similares, como por ejemplo plásticos, azúcar, biomasa, y petróleo, presentan un comportamiento similar. Así, calentar azúcar hasta que se funde seguido de una compleja secuencia de reacciones produce compuestos volátiles y un material sólido que puede convertirse en caramelo (condiciones medias) o carbón de azúcar (condiciones más severas).

Dependiendo de la temperatura del gasificador, la materia mineral (inorgánica) se obtendrá como líquido o como sólido. Cuando esta materia se obtiene en estado líquido, el gasificador recibe el nombre de gasificador "slagging".

La estructura del carbón y sus productos es muy compleja. Por convenio, en los cálculos termodinámicos se asume que el carbón consiste únicamente en carbono. Además, bajo las condiciones de gasificación, normalmente también se asume que sólo las siguientes especies están presentes en la fase gas: H_2O , CO , CO_2 , H_2 y CH_4 . Obviamente habrá más hidrocarburos, pero sus concentraciones son relativamente pequeñas y en los cálculos termodinámicos todos ellos se representan por metano. La Figura 3.2.3 muestra la composición en el equilibrio que resulta de la gasificación del carbón empleando una cantidad equimolar de vapor como función de la temperatura y presión.

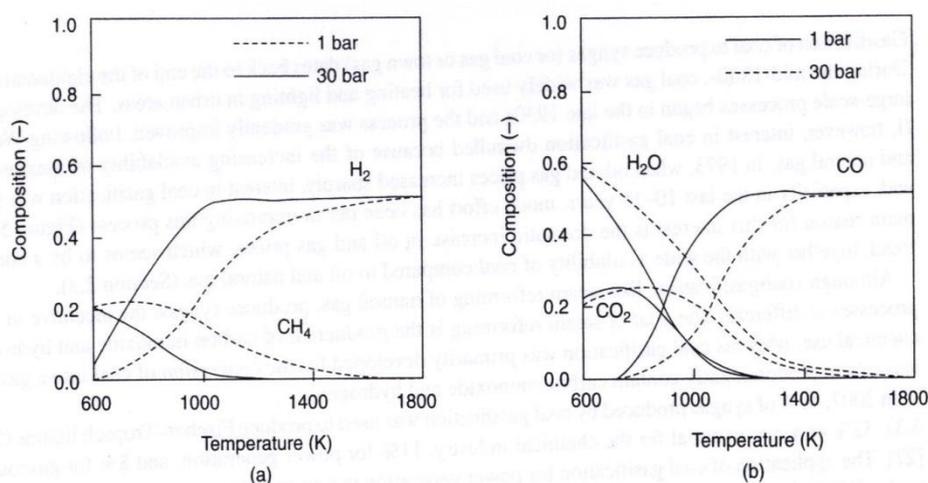


Figura 3.2.3. Efecto de la temperatura y presión en la composición de los gases en el equilibrio en la gasificación del carbón (representado como C); $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1 \text{ mol/mol}$: (a) CH_4 e H_2 ; (b) CO , CO_2 , H_2O .

Cuando la temperatura aumenta, las fracciones molares de CO e H_2 aumentan debido a que cobra una gran importancia la reacción endotérmica de gasificación del H_2O . De esta manera, la cantidad de H_2O disminuye con el aumento de la temperatura. Tanto el CO_2 como el CH_4 alcanzan un máximo como consecuencia de la reacción exotérmica en la que se forman y a la reacción endotérmica en la que reaccionan. Tal y como puede observarse en la Figura 3.2.3, bajas presiones favorecen las reacciones de formación de CO y de H_2 debido a que aumenta el número de moléculas. Se puede alcanzar un

máximo de CO_2 y de CH_4 superior a una temperatura más alta, y por tanto, a una presión más alta.

El calor que se necesita para la gasificación del carbón puede ser aportado de forma externa (aplicando calor) o bien de forma interna (añadiendo oxígeno y aprovechando el calor que se desprende en la reacciones). Añadir oxígeno no sólo hace que se obtenga el calor necesario, sino que también cambie la composición del gas producto. Esto puede apreciarse en la Figura 3.2.4, que muestra la composición en el equilibrio que resulta de la gasificación autotérmica en función de la temperatura y la presión.

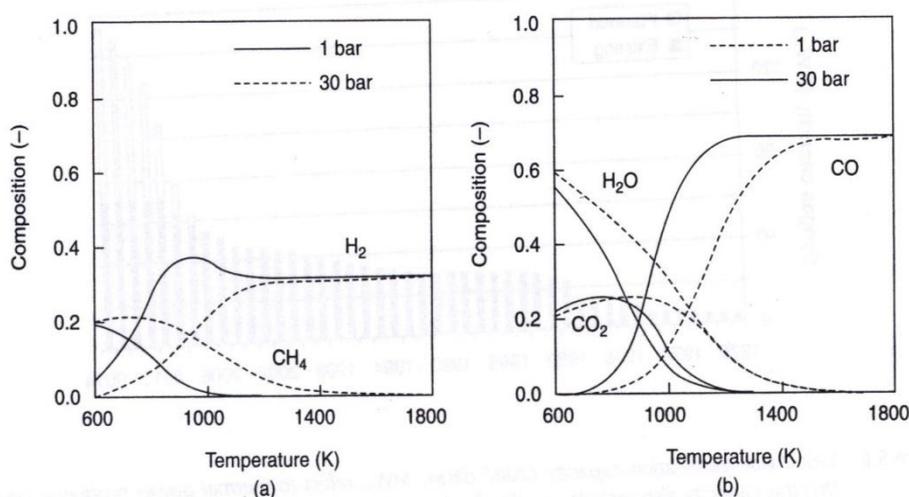


Figura 3.2.4. Efecto de la temperatura y presión en la composición de los gases en el equilibrio en la gasificación autotérmica del carbón (C): (a) CH_4 e H_2 ; (b) CO , CO_2 , H_2O ; el ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}$ depende de la temperatura.

La composición de equilibrio en la gasificación autotérmica muestra la misma tendencia en lo que se refiere a temperatura y presión que en la gasificación alotérmica. Sin embargo, las fracciones de CO y de CO_2 son mucho mayores, mientras que las de H_2 y CH_4 son menores. Esto es lógico debido al mayor contenido en oxígeno (menor ratio H/O) de la alimentación, concretamente a alta temperatura.

La Figura 3.2.5.a muestra el cambio en la entalpía (energía que requiere para que tenga lugar una reacción) como resultado de la gasificación alotérmica y en la Figura 3.2.5.b se puede ver el ratio $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ necesario para el proceso autotérmico.

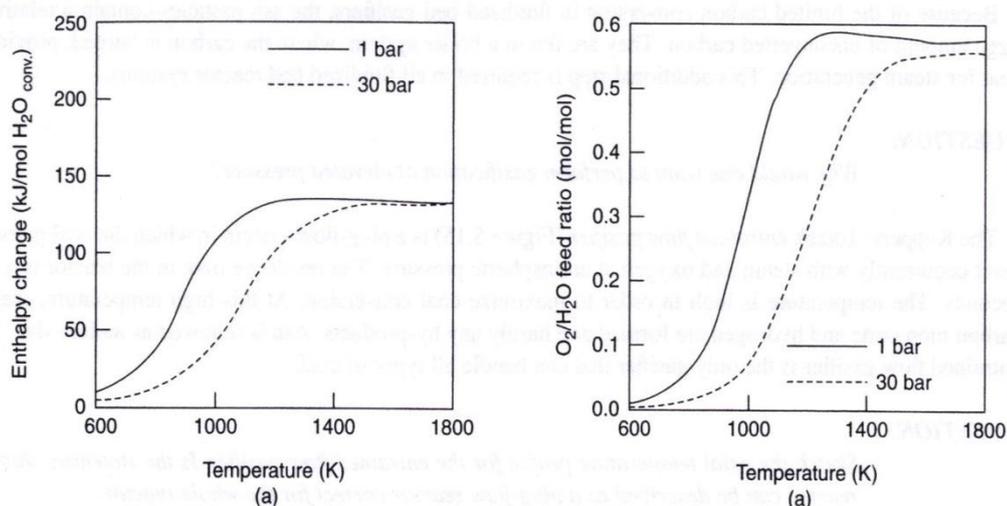


Figura 3.2.5. (a) Cambio en la entalpía en la gasificación alotérmica con vapor y (b) ratio O_2/H_2O en la alimentación (mol/mol) en la gasificación autotérmica.

El cambio en la entalpía refleja el cambio total en las entalpías de todas las reacciones que tienen lugar. Así, a 1600 K, se requieren 135 kJ por mol de agua que reacciona. Este es la entalpía de reacción de la reacción de gasificación con vapor, que es la reacción predominante a alta temperatura. A bajas temperaturas, las reacciones exotérmicas también tienen lugar, pero a temperaturas más altas las reacciones endotérmicas son las que desempeñan un papel más importante, dando a mayores cambios en la entalpía. Estos cambios determinan el ratio de O_2/H_2O necesario para que el proceso sea autotérmico. A una mayor temperatura se necesita más oxígeno para compensar la energía consumida en las reacciones endotérmicas de gasificación con vapor [12].

3.3 Alternativas para la obtención de gas de síntesis y energía a partir de biomasa

3.3.1 Procesos termoquímicos

Los **procesos termoquímicos** de conversión de biomasa en energía o combustibles son aquellos en los que tienen lugar reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Con las técnicas disponibles en la actualidad no se genera un único producto, sino que se obtienen mezclas de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, que también poseen un elevado valor energético.

- **COMBUSTIÓN**

Se entiende por **combustión** la oxidación completa de materia en la que se obtienen dióxido de carbono, vapor de agua y cenizas. Además de todas estas sustancias, también se desprende calor, siendo este el único componente energético útil del proceso.

Este esquema de combustión implica que el material combustible (biomasa) alcance unas temperaturas lo suficientemente altas como para que, en presencia del comburente (aire en exceso u oxígeno), pueda tener lugar la reacción. En el transcurso de la misma se pueden distinguir tres fenómenos:

- Evaporación del agua.
- Volatilización a partir de 200 °C.
- Formación de gases y combustión de los mismos a partir de 500 °C.

Por otro lado, las variables que afectan a este proceso son:

- Proporción de oxígeno en el aire de entrada.
- Temperatura de combustión.
- Características del combustible.

La combustión se realiza normalmente en sistemas formados por:

- Horno.
- Equipo de recuperación de calor (generalmente una caldera).

- Sistema de utilización de la energía recuperada (red de conducción de vapor, turbogenerador, etc).

La energía obtenida puede destinarse a la producción de calor (en forma de agua o de aire caliente) para el uso doméstico o industrial, y a la producción de electricidad.

La combustión presenta una elevada eficacia térmica (calor recuperado de la biomasa en el vapor obtenido). Cuando se utiliza biomasa seca (< 20% de humedad), el rendimiento oscila entre el 80 y el 84%, mientras que en el caso más general, cuando se utiliza biomasa húmeda (> 50% de humedad), el rendimiento se encuentra entre el 65 y el 70%. No obstante, la eficacia global del proceso, considerada en sus productos finales (electricidad y vapor de baja presión), se encuentra alrededor del 30%, valor del mismo orden de magnitud que el que se obtiene en los procesos de obtención de energía a partir de combustibles fósiles.

La ventaja de utilizar biomasa como fuente de energía estriba en que los gases residuales producen menos contaminación y la degradación ambiental se puede reducir al mínimo si se utilizan las técnicas adecuadas. Esto hace que este método se utilice profusamente en la actualidad en las industrias azucarera, papelera y derivados de la madera, siendo cada vez más importante su aplicación en las basuras urbanas.

Al hablar de combustión no se debe olvidar el interés de este proceso a nivel doméstico. Aunque la combustión de la madera se ha venido utilizando desde hace muchísimos años en los hogares, en la actualidad está experimentando nuevamente un gran auge, debido a los nuevos diseños de estufas, calderas y cocinas lo suficientemente perfeccionados como para lograr rendimientos del orden del 75%. Así, los modernos hogares de leña proporcionan un mejor aprovechamiento del calor y una emisión de humos mucho menor que los sistemas convencionales.

- **PIRÓLISIS**

El proceso de **pirólisis** consiste en la descomposición de materia orgánica por la acción del calor y en ausencia de oxígeno. La propia concepción de la pirólisis implica un aporte térmico que, aunque puede tener diferentes orígenes, es lógico suponer que se lleve a cabo con el mismo material que se está tratando.

Aunque la descomposición térmica de la materia orgánica es muy compleja, se pueden distinguir a lo largo del proceso varias etapas:

- Hasta los 200 °C se produce la pérdida de agua y de otros productos volátiles.
- Entre los 200 y los 250 °C los constituyentes menos estables de la biomasa se descomponen con desprendimiento de agua y óxidos de carbono, formándose hidrocarburos líquidos oxigenados (alcoholes y ácidos).
- Hacia los 275 °C se genera la mayor parte de los hidrocarburos líquidos, reacción que, al ser exotérmica, recalienta la materia hasta 300-350 °C.
- Por encima de los 300 °C comienza la formación de productos carbonosos de alto peso molecular (alquitranes y coque).

La naturaleza y composición de los productos finales dependen de las propiedades de la biomasa tratada, de la temperatura y de la presión de operación, y de los tiempos de retención del material en el reactor.

Las materias primas que se investigan actualmente para desarrollar esta técnica son, esencialmente, subproductos agrícolas y forestales y residuos sólidos urbanos. Precisamente, las mejores perspectivas de tratamiento de los residuos sólidos urbanos se encuentran en el campo de la pirólisis, de tal manera que la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre este proceso se han hecho sobre la base de utilizar como materia prima estos residuos, con la doble opción del tratamiento integral o de hacer una clasificación previa para separar los materiales inorgánicos (vidrios y metales) y someter a pirólisis sólo la fracción orgánica.

Generalmente, los productos de reacción se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Un gas compuesto por hidrógeno, óxidos de carbono e hidrocarburos gaseosos.
- Un líquido que, a la temperatura ambiente contiene compuestos hidrocarbonados complejos, entre los que destacan los de carácter oxigenado (alcoholes).
- Un residuo sólido carbonoso que contiene carbones y alquitranes, así como cenizas.

Las directrices de tratamiento más generalizadas respecto a la obtención de productos se orientan hacia la obtención de dos de los tres grupos posibles: normalmente, gases y sólidos o líquidos y sólidos, siendo frecuente que los gases obtenidos sean utilizados como combustible en otras partes del sistema de proceso.

- **GASIFICACIÓN**

Bajo la denominación de **gasificación** se recogen todos aquellos procesos que llevan implícita una combustión en condiciones de defecto de oxígeno, con producción de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano, en proporciones distintas en función de la composición de la materia prima y las condiciones del proceso.

La temperatura de operación es un factor muy importante en estos procesos. Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante (contenidos altos en hidrógeno y monóxido de carbono) es necesaria una temperatura mínima de 700 a 800°C. Para evitar problemas técnicos debidos a la fusión y la aglomeración de cenizas se impone una temperatura máxima. En general se suele trabajar a temperaturas entre 800 y 1500°C, lo que permite desarrollar las tres fases similares a las de la combustión, pero limitando la cantidad de comburente a un 10 -50% del teóricamente necesario para una combustión completa. La calefacción del reactor se realiza normalmente mediante la combustión del gas producido, si bien es cierto que se están desarrollando otros métodos como la utilización del calor de un horno solar o el calentamiento mediante un arco voltaico.

La posibilidad más importante de controlar los productos finales de la gasificación es la variación de las condiciones de entrada del agente gasificante. La utilización como agente gasificante de aire u oxígeno da lugar a dos procesos de gasificación sustancialmente distintos.

En efecto, la presencia o no de nitrógeno en el mismo hace que se obtengan dos tipos diferentes de gas, no sólo en cuanto a su composición y capacidad calorífica, sino bajo el punto de vista de su posible uso. Se trata del gas pobre o gas de gasógeno, obtenido por la gasificación de biomasa con aire y el gas de síntesis, producto de la gasificación con oxígeno.

- Gas de gasógeno

El gas de gasógeno o gas pobre se obtiene mediante gasificación de biomasa sólida (leña o residuos agrícolas, con un contenido en humedad inferior al 20%), haciendo pasar a gran velocidad una pequeña cantidad de aire a través de una gran masa en combustión.

El oxígeno del aire quema el carbono contenido en la biomasa proporcionando CO y CO₂; este último se reduce a su vez a CO en contacto con la masa incandescente. Por su parte, el vapor de agua procedente de la humedad del combustible se disocia produciendo hidrógeno y liberando oxígeno, el cual se combina con el carbono para producir más óxidos de carbono. También se obtienen hidrocarburos (principalmente metano) y, al emplearse aire, el contenido en nitrógeno del gas formado es elevado. En resumen, se obtiene un gas denominado gas de gasógeno o gas pobre, con un reducido poder calorífico (3,4 a 5,4 MJ/m³).

Este hecho obliga a utilizar el gas directamente en unidades de combustión, para obtener electricidad y vapor, debido a que la presencia de nitrógeno impide su transformación en productos más nobles (gas de síntesis, metanol) y desaconseja su almacenamiento y transporte por su baja densidad energética.

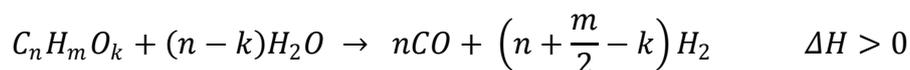
- Gas de síntesis

Cuando se opera en el gasificador con oxígeno y vapor de agua, además de que el gas producido está exento de nitrógeno, se producen cantidades apreciables de hidrógeno y monóxido de carbono. El resultado es una mezcla CO/H₂ con un contenido más o menos elevado de CO₂ e hidrocarburos, que se denomina gas de síntesis, por ser una importante materia prima en la síntesis química. Su poder calorífico oscila entre los 5,0 y los 10,9 MJ/m³, pero esta no es su principal característica, ya que el valor de esta propiedad no es excesivamente alto comparado con el de otros combustibles gaseosos convencionales (gas natural, propano, butano, etc.). Lo realmente interesante de este gas es su posibilidad de transformarlo en combustibles líquidos (metanol y gasolinas), cuya demanda actual es muy superior a la de los combustibles gaseosos [7].

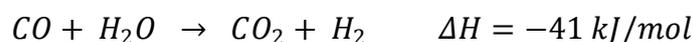
- REFORMADO CON VAPOR

Actualmente, el proceso que más se utiliza para producir hidrógeno y gas de síntesis es el reformado catalítico de hidrocarburos, un proceso que conlleva la ruptura de los enlaces H-C y C-C [1].

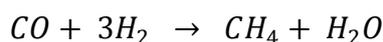
El proceso de reformado con vapor se lleva a cabo a bajas temperaturas (150 a 700 °C) en presencia de catalizadores, los cuales se dividen en dos grupos: metales no preciosos (Ni) y metales preciosos del grupo VII (Pt o Rh). La mayoría de los estudios usan catalizadores de níquel soportados sobre alúmina. La naturaleza de los componentes metálicos tiene una gran influencia sobre el rendimiento y sobre la distribución de los productos gaseosos. En el reformado con vapor de componentes orgánicos, la biomasa es uno de los más utilizados en los procesos de obtención de hidrógeno. En este proceso, la biomasa reacciona con vapor en presencia de un catalizador para producir hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. El papel principal que desempeñan los catalizadores es aumentar la velocidad de reacción y la selectividad hacia el hidrógeno. Este proceso es altamente endotérmico y una baja presión favorece la selectividad hacia el hidrógeno. Las principales reacciones se representan como:



El proceso de reformado conlleva la ruptura de hidrocarburos en presencia de agua y la reacción de agua con el monóxido de carbono formado, conocida como "water-gas shift reaction", da lugar a la producción de dióxido de carbono e hidrógeno:



Además tiene lugar la metanación del monóxido de carbono:



3.3.2 Procesos bioquímicos

La **conversión bioquímica** se basa en ciertas reacciones que ocurren en presencia de enzimas (catalizadores naturales) generadas por microorganismos vivos. Estas reacciones, denominadas fermentaciones, se pueden dividir en dos grandes grupos: las anaeróbicas, que se producen en ausencia de aire y las aeróbicas, que tienen lugar en presencia de aire.

Las primeras pueden dar lugar a productos energéticos y eventualmente residuos sólidos valorables (por ejemplo abonos). Las segundas tienen poco interés desde el punto de vista de la producción de energía.

Se distinguen dos procesos bioquímicos de conversión de la biomasa:

- FERMENTACIÓN METÁNICA

La fermentación o digestión metánica es la descomposición bacteriana de materia orgánica en ausencia de aire, produciendo una mezcla gaseosa, denominada biogas, con un 50 a 70 % de metano, un 30 a 45 % de dióxido de carbono, de 0,5 a 3 % de nitrógeno, 1 % de hidrógeno, 1 % de oxígeno y vestigios de anhídrido sulfuroso y de otros gases.

Como la conversión enzimática se produce en un estricto proceso anaeróbico, se utiliza frecuentemente el término de fermentación metánica como sinónimo de fermentación anaeróbica. El sedimento o lodo que queda al extraer el biogás, retiene eficientemente nitrógeno presente en la biomasa, proveyendo un excelente fertilizante sin olor para cultivos agrícolas.

El proceso de fermentación metánica es el mismo que ocurre en la naturaleza en la producción del denominado gas de los pantanos. La conversión de la celulosa en metano se realiza en dos pasos, cada uno catalizado por enzimas diferentes producidas por microorganismos distintos. El primer paso (hidrólisis y acidificación) consiste en la conversión de la celulosa en materia orgánica soluble (de cadenas cortas y simples), la cual es finalmente fermentada (fase metanogénica). La temperatura de digestión, mantenida por el calor autogenerado en el proceso, se encuentra generalmente entre

25 °C y 45 °C. El proceso puede ser acelerado operando a una temperatura mayor (50°C a 65°C). Las bacterias responsables de la degradación y producción del gas metano se encuentran presentes en la biomasa que se emplea (estiércol de los animales y lodos cloacales) por lo que no es necesaria la inoculación, ni el cultivo de cepas especiales para la producción de biogás.

Los materiales más utilizados son el estiércol animal, los residuos industriales y urbanos, las algas, los residuos de plantas y toda otra sustancia orgánica con un elevado contenido de humedad. El estiércol, con una dilución de 9 % de sólido, produce aproximadamente 140 litros de biogás por kg de materia seca y por día.

El biogás obtenido mediante este proceso puede ser empleado igual que el gas natural para cocción, calefacción, accionamiento de motores de combustión interna, refrigeración por absorción, etc. Su poder calorífico depende de la composición; para una relación 60 % metano y 40 % anhídrido carbónico, el poder calorífico es 21,5 MJ/m³.

- FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

La hidrólisis y posterior fermentación de biomasa con alto contenido de azúcares, almidones o celulosa, puede utilizarse para la producción de alcohol etílico (etanol), igual al que resulta de la destilación del petróleo.

Los carbohidratos, compuestos naturales formados por carbono, hidrógeno y oxígeno, son la materia prima del proceso; se los clasifican en tres categorías generales, en orden de complejidad creciente: azúcares, almidones y celulosas.

La materia prima empleada para la producción de alcohol es toda aquella que contenga algunas de esas tres categorías de carbohidratos:

- Frutas, caña de azúcar, remolacha, sorgo dulce contienen azúcares y pueden ser usados para la producción de alcohol.
- Cereales (trigo, arroz, maíz, cebada, centeno y avena), papa, batata, mandioca, contienen almidones, y se emplean para la producción de etanol, fundamentalmente producción de alcohol para uso en bebidas.

La celulosa y la hemicelulosa forman la pared celular de los vegetales. Constituyen el 95 % de la estructura de plantas como el algodón, la madera contiene alrededor del 50 % de celulosa y la paja de los cereales, un 40 %. La mayoría de estas plantas se emplean para la fabricación de papel, con la cual tiene que competir la producción de alcohol a partir de estas fuentes. A la inversa, el empleo del papel que se obtiene de los residuos urbanos puede ser una buena materia prima para producir alcohol.

El etanol es empleado fundamentalmente como combustible para reemplazar las naftas en los motores de combustión interna. Se emplea solo o mezclado con naftas en una proporción de alcohol de hasta un 20 % en volumen; en este último caso el alcohol debe ser anhidro, lo que implica un tratamiento adicional. El alcohol anhidro tiene un poder calorífico de 32,7 MJ/kg; el hidratado (4 % de contenido de agua por volumen) contiene 23,5 MJ/kg.

La Tabla 3.3.2.1 muestra una distribución de los procesos de conversión aplicables, de acuerdo con las características y el tipo de biomasa, así como los posibles usos finales de la energía convertida.

Tabla 3.3.2.1. Procesos de conversión de biomasa (Fuente: RWEDP 2002)

Tipo de biomasa	Proceso de conversión	Producto final	Usos
Materiales orgánicos de alto contenido de humedad	Fermentación metánica Fermentación alcohólica	Biogas Metanol Etanol Biodiesel	Motores de combustión Turbinas de gas Hornos y calderas Estufas domésticas
Materiales lignocelulósicos	Combustión Pirólisis Gasificación	Calor Gas pobre Hidrógeno Biodiesel	Estufas domésticas Hornos y calderas Motores de combustión Turbinas de gas

Actualmente, la combustión directa es el proceso más aplicado para usos energéticos de la biomasa. Procesos más avanzados como la gasificación y la fermentación metánica han sido desarrollados como alternativas más eficientes y convenientes, y para facilitar el uso de la biomasa con equipos modernos. Sin embargo, hasta la fecha, la aplicación de estos últimos no es tan común por tener un costo más alto y la complejidad de su aplicación.

3.4 Alternativas para los gasificadores empleados en el proceso de gasificación de biomasa

Se han desarrollado una gran variedad de gasificadores de biomasa. Estos pueden ser agrupados en tres grandes clasificaciones: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado. Las diferencias están en los medios de soporte de la biomasa en el reactor, la dirección de flujo de la biomasa y del agente oxidante, y la forma de suministro de calor al reactor. La Tabla 7 muestra las configuraciones más utilizadas:

Tabla 3.4.1. Clasificación de los gasificadores. (Fuente: *Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production. U.S. Department of Energy National Technology Laboratory. 2002*)

Tipo de gasificador	Dirección de flujo		Soporte	Fuente de calor
	Biomasa	Agente gasificante		
Lecho fijo de corriente ascendente	Descendente	Ascendente	Parrilla	Combustión del char
Lecho fijo de corriente descendente	Descendente	Descendente	Parrilla	Combustión parcial de volátiles
Lecho fluido burbujeante	Ascendente	Ascendente	Ninguno	Combustión parcial de volátiles y char
Lecho fluido circulante	Ascendente	Ascendente	Ninguno	Combustión parcial de volátiles y char

3.4.1 Lecho fijo

Los gasificadores de lecho fijo suelen tener una parrilla para soportar la materia prima y mantener una zona de reacción fija. Estos son relativamente fáciles de diseñar y operar, y por lo tanto muy útiles para la obtención de energía térmica y potencia a pequeña y mediana escala. Sin embargo, estos tienen el inconveniente de que es difícil mantener uniforme la temperatura de operación y asegurar un adecuado mezclado del gas en la zona de reacción. Como resultado, los rendimientos de gas pueden ser

impredecibles y no son óptimos para propósitos de producción de potencia a gran escala, es decir más de 1 MW. Los dos principales tipos de gasificadores de lecho fijo son de corriente ascendente y corriente descendente.

- CORRIENTE ASCENDENTE

También conocida como gasificación en contracorriente, esta configuración es la más antigua y sencilla forma de un gasificador. La biomasa entra por la parte superior del reactor y una parrilla colocada en la parte inferior del reactor soporta el lecho reactante. El agente oxidante (aire, oxígeno o vapor) es introducido por la parte inferior de la parrilla y difundido a través del lecho de biomasa y char.

A medida que la biomasa fluye hacia abajo a través del reactor esta se seca, piroliza, gasifica y combustiona. La combustión completa toma lugar en la parte inferior del lecho, liberando CO_2 y H_2O . Estos gases calientes (temperatura cercana a $1000\text{ }^\circ\text{C}$) pasan a través del lecho superior, donde son reducidos a H_2 y CO y enfriados a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Continuando hacia la parte superior del reactor, los gases reducidos pirolizan la biomasa seca descendente y finalmente secan la biomasa húmeda que está entrando, dejando el reactor a temperaturas inferiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$. La ceniza es eliminada de la parte inferior del reactor.

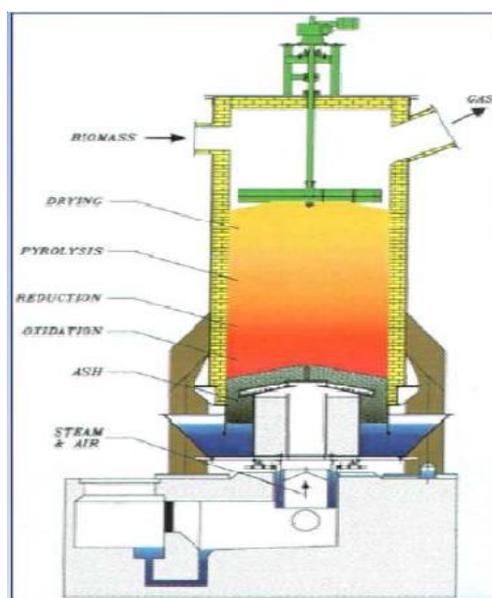


Figura 3.4.1.1. Gasificación en lecho fijo a contracorriente (Fuente: Aprovechamiento Termoquímico de la Biomasa. Instituto de Investigación de Aragón. Universidad de Zaragoza. Julio de 2009.

El gas producido es rico en alquitrán. Para aplicaciones que requieren un aumento de temperatura, este no es un problema siempre y cuando el bloqueo de la tubería sea manejable. Sin embargo, para la producción de energía este gasificador no se suele utilizar debido a la necesidad de eliminar el alquitrán.

Por esta razón, el uso principal de este tipo de gasificador es su uso directo en calderas y hornos, porque el gas abandona el gasificador a una temperatura relativamente baja (típicamente inferior a los 500 °C), el proceso tiene una alta eficiencia térmica y, como resultado, la biomasa con contenido de humedad del 50% puede ser utilizado sin realizar un tratamiento de secado previo. Además, las especificaciones de tamaño del combustible no son críticas.

La Tabla 3.4.1.1 muestra los requerimientos fundamentales del combustible para un gasificador de lecho fijo de corriente ascendente.

Tabla 3.4.1.1. Requerimientos de calidad del combustible (Fuente: Biomass Gasification-State of the Art Description. Institute of Thermal Engineering. Austria-December 2007)

Propiedad	Valor
Contenido de agua	<40% en masa, base húmeda
Tamaño de partícula	0,5-20 mm
Proporción de partículas finas	<30% en masa, base húmeda (≤ 5 mm)
Contenido de cenizas	<6% en masa, base seca

- CORRIENTE DESCENDENTE

Los gasificadores de corriente descendente tienen una larga historia de uso en automóviles y buses para producir un gas derivado de la madera para los motores de combustión interna.

También conocido como gasificación en corriente paralela, el gasificador de corriente descendente tiene la misma configuración mecánica que el de corriente ascendente diferenciándose en que el agente oxidante y el gas producido fluyen en la misma dirección de la biomasa.

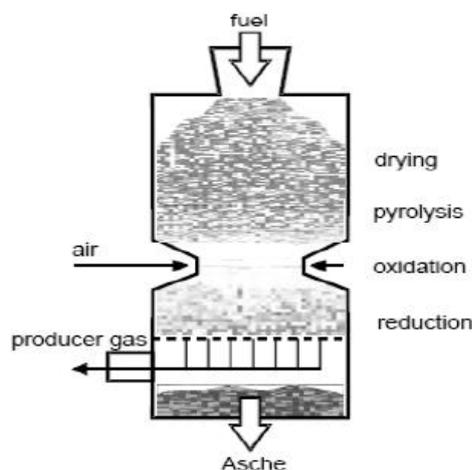


Figura 3.4.1.2. Gasificación en lecho fijo en paralelo. Fuente: Aprovechamiento Termoquímico de la Biomasa. Instituto de Investigación de Aragón. Universidad de Zaragoza. Julio de 2009.

En este proceso se puede quemar hasta el 99,9% del alquitrán formado. La biomasa de bajo contenido de humedad (<20%) y el agente gasificante son encendidos en la zona de reacción en la parte superior del reactor. Las llamas generan gas/vapor de pirólisis, el cual quema intensamente dejando de un 5 a un 15% de carbón y un gas de combustión caliente. Estos gases fluyen hacia abajo y reaccionan con el char a temperaturas entre 800 hasta 1200 °C, generando más CO e H₂ mientras el gas es enfriado por debajo de 800 °C. Finalmente, el char no convertido y la ceniza pasan a través de la parrilla ubicada en la parte inferior del reactor.

Durante el proceso se obtiene un gas de bajo contenido en alquitrán. Por lo tanto para obtener un gas adecuado para un motor de combustión interna se requiere únicamente aplicar un proceso sencillo de enfriamiento y filtración.

Este tipo de gasificadores no son adecuados para el tratamiento de residuos porque requieren un combustible de bajo contenido de ceniza para evitar obstrucciones. Además, ampliar su capacidad más allá de un 1 MW es muy complicado a causa de la geometría de la sección de garganta. La Tabla 9, muestra los requerimientos fundamentales del combustible para un gasificador de lecho fijo de corriente descendente.

Tabla 3.4.1.2. Requerimientos de calidad del combustible (Fuente: Biomass Gasification-State of the Art Description. Institute of Thermal Engineering. Austria-December 2007)

Propiedad	Valor
Contenido de agua	10-25% en masa, base húmeda
Tamaño de partícula	2-20 mm
Proporción de partículas finas	<15% en masa, base húmeda (≤ 5 mm)
Contenido de cenizas	<6% en masa, base seca

3.4.2 Lecho fluidizado

Los gasificadores de lecho fluidizado son el mejor diseño para un reactor de gasificación. En un lecho fluidizado, el material inerte y el combustible sólidos son fluidizados a través de una corriente de gas que pasa hacia la parte superior del lecho; este gas actúa como medio de fluidización y como agente gasificante. Un lecho fluidizado se comporta como un líquido en ebullición y tiene algunas de las características físicas de un fluido.

Los lechos fluidizados tienen la ventaja de generar un buen mezclado y permiten una alta transferencia de calor, dando lugar a condiciones muy uniformes y una gran eficiencia en las reacciones. Los dos principales tipos de lechos fluidizados son lecho fluidizado burbujeante y circulante.

- BURBUJEANTE

En los lechos fluidizados burbujeantes, la velocidad del gas debe ser lo suficientemente alta para hacer que el lecho se expanda y genere burbujeo, como en los líquidos. El reactor de lecho burbujeante está formado típicamente por una cámara cilíndrica o rectangular, diseñado para que el contacto entre el gas y el sólido facilite el secado y la reducción de tamaño. La gran masa de arena en comparación con el gas estabiliza la temperatura del lecho.

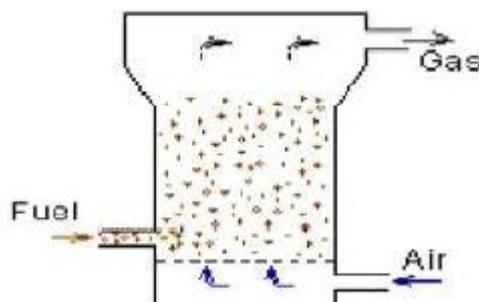


Figura 3.4.2.1. Gasificación en lecho burbujeante. (Fuente: *Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes. Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation School of Engineering and Applied Science. Columbia University. May 2002*)

La temperatura del lecho es controlada para lograr una combustión completa, manteniéndola siempre por debajo del punto de fusión de la ceniza producida. Una vez la biomasa es introducida en el lecho, la mayoría de los componentes orgánicos se vaporizan pirolíticamente y son parcialmente quemados en el lecho. La combustión exotérmica suministra el calor para mantener la temperatura del lecho y volatilizar la nueva biomasa que ingresa.

El lecho puede ser diseñado y operado para fijar el flujo de la alimentación relativamente alto respecto al suministro de aire, de tal forma que el flujo de aire sea menor que la cantidad de oxígeno teórico necesario para la oxidación total del alimento. Bajo estas condiciones, el gas y el sólido producidos abandonan el lecho sin reaccionar. El poder calorífico del gas y el alquitrán producidos aumentan al mismo tiempo que la entrada de aire al lecho disminuye. El rango de temperatura de operación deseado va desde los 900 °C hasta los 1000 °C.

- CIRCULANTE

A medida que la velocidad del gas aumenta en una cámara donde el régimen del fluido es turbulento, el lecho de sólidos continúa expandiéndose, y una fracción cada vez mayor de partículas es eliminada del lecho. Se puede usar un colector de partículas para capturar la mayor parte de las partículas que regresan al lecho. Un lecho de fluido circulante se diferencia de un lecho fluido burbujeante en que no existe una separación clara entre la zona densa de sólidos y la zona fluida.

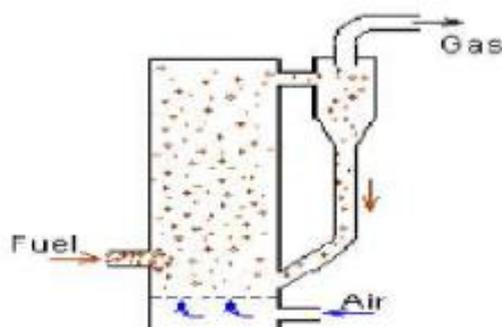


Figura 3.4.2.2. Gasificación en lecho circulante. (Fuente: *Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes. Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation School of Engineering and Applied Science. Columbia University. May 2002*)

La densidad del lecho circulante es del orden de 560 kg/m^3 frente a 720 kg/m^3 del lecho burbujeante. La distribución del tamaño de partícula, la velocidad de contacto de los sólidos y la velocidad del gas determinan el tiempo de residencia óptimo de los sólidos en el lecho circulante.

Una de las principales ventajas del lecho circulante es su capacidad para procesar materias primas con alta heterogeneidad en cuanto a composición y contenido de humedad, a diferencia del lecho burbujeante, donde la aglomeración es un factor preocupante porque puede defluidizar el sistema, razón por la cual combustibles con alto contenido alcalino no se utilizan.

3.4.3 Lecho móvil

Con la gasificación en flujo arrastrado, una capa de sólido de grano fino, cuyo tamaño suele ser generalmente menor a $0,1 \text{ mm}$, se mueve a través del reactor junto con el medio de gasificación.

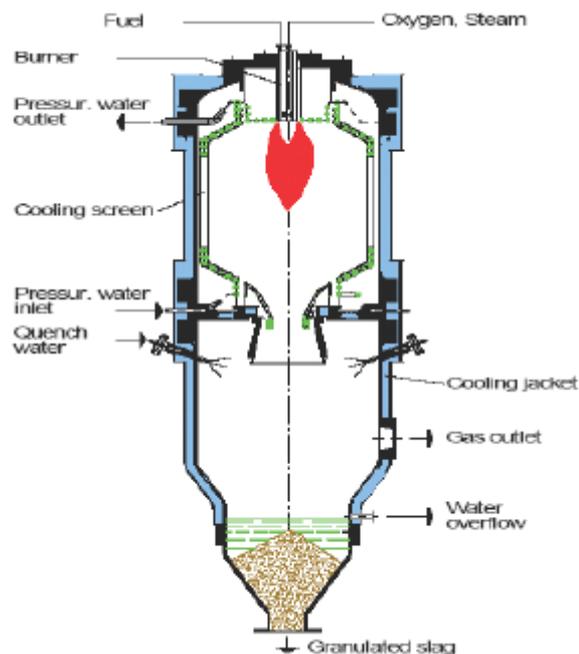


Figura 3.4.3.1. Gasificación de Flujo Arrastrado. (Fuente: Biomass Gasification – State of the Art Description. Institute of Thermal Engineering. Austria – December 2007)

El agente gasificante depende del proceso escogido, y puede ser aire u oxígeno. El tiempo de retención es de unos pocos segundos, y por lo tanto la gasificación tiene que tener lugar rápidamente a una temperatura entre 1200 y 1500 °C. Las altas temperaturas dan lugar a una conversión completa de los hidrocarburos producidos ya que la pirólisis y la gasificación se producen simultáneamente. La reactividad del combustible en relación con las reacciones heterogéneas gas/sólido es un factor secundario siendo la capa límite la que determina la velocidad del proceso. A continuación, en la Tabla 3.4.3.1 se presenta un resumen de las características de los principales tipos de gasificadores [7].

Tabla 3.4.3.1. Ventajas y Desventajas de los Gasificadores. (Fuente: Biomass Gasification. Maharashtra, India. 2002)

Tipo de gasificador	Características
Lecho fijo ascendente	<ul style="list-style-type: none"> • Construcción sencilla y robusta • Altos tiempos de residencia de los sólidos • Baja temperatura del gas producido • Alta eficiencia térmica y alta conversión de carbón • Acarrea bajo contenido de ceniza • Gas con altos niveles de alquitrán
Lecho fijo descendente	<ul style="list-style-type: none"> • Altos tiempos de residencia de los sólidos • Alta conversión de carbón • Acarrea bajo contenido de ceniza • Específico a las características de la materia prima • Posible fusión de la ceniza y formación de clinker en la parrilla • Baja capacidad • Se requiere un sistema robusto de depuración de gas
Lecho fluidizado burbujeante	<ul style="list-style-type: none"> • Buen control de temperatura y altos flujos de reacción • Niveles moderados de alquitrán • Buen contacto gas-sólido • Alta tolerancia a las variaciones de la calidad de la alimentación • Alto contenido de material particulado en el gas • Gran capacidad • Puede operar con carga parcial
Lecho fluidizado circulante	<ul style="list-style-type: none"> • Buen control de temperatura y altos flujos de reacción • Niveles moderados de alquitrán • Construcción y operación simple • Buen contacto gas-sólido y alta conversión de carbón
Flujo móvil	<ul style="list-style-type: none"> • Altas temperaturas producen un gas de buena calidad pero de bajo poder calorífico. • Únicamente para aplicaciones a gran escala (10 t/h) • Produce un gas libre de alquitrán y alta conversión • Buen contacto gas- sólido

3.5 Alternativas a los catalizadores en el proceso de conversión de biomasa en gas de síntesis

En los últimos años muchos han sido los progresos en lo que al diseño de gasificadores para obtener gas de síntesis y energía se refiere. Sin embargo, el proceso de limpieza del gas es todavía el cuello de botella que limita el uso de biomasa para generar electricidad. Los componentes orgánicos condensables (alquitranes) presentes en el gas producido pueden provocar bloqueos y corrosión y reducir la eficiencia global. Además, la presencia de impurezas (como el metano) puede afectar al uso último del gas de síntesis y las técnicas utilizadas para eliminarlas son demasiado costosas.

Así, compuestos como nitrógeno y azufre están presentes en muchos de los subproductos y durante el proceso de combustión del gas combustible se forman sus correspondientes óxidos, los cuales (NO_x y SO_x) tienen un grave impacto ambiental.

Desde mediados de los años 80, el interés por los catalizadores que podían ser utilizados en el proceso de gasificación de biomasa ha experimentado un gran crecimiento. Los avances en este campo se han desarrollado como consecuencia de la necesidad de producir un gas producto libre de alquitrán, ya que la eliminación del mismo y la reducción del contenido de metano incrementan la viabilidad económica del proceso de gasificación de biomasa. Las investigaciones acerca de catalizadores apropiados para este proceso están relacionadas con el uso de los mismos en función del diseño del gasificador o del tipo de biomasa que se toma como materia prima. Sin embargo, los criterios que se toman a la hora de elegir un catalizador son los siguientes:

1. Los catalizadores deben ser efectivos a la hora de eliminar alquitranes.
2. Si el producto deseado es gas de síntesis, los catalizadores deben ser capaces de reformar el metano.
3. Los catalizadores deben hacer que se obtenga un ratio de gas de síntesis adecuado para el proceso posterior.
4. Los catalizadores deben ser resistentes a la desactivación.
5. Los catalizadores deben poder ser regenerados fácilmente.

6. Los catalizadores deben ser baratos.

En los procesos de gasificación de biomasa, son tres los grupos de catalizadores recogidos en la bibliografía.

3.5.1 Catalizadores de dolomita

La dolomita, un mineral de magnesio cuya fórmula general es $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, se usa en el denominado proceso "Pidgeon" para tratar el magnesio por reducción térmica. El uso de dolomita como catalizadores en la gasificación de biomasa ha llamado mucho la atención debido a que es muy barato y puede reducir de forma significativa el contenido en alquitrán del gas producto de un gasificador. Puede ser usado como catalizador primario, como una mezcla húmeda con biomasa o, más comúnmente, como lecho en el propio reactor. La composición química de la dolomita varía dependiendo de la fuente pero generalmente contiene un 30% de CaO, un 21% de MgO y un 45 % de CO_2 (todos ellos porcentajes expresados en peso); además contiene trazas de minerales de SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 . El área superficial, así como el tamaño de poro y sus distribuciones difieren de unos tipos a otros.

En un estudio, se investigaron cuatro tipos de dolomita (del Norte, Chilches, Málaga y Sevilla) para la gasificación con oxígeno/vapor de la madera en un reactor catalítico. La principal diferencia en su composición química era el contenido en Fe_2O_3 : las dolomitas de Málaga y Sevilla tenían un bajo contenido en este óxido comparadas con aquellas que se encuentran en el Norte y Chilches. Estas muestras fueron probadas como catalizadores con distintos ratios de vapor y a temperaturas comprendidas entre 805 y 875°C. La conversión era del orden del 95% para la dolomita del Norte y la conversión más baja (77%) se encontró en la dolomita de Sevilla, si bien es cierto que la producción de gas se veía incrementada por cualquiera de los catalizadores de dolomita. El orden de actividad era: Norte > Chilches > Málaga > Sevilla. El área superficial de las dolomitas del Norte y de Chilches era menor que los materiales de Málaga y Sevilla. La mayor actividad de los catalizadores del Norte y Chilches puede deberse a su mayor contenido en Fe_2O_3 y a su mayor tamaño de poro. El aumento en la producción de gas era del 10-20% en volumen, resultando en un aumento del 15% en el poder calorífico inferior del gas. El contenido en hidrógeno del gas aumentaba en

un 4% en volumen, mientras que la cantidad de CO, CO₂ y CH₄ prácticamente no variaba.

En otro estudio también se investigó el uso de la dolomita de Málaga para la gasificación con vapor/oxígeno. Esta vez, el contenido de hidrógeno en la corriente gaseosa obtenida aumentaba en un 7% en volumen mientras que el contenido de CO disminuía en un 7%, también en volumen. Esto se debía a una mayor contribución de la “water-gas shift reaction” como consecuencia de un alto contenido de vapor y de una elevada temperatura. En una investigación posterior, bajo diferentes condiciones de gasificación en las que el contenido en CO₂ oscilaba entre un 2-6% en volumen, se observó una disminución global del CO₂, lo que significaba que también tenía lugar el reformado húmedo. Los contenidos de metano y vapor también disminuían entre un 0,8-2,0 y un 3-8% en volumen, respectivamente, como resultado de la “water-gas shift reaction”. El poder calorífico inferior del gas aumentaba de 10 a un 20% mientras que la producción del mismo lo hacía en 0,15-0,4 m³. Se consiguió una conversión de alquitrán del 96% a una temperatura de 840 °C. Se pudo alcanzar una conversión de alquitrán de casi el 100% a una temperatura de 700-800 °C empleando dolomita de Málaga bajo condiciones de reformado con vapor. Sin embargo, también se observó un incremento importante en CH₄ y C₂H₄ a temperaturas más bajas y que la dolomita calcinada era diez veces más activa que el material sin calcinar.

También se ha estudiado el uso de la dolomita del Norte y su comparación con calcita (MgO) y magnesita (MgO) para el reformado con vapor de biomasa de alquitranes. Se estudiaron los efectos de la temperatura, el tiempo de contacto y el diámetro de partícula de los catalizadores y se obtuvo que la conversión de alquitrán aumentaba al aumentar la temperatura del lecho catalítico, observando su eliminación completa a 840 °C. El aumento de la temperatura también se traducía en un aumento de la producción del gas. Un aumento en el tiempo de contacto entre el gas y el catalizador suponía un aumento en la destrucción de alquitranes presentes en el gas, alcanzando el máximo a 0,3 kg·h/m³·n. Al incrementar el tiempo de contacto se obtenía más H₂ y más CO₂, como consecuencia de las reacciones de conversión de alquitrán y de la “water-gas shift reaction”. Un aumento en el tamaño de partícula tenía el mismo efecto que un aumento del tiempo de contacto. En cuanto a la investigación de los tres

tipos de catalizadores, el orden de actividad era el siguiente: Dolomita > Magnesita > Calcita.

También se investigó la dolomita calcinada de Glanshammar y las dolomitas de Sala. Con la dolomita calcinada un aumento de la temperatura se traducían en un incremento de la producción del gas. El contenido de alquitrán disminuía al aumentar la carga de catalizador, tanto cuando se usaba la dolomita calcinada de Glanshammar como cuando se utilizaba las dolomitas de Sala.

Cuando se realizaba el reformado de alquitranes con las dolomitas de Sala se observó que prácticamente no había nada más que naftaleno en la fase condensada del alquitrán. La producción de naftaleno parece que está relacionada con el contenido en vapor y la temperatura. Varios autores han encontrado que el naftaleno es producto condensable más abundante después del reformado de alquitranes con dolomita a 800-900 °C. Esta observación subraya las limitaciones del uso de dolomitas como catalizadores para la eliminación completa de alquitranes del producto gaseoso.

Al investigar el reformado catalítico del naftaleno con dolomita se llegó a la conclusión de que el grado de conversión de naftaleno cuando se utilizaba dolomita calcinada a 800 °C variaba con la composición del gas de arrastre. Se obtuvo una conversión del 96% usando un gas de arrastre con un 15% de CO₂ mientras que sólo se obtuvo una conversión del 79% cuando había un 18% de agua en este gas.

El grado de conversión del naftaleno también dependía de la cantidad de vapor de agua en el gas de arrastre, alcanzando un máximo para una concentración de agua del 5-15%. Las composiciones del gas producto se pueden ver en la Tabla 3.5.1.1.

Tabla 3.5.1.1. *Composición del gas producto (% en volumen) cuando se convierte el naftaleno usando dolomita calcinada a 800 °C.*

Composición del gas de arrastre	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Dolomita
14% CO ₂	1,6	2,8	16	0,67	No
14% CO ₂	2,9	15	4,6	0,13	Sí
18% H ₂ O	11	4,3	1,9	0,22	Sí

El grado de conversión de alquitrán a 850 °C con dolomita calcinada con vapor era sólo del 72% mientras que se alcanzaba una conversión del 96% en una mezcla aire/vapor a 850 °C. La composición del gas a la salida del reactor se veía afectada ligeramente. En experimentos con microreactores, se concluyó que la adición de aire en el reactor catalítico suponía una reacción paralela de descomposición del naftaleno.

En otra publicación, se estudió el uso de la dolomita calcinada de Glanshammar para el reformado seco de alquitranes en un gasificador de biomasa. Con dolomita calcinada a 800 °C, se encontró que el contenido de alquitrán se reducía en un 70% y que la conversión era del 10-15% a 900 °C. La producción de gas disminuía cuando la presión aumentaba hasta los 10 bar. Sin embargo, un aumento de la presión también suponía un aumento de la presión parcial de CO₂, provocando la carbonización del catalizador. A una presión más alta, la función del catalizador parecía estar más influenciada por la presión parcial de los componentes gaseosos que por la temperatura. Aumentar la presión tiene el efecto de aumentar el tiempo de residencia en el lecho catalítico y por lo tanto, conseguir una mayor conversión del alquitrán.

Otra investigación fue aquella en la que se estudió la dolomita finlandesa como catalizador con un contenido relativamente alto de hierro (1,5% en peso). El área superficial de la dolomita calcinada era de 8,1 m²·g⁻¹. Las atmósferas gaseosas estudiadas eran mezclas de nitrógeno como gas de arrastre, con tolueno, e H₂, H₂O, CO o CO₂. Estas atmósferas hacían que la reacción del tolueno usando dolomita a 900 °C era más rápida con dióxido de carbono que con vapor y que el reformado seco se inhibía en presencia de vapor. La descomposición de alquitranes era fuertemente inhibida en presencia de CO. En publicaciones más recientes, se ha investigado el mecanismo de la reacción catalítica del benceno (como componente modelo) usando dolomita finlandesa. El reformado del benceno se llevaba a cabo con dióxido de carbono. Se desarrollaron modelos de mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood para el reformado del benceno, encontrando que la adsorción del mismo en una única etapa era la etapa determinante.

Otro reformado con vapor que se ha estudiado es del ciclohexano sobre dolomitas calcinadas, probando con caliza (CaCO₃), dolomitas con óxido de magnesio (MgO),

Sala, Glanshammar y dolomitas de Larsbo. Usando un modelo de reacción de primer orden, se encontró que las energías de activación eran de $177,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el MgO , $202,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el CaO , $153,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la dolomita de Glanshammar y $168,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la dolomita de Larsbo. Los catalizadores deben tener una baja energía de activación en la transformación de reactivos a productos. Cuanto menor sea la energía de activación, mayor será la eficiencia de los catalizadores. Las dolomitas seleccionadas también aumentaban la conversión del ciclohexano a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ sin afectar a la composición del gas producto.

Uno de los problemas que se observó fue la disminución sucesiva de la fuerza de la dolomita con el tiempo a lo largo de todas las etapas catalíticas. Esta disminución era más evidente en los reactores de lecho fluidizado. Sin embargo, una vez que la actividad se había reducido de forma significativa, los catalizadores se podían reemplazar sin el acarreo de un coste muy grande. Las relativas grandes cantidades de vapor utilizadas en la gasificación eran efectivas a la hora de mantener la actividad del catalizador debido al reformado con vapor de cualquier carbón depositado. La velocidad de deposición del carbón aumentaba si se eliminaba el hidrógeno de la corriente gaseosa. La explicación que se dio fue que la dolomita podía catalizar tanto la formación de hollín como las reacciones de gasificación. Los óxidos alcalinotérreos, producidos por la calcinación de caliza (CaCO_3) y dolomita reducen la deposición de carbón en el catalizador. Cuando se empleaba dolomita, la adición de una segunda corriente de aire al reactor catalítico tenía un efecto muy importante a la hora de reducir la velocidad de desactivación del catalizador.

3.5.2 Catalizadores de metales alcalinos y otros metales

Los catalizadores de metales alcalinos para la eliminación de carbón se suelen incorporar directamente a la biomasa por mezcla seca o por impregnación húmeda. Cuando se añaden de esta manera, el catalizador difícilmente puede ser regenerado y esto no siempre es un coste efectivo en el proceso de gasificación. También supone un incremento en el contenido de cenizas después de la gasificación del char, y la eliminación de la misma puede llegar a ser un problema para la tecnología usada a lo largo de los años.

Se ha estudiado, por ejemplo, la gasificación catalítica con vapor de la madera usando carbonatos alcalinos que contienen minerales, los cuales eran o bien impregnados o mezclados con la biomasa. Se estudió la efectividad de cuatro catalizadores primarios y con diferentes concentraciones de catalizador a 550 °C, 650 °C y 750 °C. El orden de actividad era el siguiente: Carbonato de potasio > Carbonato de sodio > Trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) > Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Los catalizadores impregnados tenían poca o ninguna deposición de carbono comparado con los catalizadores mezclados (la deposición de carbono supone la desactivación del catalizador). Además, la impregnación disminuía la aglomeración de partículas.

En madera impregnada con un 17% en peso de K_2CO_3 y gasificada a 750 °C a presión atmosférica no se detectó nada de carbón en la corriente gaseosa y la producción de gas de síntesis era de 1,23 nm^3/kg alimentación mientras el catalizador permanecía activado. La Tabla 3.5.2.1 muestra la media de los resultados de cuatro rutas catalíticas y no catalíticas de gasificación. El carbonato de potasio presentaba algunos problemas operacionales como catalizador primario debido a la aglomeración de partículas. Estas dificultades desaparecían cuando se mantenía una fluidización vigorosa. Un alto grado de mezcla entre la madera y el catalizador contribuía a una excesiva deposición de carbono, lo que parecía ser la razón principal de la desactivación del catalizador. La aparición de carbón en el gas producto era uno de los principales motivos de la pérdida de actividad del catalizador.

Tabla 3.5.2.1. Composición del gas a la salida del gasificador en gasificación catalítica y no catalítica de la madera a 750 °C.

Composición del gas (% en volumen)	Sin catalizar	17% en peso de K_2CO_3
H_2	42,7	52,4
CO	24,6	21,8
CH_4	8,7	3,2
CO_2	21,6	21,4
C_{2+}	2,4	1,2

K_2CO_3 y Na_2CO_3 soportados sobre alúmina también han sido estudiados como catalizadores secundarios. La producción de gas no era tan alta como cuando la biomasa se impregnaba directamente con el catalizador y el contenido en metano también era superior. Sin embargo, la actividad de los catalizadores de carbonatos

alcalinos inicialmente aumentaba y alcanzaba un estado estable, manteniéndose activos durante 30 horas. Poco o nada de carbono se encontró depositado en el catalizador usado.

Una investigación estudió los catalizadores alcalinos primarios para la producción de hidrógeno a partir de gasificación con vapor de madera y carbones. El catalizador era directamente incorporado a la alimentación por mezcla seca. El efecto en la velocidad de gasificación fue estudiado por análisis termogravimétrico. Los catalizadores más activos fueron probados en una planta piloto con un gasificador de lecho fluidizado. Se estudiaron las cenizas de madera como un posible catalizador para la reacción de gasificación, como si fueran carbonatos alcalinos. El análisis de las cenizas de madera tras la gasificación mostraron que había un mayor alto de metales alcalinos: 44,3 % de CaO; 15% de MgO y 14,5% de K₂O (porcentajes expresado en % en peso). En la Tabla 3.5.2.2 se pueden observar las reactividades (determinadas por termogravimetría) para los catalizadores añadidos a la madera y una gran variedad de carbón.

Tabla 3.5.2.2. Reactividad relativa de gasificación para varios catalizadores directamente añadidos a la biomasa determinada por termogravimetría

Temperatura	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
<i>Carbón bituminoso</i>	-	0,07	0,14	0,33
Materia prima	-	-	0,59	1,45
+20% CaCO ₃	-	-	4,36	-
+10% K ₂ CO ₃		0,61	3,01	5,15
20% ceniza de madera				
<i>Carbón subbituminoso</i>				
Materia prima	0,37	1,16	1,31	3,06
+10% K ₂ CO ₃	1,25	4,3	8,24	13,48
<i>Madera</i>				
Materia prima	-	0,13	0,33	3,10
+10% ceniza de madera	-	4,18	9,84	18,24

De los datos de reactividad anteriores, se puede ver que la adición de madera con un 20% en peso de cenizas incrementaba la reactividad del carbón bituminoso a 700 °C con un factor de 9 y que para la madera este factor relativo a los resultados sin catalizador era de 32. Se trata de un resultado muy importante ya que la ceniza de madera es un producto residual del proceso de gasificación. A 750 °C, una carga del 20% en peso de CaCO_3 aumentaba la reactividad del carbón bituminoso con un factor de 4,2. Con una carga del 10% en peso de K_2CO_3 la reactividad se incrementaba en el carbón bituminoso y subbituminoso (a 750 °C) en factores del 31,1 y 3,7, respectivamente. La gran diferencia en la reactividad de los dos tipos de carbón depende del contenido en cenizas: el carbón bituminoso tiene un mayor contenido de ceniza y también un mayor porcentaje de potasio y hierro.

Los catalizadores de cenizas de madera se probaron en una planta piloto donde su actividad fue medida analizando la corriente de salida de los gases. La gasificación de madera se llevó a cabo con catalizadores con una carga del 30% en peso de ceniza de madera e imponiendo condiciones de gasificación, una temperatura de 650 °C, una presión de $2,43 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, obteniendo un gas cuya composición es: 52% vol. de H_2 , 6% vol. de CO , 34% vol. CO_2 , 6% vol. CH_4 y 2% vol. C_2+ . Esta composición es apropiada para aplicaciones de combustibles en celdas una vez que el monóxido de carbono se ha eliminado. Al aumentar la presión hasta $7,09 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, la composición del gas a la salida se altera de hasta el 61,5% vol. de H_2 y 38,5% vol. de CO , composición ideal para aplicaciones de gas de síntesis. Sin embargo, ni el contenido de carbón en el gas ni la producción de gas por kilogramo de biomasa fueron estudiados en esta investigación.

Hubo otros autores que también estudiaron la influencia de los catalizadores de carbonatos alcalinos en la gasificación con vapor. Los catalizadores (Na_2CO_3 , K_2CO_3 y CsCO_3) se mezclaron con biomasa de forma seca, o bien con impregnación húmeda. En este estudio se evaluaron dos concentraciones distintas de catalizador en relación con la producción de gas y los resultados demostraron que sólo había una pequeña variación. La presencia de catalizador a temperaturas de 650°C o más disminuía la conversión de carbono a gas durante la volatilización de la corriente gaseosa de madera. Sin embargo, se observó un aumento en la velocidad y en la cantidad total de gas producido durante la etapa de gasificación. La presencia de catalizador aumentaba

la cantidad de char durante la etapa de volatilización pero después su producción disminuía durante la segunda etapa de gasificación del proceso.

Las reacciones en fase gas de los productos de gasificación así como los componentes modelo fueron estudiados usando catalizadores alcalinos selectivos en presencia de vapor a 600 °C. Se vio que a 600 °C, la “water-gas shift reaction” sí que era catalizada. La reacción de reformado de metano sólo tenía lugar a temperaturas superiores a 800 °C utilizando catalizadores alcalinos. Los carbonatos alcalinos incrementaban la descomposición de alcoholes y ácido carboxílico, pero tenía poco efecto sobre aldehídos y cetonas (a 600°C). Estos carbonatos catalizaban la deshidrogenación de alcoholes. El orden de actividad de los catalizadores que se probaron fue: $\text{CsCO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$.

En otro estudio, se investigó la gasificación del bagazo de uva y de aceituna bajo diferentes condiciones experimentales. Los aditivos que se estudiaron para la gasificación del bagazo de uva fueron LiCl, NaCl, KCl, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y ZnCl_2 con un 5% en peso de cationes para una temperatura de 600 °C en un flujo de dióxido de carbono. Además, también se investigó el efecto de las fracciones sólida, líquida y gaseosa. El efecto más importante fue que todos estos aditivos, excepto el KCl, aumentaban la cantidad de char y la fracción gaseosa, mientras que provocaban una disminución de la fracción líquida. Estos resultados están en desacuerdo con estudios anteriores, indicando que el potasio en forma de carbonato es más activo para aumentar la producción de gas a expensas de disminuir la de líquido. Sólo el zinc era capaz de incrementar el área específica superficial y el volumen de poro del char. La producción de metanol y acetona se veía favorecida por el cloruro de potasio mientras que el cloruro de aluminio la reducía.

La Tabla 3.5.2.3 muestra la composición del gas resultante para cada uno de los aditivos nombrados anteriormente. Hidrógeno, metano y dióxido de carbono fueron los gases que mayoritariamente se formaron durante la gasificación. Para los catalizadores de Na, Al y K, el monóxido de carbono era el componente que más abundaba en la fracción gaseosa. Los de litio mostraban un incremento de la fracción de hidrógeno con un factor de 2 en comparación con la reacción sin catalizar. Sin

embargo, había también hidrógeno cuando se utilizaba zinc. Comparado con otros aditivos, el zinc producía de cinco a ocho veces más cantidad de hidrógeno. Esta gran fracción de hidrógeno puede deberse a la pequeña velocidad de producción de metano en las reacciones de hidrógeno y de radicales metilo. El zinc inhibía la formación de metano y al incrementar la concentración de zinc aumentaba la producción de la fracción sólida (char) y disminuían las fracciones líquida y gaseosa.

Tabla 3.5.2.3. *Influencia de los aditivos en la composición del gas*

Composición, % mol	Sin ningún aditivo	LiCl	NaCl	KCl	AlCl ₃	ZnCl
H ₂	14,5	27,7	16,2	15,7	11,5	66,5
CH ₄	29,2	36,5	31,8	32,58	33,33	11,1
CO	50,8	27,86	45,8	45,64	49,8	20,4
C ₂ H ₆	3,3	5,84	3,9	4,49	4,2	1,3
C ₂ H ₄	2,2	2,1	2,21	1,6	1,8	0,7

Otros autores estudiaron la cinética de la gasificación catalítica de la biomasa; en concreto, la gasificación con vapor de la turba catalizada por K₂CO₃, Na₂CO₃ y CaCO₃ y la gasificación de madera con CO₂ y vapor. En ambas investigaciones, una temperatura alta y un largo tiempo de gasificación daban lugar a altas conversiones. El poder calorífico inferior del gas disminuía como consecuencia de la reducción en la fracción hidrocarbonada. Todos los catalizadores que se probaron incrementaban la producción de gas pero no tenían un efecto significativo en su composición.

El comportamiento cinético de la conversión de la turba obedecía a un modelo de primer orden, de acuerdo con otros estudios sobre la gasificación del carbón. Sin embargo, otras investigaciones acerca de la gasificación catalítica de madera con vapor o CO₂ afirmaban que no era un simple proceso de primer orden, sino que había un primer periodo de inducción al principio de la reacción. Después de esta inducción, la reacción iba decayendo a una reacción cuyo orden se encontraba entre cero y uno. En este estudio, la velocidad de gasificación a $0,3 \cdot 10^5$ Pa de CO₂ era similar a la que se obtenía con $0,077 \cdot 10^5$ Pa de vapor, lo que quiere decir que la velocidad de la gasificación con vapor es mucho mayor. Sin embargo, esto va en contra a los resultados de otro estudio en el que se investigó el reformado seco y con vapor del carbono de la biomasa con níquel y catalizadores de dolomita. Además, las diferencias

entre las reacciones catalizadas y sin catalizar eran más evidentes sólo cuando el tiempo de reacción es mayor a 120 s. Esto implica que los catalizadores contribuyen de manera insignificante en las reacciones con baja energía de activación. La energía de activación para los procesos catalíticos de gasificación de la turba es sólo un poco menor que la energía de activación para el proceso catalítico: $125,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el K_2CO_3 frente a $127,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La energía de activación para los procesos sin catalizar de gasificación con vapor de madera era de $258,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que para la gasificación con catalizador de K_2CO_3 era de $178,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La diferencia en estos resultados puede deberse al tipo de biomasa utilizada como alimentación o al contenido inherente de minerales, siendo este último mayor en la madera.

Otros investigadores, se centraron en el diseño de un catalizador específicamente para la destrucción del carbón formado. El catalizador nombrado como DN-34 lo describen como un nuevo catalizador barato no basado en níquel para la destrucción de carbón. Se experimentó en un microreactor de lecho fluidizado con una alimentación sintética unido a un gasificador con una producción de 9 toneladas/día y se estudió la actividad del reformado con vapor de hidrocarburos aromáticos y polinucleares aromáticos a temperaturas entre $650 \text{ }^\circ\text{C}$ y $815 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, resultó que el catalizador era, en algunas ocasiones, menos efectivo para la destrucción del benceno y tolueno: la destrucción de alquitranes variaba de un 45% a un 90%, dependiendo de las condiciones de gasificación. A $850 \text{ }^\circ\text{C}$ con un contenido del 40% en volumen de vapor, se conseguía incluso una conversión del 96%.

Los experimentos en el gasificador dieron mejores resultados a aquellos que se obtuvieron en el microreactor, lo que puede deberse al mayor tiempo de residencia en el lecho catalítico. El catalizado DN-34 también presentó una cierta actividad en la "water-gas shift reaction": el ratio H_2/CO variaba entre un 0,6 y 0,7 en la corriente de gas de síntesis a la salida del gasificador pero tras el reformado con vapor con DN-34, este ratio variaba entre el 1,7 y 13. El ratio obtenido se puede controlar mediante el porcentaje de vapor en la corriente de gas de síntesis del gasificador, así como variando las condiciones del proceso. Este catalizador presentaba una actividad baja del metano en el reformado con vapor, siendo la conversión del metano en la corriente de gas síntesis menor al 20%.

3.5.3 Catalizadores de níquel

La mayoría de la bibliografía acerca de la limpieza del gas obtenido en la gasificación de biomasa se centra en los catalizadores de níquel. Varios grupos han sido los que han investigado un sistema de limpieza del gas empleando catalizadores de dolomita o alcalinos, para eliminar el alquitrán (hasta un 95%) seguido de un ajuste de composición del gas (reformado de metano y alquitrán), utilizando catalizadores de níquel en el reformado con vapor. Las reacciones de reformado con vapor y reformado seco se catalizan con metales del grupo VIII, y unos de ellos, el níquel, es el más utilizado en la industria. Como consecuencia de ello, la mayoría de las publicaciones tratan sobre los catalizadores de níquel diseñados para el reformado con vapor de hidrocarburos y también de metano. Usando estos catalizadores a temperaturas superiores a 740 °C, normalmente hay un aumento en el contenido de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de salida, además de una eliminación o reducción de los hidrocarburos y metano. A temperaturas más bajas, la reacción de metanación es una de las que ocurre en gran extensión, y a veces, se optimiza cuando se desea que la corriente de salida contenga sobre todo metano.

Se han estudiado varios catalizadores comerciales para eliminar alquitranes y para ajustar la composición del gas producto. Se investigaron dos catalizadores "Haldor Topsoe" (R-67-7H y RKS-1) para el reformado con vapor del alquitrán y del metano. El catalizador se envenenaba en la corriente de colas del gasificador en un segundo reactor que se mantenía a temperaturas entre 730 y 760 °C. El catalizador R-67-7H contiene en torno a un 12-14% de Ni soportado sobre Mg/Al₂O₃ con un contenido libre en Mg menor que el 0,5% en peso y un contenido de SiO₂ menor de 0,2% en peso. Su área superficial específica es de 12-20 m²·g⁻¹. La conversión de alquitrán, metano y C₂ y C₃ era mayor para el catalizador reducido. El metano era reducido hasta un 0,5% en volumen y el contenido de alquitrán era sólo de 4mg·m⁻³. La desactivación de los catalizadores se debía al carbón lo que daba lugar a un bajo periodo de vida de los mismos. La reducción del contenido de alquitrán antes de colocar los catalizadores de níquel se identificó como una posible forma de mantener la actividad de los catalizadores durante más tiempo.

Existen investigaciones sobre varios catalizadores comerciales producidos por BASF, ICI-Katalco, UCI y Haldor Topsoe. Se probaron ocho catalizadores, cuatro de los cuales eran catalizadores para el reformado con vapor de hidrocarburos ligeros (particularmente metano) y los otros cuatro eran para el reformado de hidrocarburos más pesados (naftas). Los resultados demostraron que los catalizadores comerciales para el reformado con vapor de hidrocarburos pesados eran más efectivos a la hora de eliminar el alquitrán que aquellos que se utilizaban para el reformado de hidrocarburos ligeros. Una completa eliminación del alquitrán se veía afectada por las condiciones del lecho catalítico, como la temperatura, el tiempo de espaciado, el tamaño de partícula y la composición de la atmósfera gaseosa. A temperaturas relativamente altas (780-830°C), no se observaba la desactivación del catalizador hasta después de 45 horas. Además los catalizadores para el reformado de hidrocarburos pesados también mostraban una alta actividad para la eliminación del metano.

Otro estudio publica acerca de varios catalizadores comerciales de níquel y los compara con materiales especialmente preparados. Así, un catalizador de níquel conocido como Harshaw 3266 alteraba la composición del gas para dar un producto rico en metano a bajas temperaturas (550-560°C). Sin embargo, a temperaturas más altas (740-760 °C), este gas de salida tenía una composición más cercana a la del gas de síntesis. Las condiciones empleadas y las composiciones resultantes se muestran en la Tabla 3.5.3.1. La conversión de carbón a gas no era tan eficiente a baja temperatura como a alta. No se formaban alquitranes mientras el catalizador estaba activo; la desactivación de los catalizadores se debía al carbono y al crecimiento de las partículas de níquel.

Tabla 3.5.3.1. Producción de gases específicos a partir de gasificación de biomasa

Harshaw 326	Rico en metano	Gas de síntesis
T gasificación, °C	560-540	740-770
T catalizador, °C	550-560	740-760
Vapor/madera, g/g	0,33	0,7
% carbono a gas	68	90
H ₂	29,5	53,1
CO ₂	34,3	15,5
CO	10,8	28,3
CH ₄	25,5	3,1
C ₂₊	0,1	0,1

Otros catalizadores que se probaron fueron los denominados G-90C (catalizador "United"), C-13-3 (Girdler) y un catalizador trimetálico de aleación de níquel (Ni-Co-Mo sobre sílice/alúmina) preparados todos ellos en los "Pacific Northwest Laboratories" (PNL). Todos estos catalizadores mostraron una gran eficacia para eliminar los hidrocarburos y el metano a temperaturas por encima de los 740 °C. Esta desactivación era mayor con el catalizador de Harshaw, el cual no podía ser regenerado. Los catalizadores mencionados anteriormente tenían un tiempo de vida mayor y podían ser regenerados con sólo una pequeña pérdida de actividad.

También se publicaron resultados que comparaban otro catalizador elaborado en los laboratorios PNL (9,5% de Ni, 4,25% de CuO, 9,25% de MoO₃ en soporte de sílice-alúmina) con un catalizador "United" (15% de Ni en un soporte de CaO/Al₂O₃) y con un catalizador ICI (16,5% de Ni con un soporte que contiene el 14% de SiO₂, 29% de Al₂O₃, 13% de CaO y 7% de K₂O). Cada experimento se llevó a cabo en un microreactor (MR) y en un "bench-scale-reactor" (BSR). Se estudiaron tres configuraciones diferentes para cada catalizador: (1) en un reactor de lecho fluidizado, (2) en un reactor secundario de lecho fijo, y (3) en un reactor secundario de lecho fluidizado. Las actividades de los catalizadores en todos los casos eran inicialmente altas y los gases de salida contenían, sobre todo, H₂, CO, CO₂ y trazas de CH₄.

Cuando el catalizador se añadía directamente a la biomasa, la desactivación era más alta en los experimentos con ambos reactores (MR y BSR). Los experimentos en el

microreactor con catalizadores en el reactor secundario de lecho fijo mostraba una inicial pérdida de actividad pero esta se establecía después de 15-20 horas con un periodo de activación que duraba hasta las 50 horas. El contenido en carbono del catalizador era menor al 1% en peso después de este periodo de tiempo. Después de 1200 horas en el microreactor, el catalizador ONL contenía sólo el 4% en peso de carbono.

En los experimentos que se llevaron a cabo en el BSR, todos los catalizadores continuaban desactivándose. El catalizador “United” contenía un 6% en carbono después de 16 horas de experimento. Cuando cada uno de los tres catalizadores se probaron en el reactor secundario de lecho fluidizado, se observó una cierta pérdida de actividad durante las primeras 8-10 horas, pero no había mayores pérdidas durante las restantes 34 horas. Las composiciones del gas producido por los tres catalizadores eran aparentemente similares: 55% H₂, 14% CO₂, 1% C₂₊, 6% CH₄ y 24% CO (porcentajes expresado en % en volumen).

Asimismo se han estudiado distintos tipos de catalizadores para la metanación e hidrogenación del reformado con vapor para el “Thermochemical Environmental Energy System” (TEES). El proceso TEES es un sistema de gasificación catalítico a baja temperatura (360 °C y 200 atm) diseñado para una amplia variedad de materias primas desde compuesto orgánicos disueltos en agua hasta lodos residuales procedentes del procesamiento de comidas. Los catalizadores no se identificaron con un nombre específico, sino que en aparecen en la Tabla 3.5.3.2, nombrados de A-E.

Tabla 3.5.3.2. Catalizadores de níquel probados en el proceso TEES

Propiedad	Catalizador				
	A	B	C	D	E
Tipo	M	H	H	R	R
Área superficial	Moderada	Alta	Alta	Baja	Baja
Contenido en níquel	Moderado	Alto	Alto	Moderado	Bajo
Estabilidad térmica	Moderado	Baja	Baja	Alta	Alta
M = Metanación, H = Hidrogenación, R = Reformado					

Se determinaron las conversiones de varias mezclas agua/materia orgánica; estas incluían p-Cresol (2% en agua), lactosuero y lactosa (5% en agua). Resultó que el catalizador para el reformado con vapor no era apropiado para reducir la demanda de oxígeno del agua después del proceso y que esto se correspondía con bajas producciones de gas. El catalizador para la metanación reducía la demanda de oxígeno (COD) en un 99,1% y daba lugar a un gas cuya composición era: 53% CH₄, 36% CO₂ y 11% H₂ (porcentajes expresados en % en volumen). El catalizador para la hidrogenación también reducía la COD en un 99%, teniendo el gas una composición ligeramente diferente: 47% CH₄, 49% CO₂ y 4% H₂ (porcentajes expresados en % en volumen).

El crecimiento cristalino del níquel era la causa de la desactivación, mientras que las incrustaciones de carbono eran el principal motivo del crecimiento cristalino.

Hay un estudio sobre la durabilidad de los catalizadores de níquel soportados sobre alúmina para la gasificación con vapor de madera a 700 °C. La actividad del catalizador disminuía a medida que aumentaba el tiempo de gasificación como consecuencia de la deposición de carbono y de la sinterización de las partículas metálicas de níquel en el catalizador. La regeneración del catalizador se estudió bajo tres flujos diferentes (H₂, H₂O, O₂) a 600 °C. El tratamiento con O₂ hacía que el área superficial tomara su valor inicial; sin embargo, el catalizador usado mostraba la sinterización del níquel. Análisis realizados al catalizador usado por XRD ponían de manifiesto carbono en forma de grafito.

Otra investigación desarrolló experimentos paramétricos para el reformado catalítico de alquitranes, los cuales son producidos durante la gasificación de la biomasa usando un reactor catalítico de lecho fluidizado con un catalizador comercial de níquel (catalizador "United" G-90B con un 11% de níquel en un soporte cerámico). La conversión de alquitrán aumentaba cuando la temperatura era alta o cuando la relación espacio-tiempo era grande. Para cada temperatura, existía un límite para este valor espacio-tiempo en el cual todos los alquitranes se convertían en especies gaseosas. La producción de gas dependía del espacio-tiempo y de la temperatura: con una aumento en la temperatura o del valor espacio-tiempo, el contenido de hidrógeno

y de monóxido de carbono se incrementaban y había, como consecuencia, una disminución en las cantidad de dióxido de carbono, metano e hidrocarburos. Al aumentar el ratio vapor/biomasa, también se producía un aumento del ratio H_2/CO ; sin embargo, disminuía poder calorífico total del gas. Se concluyó que todo el alquitrán y metano se podía reformar con catalizadores de níquel bajo las correctas condiciones de operación. Estas condiciones se refieren solamente a variar la temperatura, el ratio de equivalencia y el tiempo de residencia. Las investigaciones siguen hoy en día con distintos catalizadores de níquel y de dolomita. Sin embargo, los catalizadores de níquel tienen desventajas como su coste, la intolerancia a la ruptura hacia el oxígeno y su disponibilidad.

Otros autores investigaron dos catalizadores de níquel para la gasificación de madera y celulosa a 350 °C y 17 MPa en un autoclave. El primero de ellos era un precipitado que contenía un 50% en peso de níquel empleando carbonato de sodio como promotor (50% Ni/Kieselguhr) y el segundo era un catalizador comercial de níquel (Engelhard Ni-3288 que contenía un 50% en peso de níquel soportado sobre alúmina). Los catalizadores se mezclaban directamente con la biomasa y el agua en el autoclave. Un aumento en la presión de reacción (de 8 a 17 MPa) suponía un aumento de la producción del gas. La concentración de hidrógeno y de dióxido de carbono en el producto gaseoso era mayor a altas presiones mientras que la concentración de metano disminuía cuando se alcanzaban tales presiones. Al aumentar la carga de catalizador, la producción de gas también aumentaba a expensas de reducir la fracción de líquido. El contenido en hidrógeno también era mayor. La Tabla 3.5.3.3 resume los resultados.

Tabla 3.5.3.3. Comparación de los catalizadores 50% Ni/Kieselguhr y Ni-3288 comercial para gasificación a 350 °C durante 1 hora y a 18 MPa

	50% Ni/Kieselguhr	Ni-3288
Producción de gas, % en peso	93,7	79,4
H ₂ , mmol	124,9	35,2
CO ₂ , mmol	91,7	70,3
CH ₄ , mmol	20,5	40,4
Carbono a gas, %	63,2	68,9
Hidrógeno a gas, %	102,4	78,4
Oxígeno a gas, %	115,5	88,3

El primer catalizador (50% Ni/Kieselguhr) producía una mayor cantidad de gas y una mayor fracción molar de hidrógeno en la fase gaseosa que el catalizador de níquel. Esto se atribuyó a la mayor actividad del primer catalizador debido a su soporte.

Otro estudio abarca el uso de catalizadores comerciales de níquel que generan hidrógeno por procesamiento termocatalítico de una gran variedad de biofueles.

Los catalizadores que se investigaron fueron los G-90C y G-91 (catalizador "United"), G-125S (BASF) y 46-4 (ICI Katalco). Las condiciones que se usaron para el reformado fueron las siguientes: temperatura, 700 °C; ratio vapor/carbono, 5; tiempo de residencia, 0,1 s. La producción de hidrógeno para todos los catalizadores que se probaron estaba por encima del 90% del valor estequiométrico. El catalizador ICI que se empleó en el reformado comercial de naftas reducía la formación de coque, y aumentaba la vida del catalizador por encima de la muestra de "United". Ambos catalizadores se podían regenerar fácilmente eliminando los depósitos de carbono con vapor o CO₂. El contenido de CO del gas se podía aumentar disminuyendo el ratio de vapor/carbono; esto provocaba una reducción en la producción de H₂ y CO₂, disminuyendo el grado en que la "water-gas shift reaction" tenía lugar.

Otra de las investigaciones se centra en el estudio del reformado con vapor y del reformado seco de tolueno empleando un catalizador con un 13% en peso de níquel soportado sobre alúmina a 900 °C y 20 MPa. Se obtenía una conversión muy alta y casi se alcanzaba la composición del equilibrio; sin embargo, la deposición de carbono era muy rápida y provocaba la desactivación del catalizador. El reformado seco era ligeramente más rápido que el reformado con vapor, lo que está en desacuerdo con otros estudios anteriores. Esta contradicción puede deberse a que dichos estudios se realizaron a temperaturas inferiores. Además, los catalizadores empleados también eran diferentes.

Varias líneas de investigación prepararon y testaron catalizadores de níquel para la eliminación de alquitrans y metano presentes en la corriente gaseosa a la salida del reactor. Algunas de ellas, publicaron resultados obtenidos con un catalizador coprecipitado de níquel soportado sobre alúmina (ratio molar 1:2), investigando la eliminación de alquitrans mediante pirólisis de la madera a 650 °C y presión

atmosférica. La calcinación del catalizador se llevó a cabo a tres temperatura diferentes: 650, 750 y 850 °C. Se obtuvo una menor producción de alquitrán y una mayor cantidad de gas, así como un ratio H₂/CO superior, usando una reducción del catalizador de dos horas en lugar de una. Las diferentes temperaturas de calcinación afectaban a la conversión del alquitrán. Así, a bajas temperaturas, una mayor conversión de alquitrán era acompañada por producciones de gases mayores.

En otro estudio, se recogieron resultados para los mismos catalizadores pero en este caso a 750 °C durante 3 horas pero sin ser reducidos antes de su uso. Aquí se estudió la influencia del ratio peso de catalizador/biomasa (W/mb) en la distribución final del productor y en su calidad. EL ratio W/mb tenía una significativa influencia en la producción de varios gases durante el proceso de pirólisis. Cuando el ratio aumentaba, la producción de H₂ y CO también aumentaba. Sin embargo, las cantidades de CO₂, CH₄ y C₂₊ se reducían. Para un ratio W/mb dado, la producción de H₂ y CO disminuía con el tiempo de reacción, mientras que las cantidades del resto de componentes aumentaban.

También se ha investigado la modificación de los catalizadores de níquel soportados sobre alúmina mediante la adición de promotores, como magnesio o potasio. La sustitución de magnesio se hizo a dos niveles dando lugar a dos catalizadores: Ni₂MgAl₈O₁₆ y NiMgAl₄O₈. La adición de magnesio se hizo para incrementar la fuerza del catalizador y su resistencia al desgaste. Una sustitución parcial del níquel por magnesio mejoraba la fuerza del catalizador resultante pero producía un 14% menos de gas y también suponía un aumento de la producción de alquitrán. Las producciones de CO y de H₂ disminuían ligeramente con el contenido en níquel. El magnesio modificaba la estructura del catalizador y la distribución del tamaño de poro. El catalizador sin modificar contenía una fracción mayor de macroporos más grandes. Se propuso, además, que el magnesio podía inhibir la reducción del níquel. La causa que se dio a la desactivación fue la deposición de carbono.

En otro estudio se publicaron resultados del hidroprocesamiento de la biomasa utilizando un catalizador de níquel copado con metales alcalinos. Un catalizador comercial para este proceso consiste en alúmina como soporte con un 12,5% de

MoCO_3 y un 3,5% de NiO (porcentajes en % en peso). El catalizador se dopaba con KNO_3 , KOH , NaOH o LiOH con técnicas de humedad incipiente y se calcinaba a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. El dopado se llevaba a cabo con el fin de reducir la acidez superficial, lo que se esperaba que redujera así el coque y aumentara la actividad. El dopado con KNO_3 no fue efectivo a la hora de neutralizar la acidez superficial a concentraciones bajas y resultó envenenar al catalizador a concentraciones altas. Al dopar los catalizadores con KOH , NaOH y LiOH , estos sí que reducían la acidez de la superficie; sin embargo, sólo se observó una ligera reducción de la deposición de coque. El envenenamiento de los catalizadores tenía lugar cuando se dopaba con altas concentraciones de estos aditivos.

Otra de las investigaciones es aquella en la que se estudió el reformado con vapor del naftaleno con catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopados con MgO , TiO_2 y La_2O_3 . Los soportes del catalizador se preparaban mezclando Al_2O_3 y La_2O_3 (o TiO_2) y MgO , siendo a continuación calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$. El elemento activo (Ni), y los promotores se incorporaban por el método de impregnación húmeda. Para estudiar el efecto de la carga de níquel sobre la alúmina se probó con concentraciones de 5, 10, 15, 20% en peso de níquel. Las conversiones y las producciones de gas aumentaban con la carga de metal hasta que estos contenían un 15% en peso; a partir de ahí, empezaban a disminuir al aumentar la carga del metal. El máximo en las selectividades de H_2 y CO también se alcanzaba cuando la carga de catalizador era del 15% en peso de Ni . La producción de coque aumentaba a medida que aumentaba la carga de metal, poniendo en evidencia que la cantidad de coque formado depende de la carga del metal. También se estudió el efecto de la temperatura en el catalizador con un 15% en peso de Ni . La conversión y la producción de gas disminuían al aumentar la temperatura de calcinación y los catalizadores que se calcinaban a temperaturas inferiores presentaban una estabilidad menor. Las selectividades hacía el H_2 y el CO se veían reducidas al aumentar la temperatura de calcinación. El efecto del dopado del soporte de alúmina con MgO se estudió con distintas cargas de catalizador (5, 10, 20, 15% en peso). Las conversiones y la producción del gas disminuían en las muestras que contenían más de un 15% en peso de MgO mientras que el grado de deposición de coque aumentaba continuamente cuando se incrementaba la carga de catalizador. El

soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ también se mezcló y calcinó con TiO_2 y La_2O_3 . El material con soporte dopado de La_2O_3 dio las conversiones y producciones de gas más altas de todos los catalizadores estudiados. Este material mostró una disminución en la deposición de carbono sin afectar a la conversión.

Conclusiones

La **dolomita** es un catalizador apropiado para la eliminación de hidrocarburos que aparecen como consecuencia de la gasificación de biomasa. Las dolomitas aumentan las producciones de gas a expensas de disminuir los productos líquidos. Con ratios apropiados de biomasa/oxidante, casi se puede conseguir la eliminación del 100% de alquitranes. El catalizador de dolomita se desactiva como consecuencia de la deposición de carbono y de su desgaste; sin embargo, la dolomita es barata y fácilmente sustituible. El catalizador es más activo si se calcina y se coloca en la corriente de colas del gasificador en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Las reacciones de reformado de alquitranes con dolomitas tienen lugar a una mayor velocidad con dióxido de carbono que con vapor. La actividad de la dolomita puede relacionarse directamente con el tamaño de poro y su distribución. También se observa una actividad mayor cuando está presente el óxido de hierro en cantidades significantes. Las dolomitas no son activas para el reformado del metano presente en el producto gaseoso y por lo tanto, no son apropiadas cuando lo que interesa es el gas de síntesis. La principal función de la dolomita es actuar como lecho para eliminar los hidrocarburos pesados antes del reformado de los hidrocarburos ligeros para producir más tarde un gas de síntesis de mayor calidad.

Los **catalizadores de metales alcalinos** añadidos directamente a la biomasa por impregnación húmeda o por mezcla seca reducen el contenido de alquitrán significativamente y también disminuyen el contenido de metano del gas final. Cuando estos catalizadores se incorporan directamente, la velocidad de gasificación aumenta de forma muy considerable. Sin embargo, la recuperación del catalizador es difícil y muy costosa. Además, existen ciertos tipos de biomasa que contienen grandes cantidades de cenizas en las que están presentes estos metales alcalinos. La ceniza es un catalizador efectivo para eliminar el alquitrán cuando se mezcla con la biomasa. Los

catalizadores de metales alcalinos directamente añadidos a la biomasa en un gasificador de lecho fluidizado están sujetos a la aglomeración de partículas. Los catalizadores de metales alcalinos también son activos como catalizadores secundarios. El carbonato de potasio soportado sobre alúmina es más resistente a la deposición de carbono aunque no es tan activo como el níquel. Este catalizador no es apropiado como catalizador secundario ya que la conversión de hidrocarburos raramente supera el 80%.

Los **catalizadores de níquel** comerciales para el reformado son altamente efectivos a la hora de eliminar hidrocarburos y de ajustar la composición del gas para obtener un gas de síntesis de elevada calidad. Los catalizadores de níquel actúan mejor como catalizadores secundarios localizados en la corriente de colas del reactor, pudiendo operar bajo distintas condiciones en el gasificador. Estos catalizadores son los más activos y tienen tiempos de vida superiores cuando se opera a 780 °C en un lecho fluidizado. Cuando se opera a temperaturas inferiores (600 °C), los catalizadores pueden dar lugar a un gas rico en metano. La actividad de los catalizadores es sensible a la carga de níquel y a la dispersión del metal. La desactivación se debe principalmente a la deposición de carbono y al crecimiento de las partículas de níquel. La desactivación debida a la coquización se puede reducir por introducción de dolomita en el lecho. La adición de dopantes, como el lantano, también puede hacer que la deposición de carbono sea menor. Estos catalizadores son efectivos, están disponibles comercialmente y son relativamente baratos [13].

INGENIERÍA BÁSICA

4. INGENIERÍA BÁSICA	99
4.1 Capacidad y localización.....	99
4.2 Bases de diseño.....	101
4.3 Descripción del proceso	108
4.3.1 Diagrama de bloques del proceso.....	108
4.3.2 Diagramas de flujo del proceso (PFD)	117
4.3.3 Diagramas de instrumentación y tuberías (P&I)	129
4.3.4 Balances de materia y energía	139
A) Balance de materia	139
- Etapa de pirólisis.....	139
- Etapa de gasificación	143
B) Balance de energía	150
- Etapa de pirólisis.....	150
- Etapa de gasificación	150
4.4 Equipos.....	155
4.4.1 Lista de equipos	155
4.4.2 Hojas de especificaciones.....	156
4.4.3 Diseño de equipos.....	165
1. REACTOR DE PIRÓLISIS Y DE GASIFICACIÓN	165
2. DIMENSIONADO DEL CICLÓN.....	188
3. DIMENSIONADO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR	199
4. PURIFICACIÓN DE LOS GASES PROCEDENTES DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN .	
.....	220
5. DIMENSIONADO DE TUBERÍAS	231
4.4 Lista de tuberías	234

4. INGENIERÍA BÁSICA

4.1 Capacidad y localización

La planta tendrá una producción en torno a 371 t/año de gas de síntesis (285 t/año de CO y 86 t/año de H₂), en proporciones molares de H₂/CO alrededor de 4. La cantidad de partida necesaria para lograr esta producción será de 336 t/año de serrín de pino, que es la biomasa utilizada en este proceso como materia prima. Otras sustancias necesarias son gas nitrógeno (en la etapa de pirólisis) y vapor de agua (en la etapa de gasificación).

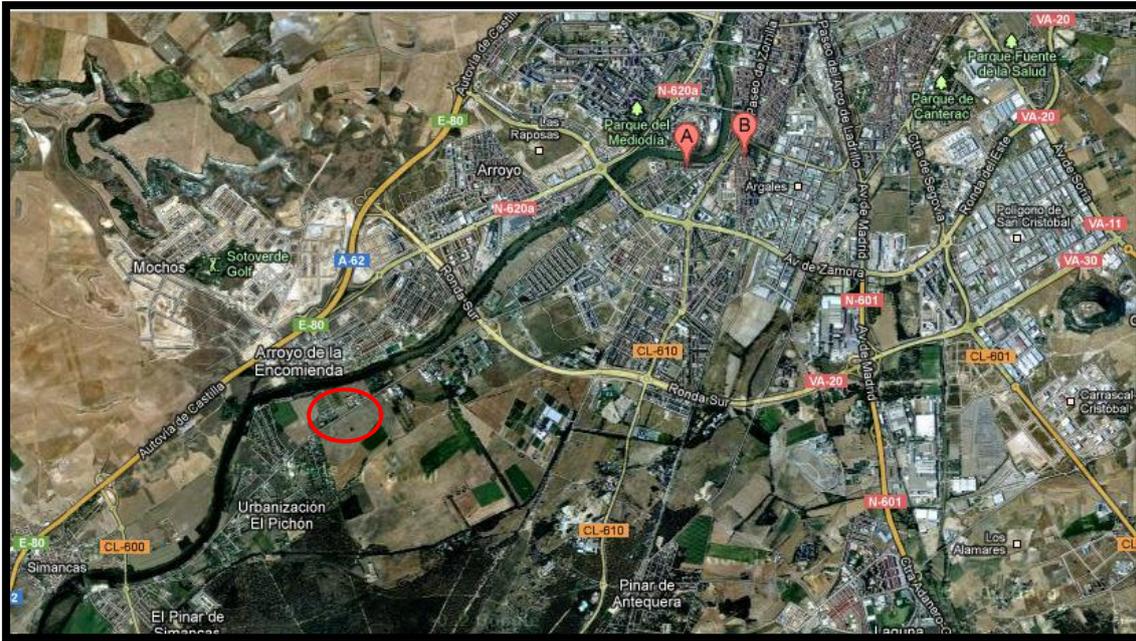
El proceso aquí diseñado cuenta con dos etapas principales. En primer lugar, tiene lugar la pirólisis de la biomasa inicial en presencia de nitrógeno a 750°C. Tras esta etapa, el residuo carbonoso que se forma, denominado char, se lleva a una segunda etapa de gasificación, donde se introduce vapor de agua a 850°C, con el fin de obtener una mayor cantidad de gas de síntesis. Puesto que la gasificación es la etapa más lenta, se harán tres procesos de pirólisis por cada operación de gasificación, de manera que en esta última etapa será donde se gasifique el char obtenido en la tres pirólisis que tendrán lugar antes.

Además de gas de síntesis, se obtienen otros productos gaseosos, como CO₂ y CH₄, para cuya separación se proponen una serie de alternativas. Esta eliminación del resto de componentes resulta conveniente si el uso final del gas de síntesis es su utilización como materia prima para un proceso de Fischer-Tropsch con el objetivo de obtener una mezcla de hidrocarburos líquidos ligeros.

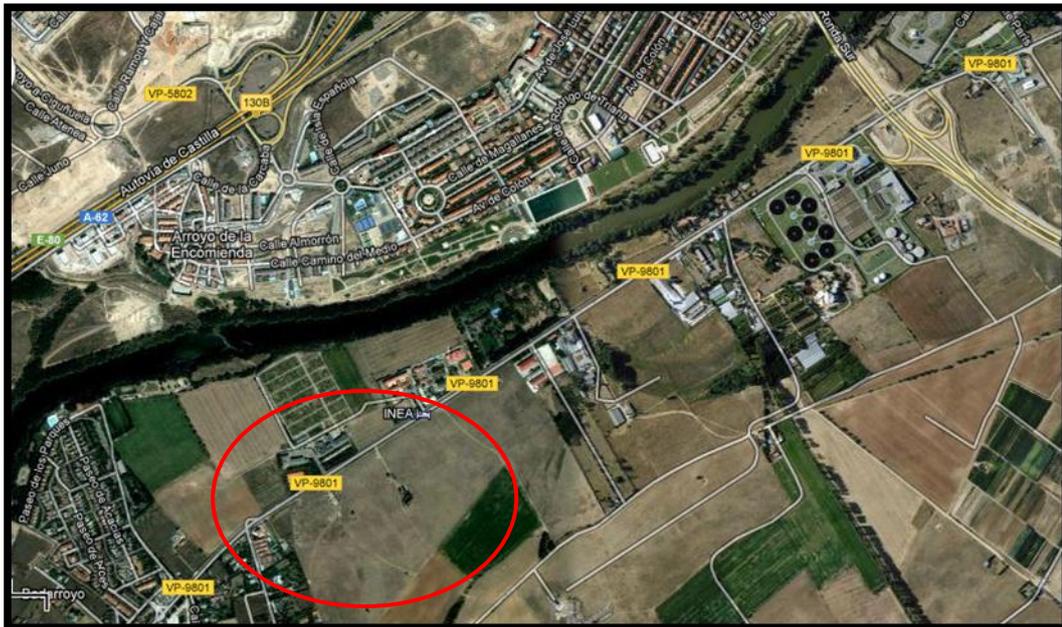
Esta planta cuenta con una planta secundaria en la que tiene lugar la preparación del catalizador necesario para que tenga lugar el proceso diseñado.

La planta se localizará en la provincia de Valladolid, concretamente en el término municipal de Arroyo de la Encomienda, en la carretera comarcal VP-9801 próxima a la intersección con la ronda sur y la depuradora. Se ha elegido esta localización por tener terreno disponible y estar situado aguas abajo de la localidad de Valladolid.

Plano de localización



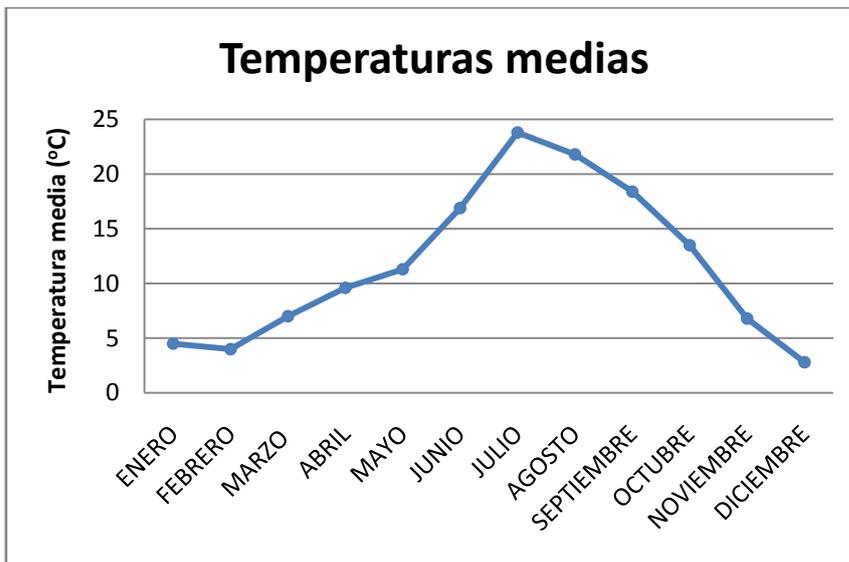
Plano de emplazamiento



4.2 Bases de diseño

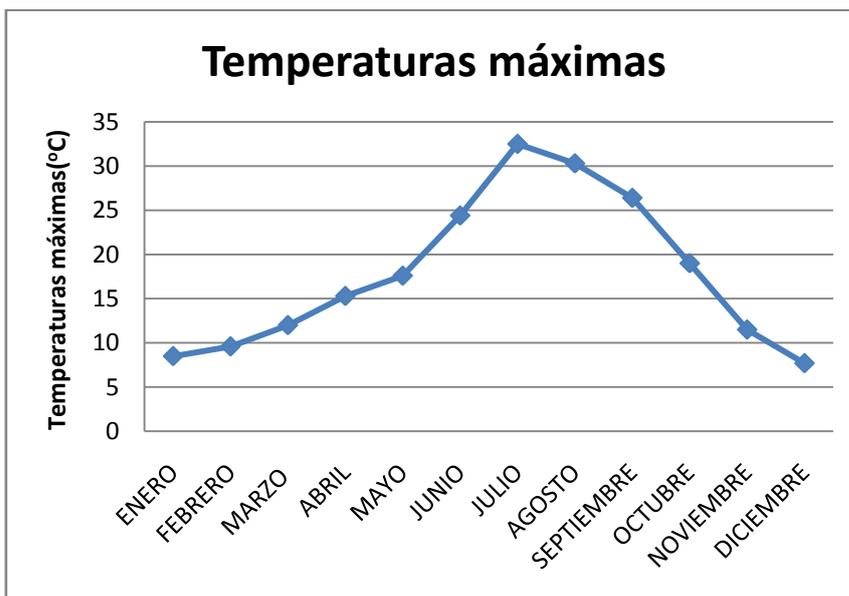
En este apartado se van a presentar los valores medios climáticos en Valladolid en el periodo que comprende desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2013. Se han tomado los datos correspondientes a la ciudad de Valladolid puesto que es la ciudad más cercana a Arroyo de la Encomienda de la cual se han encontrado datos climáticos correspondientes al año 2013.

Temperaturas medias (°C)



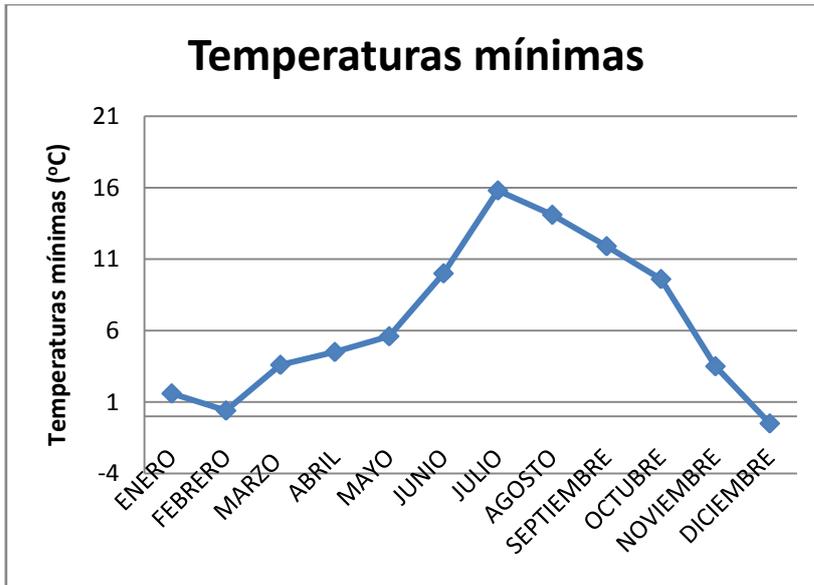
AÑO 2013	T. media (°C)
ENERO	4,5
FEBRERO	4
MARZO	7
ABRIL	9,6
MAYO	11,3
JUNIO	16,9
JULIO	23,8
AGOSTO	21,8
SEPTIEMBRE	18,4
OCTUBRE	13,5
NOVIEMBRE	6,8
DICIEMBRE	2,8

Temperaturas máximas (°C)



AÑO 2013	T. máximas (°C)
ENERO	8,5
FEBRERO	9,6
MARZO	12
ABRIL	15,3
MAYO	17,6
JUNIO	24,4
JULIO	32,5
AGOSTO	30,3
SEPTIEMBRE	26,4
OCTUBRE	19
NOVIEMBRE	11,5
DICIEMBRE	7,7

Temperaturas mínimas (°C)

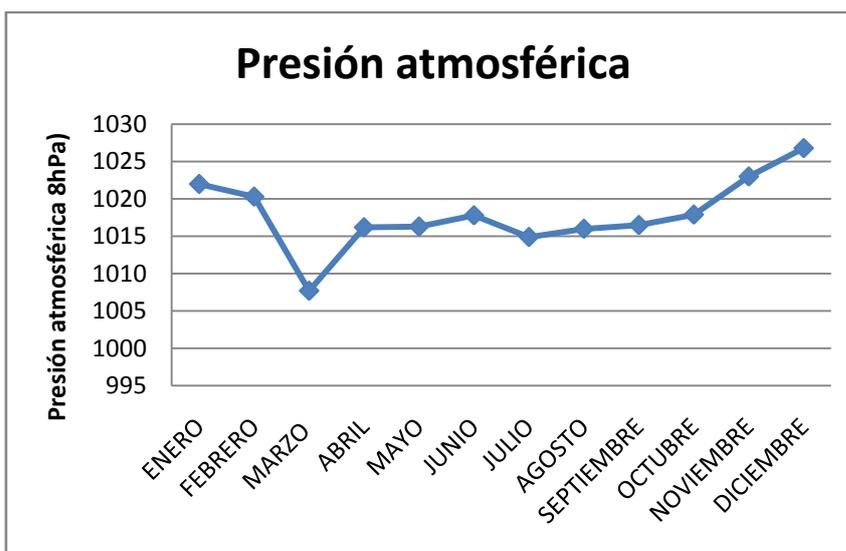


AÑO 2013	T. mínimas (°C)
ENERO	1,6
FEBRERO	0,4
MARZO	3,6
ABRIL	4,5
MAYO	5,6
JUNIO	10
JULIO	15,8
AGOSTO	14,1
SEPTIEMBRE	11,9
OCTUBRE	9,6
NOVIEMBRE	3,5
DICIEMBRE	-0,5

La temperatura media mínima se alcanzó en diciembre, con un valor de 2,8°C, mientras que la temperatura media máxima fue registrada en julio, con un valor de 23,8°C.

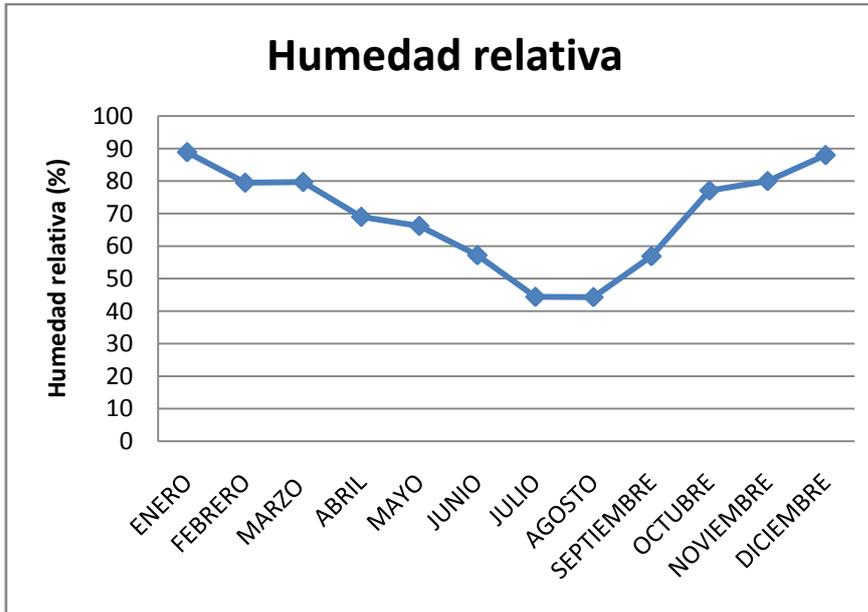
En cuanto a la temperatura máxima anual, esta se alcanzó en el mes de julio, con un valor de 32,5°C. Por su parte, la temperatura más baja del año se corresponde con el mes de diciembre, con un valor negativo de -0,5°C.

Presión atmosférica (hPa)



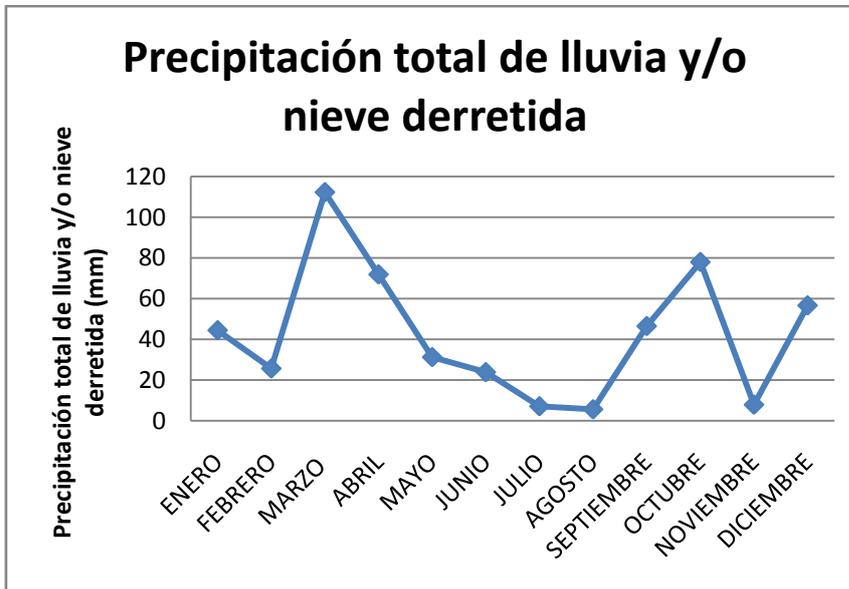
AÑO 2013	Presión atmosférica (hPa)
ENERO	1022
FEBRERO	1020,3
MARZO	1007,7
ABRIL	1016,2
MAYO	1016,3
JUNIO	1017,8
JULIO	1014,9
AGOSTO	1016
SEPTIEMBRE	1016,5
OCTUBRE	1017,9
NOVIEMBRE	1023
DICIEMBRE	1026,8

La máxima presión atmosférica se registró en el mes de diciembre (1026,8hPa), mientras que la mínima fue datada en marzo (1007,7hPa).

Humedad relativa media (%)

AÑO 2013	Humedad relativa (%)
ENERO	88,9
FEBRERO	79,5
MARZO	79,7
ABRIL	69
MAYO	66,2
JUNIO	57,2
JULIO	44,4
AGOSTO	44,3
SEPTIEMBRE	56,9
OCTUBRE	77,1
NOVIEMBRE	80
DICIEMBRE	88

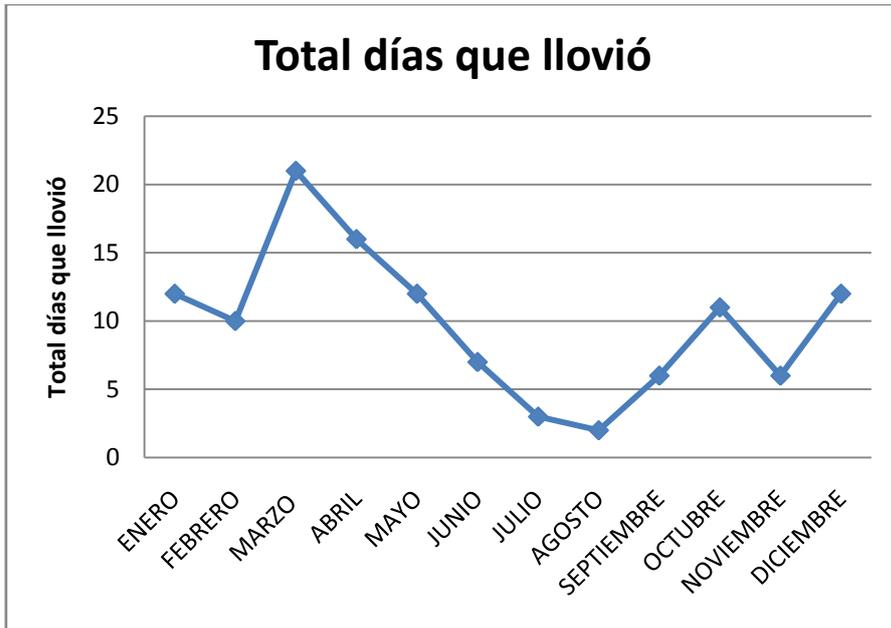
La humedad relativa oscila entre el 44,3% (alcanzado en agosto) y el 88,9 (en enero).

Precipitación total de lluvia y/o nieve derretida (mm)

AÑO 2013	P. total (mm)
ENERO	44,45
FEBRERO	25,66
MARZO	112,27
ABRIL	71,88
MAYO	31,24
JUNIO	23,86
JULIO	7,1
AGOSTO	5,59
SEPTIEMBRE	46,48
OCTUBRE	77,97
NOVIEMBRE	7,87
DICIEMBRE	56,65

El mes más cargado de precipitaciones fue marzo (112,27 mm) mientras que en agosto las precipitaciones fueron mínimas (5,59 mm).

Total días que llovió



AÑO 2013	Total días que llovió
ENERO	12
FEBRERO	10
MARZO	21
ABRIL	16
MAYO	12
JUNIO	7
JULIO	3
AGOSTO	2
SEPTIEMBRE	6
OCTUBRE	11
NOVIEMBRE	6
DICIEMBRE	12

El mes con mayor número de días lluviosos fue marzo, con un total de 21 días con lluvia. Y durante el que menos llovió fue agosto con sólo 2 días de lluvia.

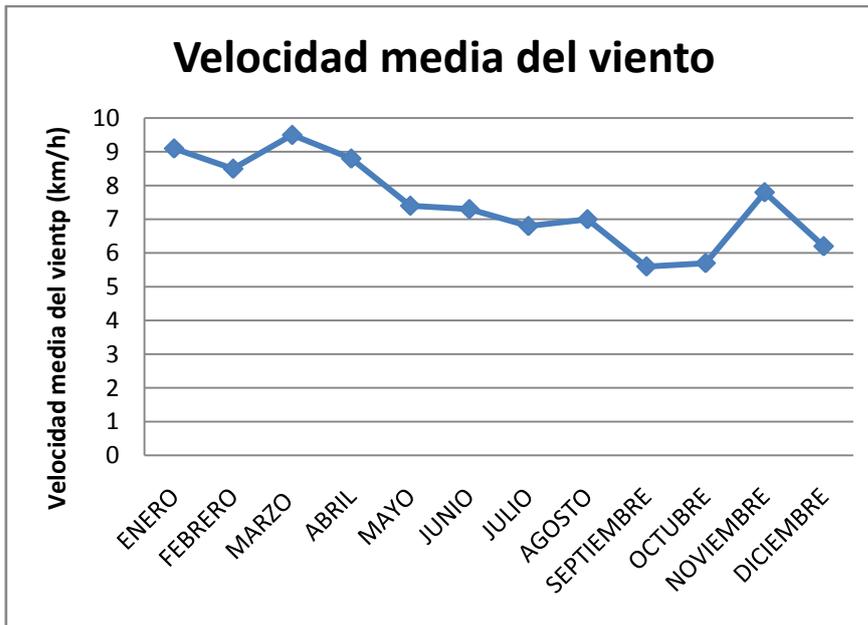
Total días que nevó



AÑO 2013	Total días que nevó
ENERO	1
FEBRERO	4
MARZO	1
ABRIL	1
MAYO	0
JUNIO	0
JULIO	0
AGOSTO	0
SEPTIEMBRE	0
OCTUBRE	0
NOVIEMBRE	1
DICIEMBRE	0

Las precipitaciones de nieve fueron escasas durante 2013; tan sólo nevó 4 días en febrero y uno en los meses de enero, marzo, abril y noviembre.

Velocidad media del viento (km/h)



AÑO 2013

V. media del viento (km/h)

ENERO	9,1
FEBRERO	8,5
MARZO	9,5
ABRIL	8,8
MAYO	7,4
JUNIO	7,3
JULIO	6,8
AGOSTO	7
SEPTIEMBRE	5,6
OCTUBRE	5,7
NOVIEMBRE	7,8
DICIEMBRE	6,2

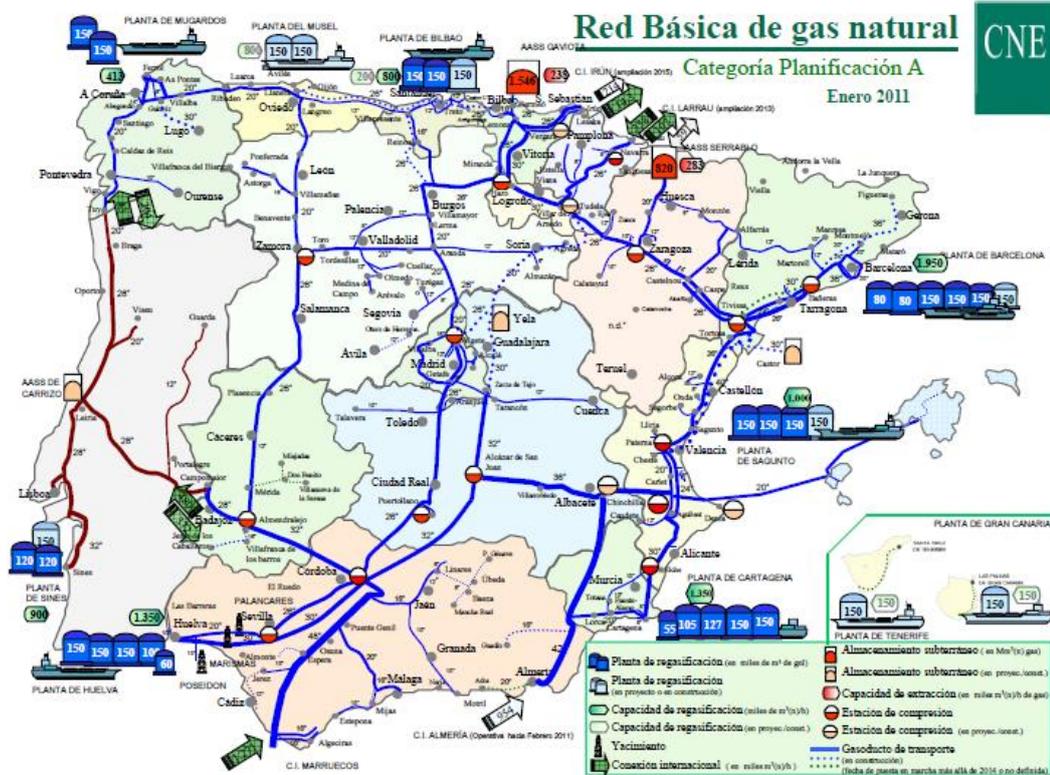
Se observa que las velocidades medias de viento no son demasiado altas para tomar medidas especiales a la hora del diseño.

Carga sísmica



Según el mapa de peligrosidad sísmica se observa que el emplazamiento en que está situada la planta (Arroyo de la Encomienda, Valladolid) es una zona sin riesgo por lo que durante la construcción de la planta no se necesitará tomar ninguna medida especial en cuanto a peligrosidad ante terremotos, tsunamis, etc.

Gas natural



Según se observa en el plano de distribución de gas natural en España de 2011, por Valladolid transcurre un gasoducto de transporte por lo que se podrá disponer de gas natural como combustible principal en la instalación de dicho proyecto.

Factores externos que afectan al proceso

La instalación se situará en las proximidades del río Pisuerga, lo que permite el uso de su agua como fluido auxiliar. Este se encuentra a escasa distancia de la ronda sur por lo que no es necesaria la realización de infraestructuras para permitir el acceso de camiones.

La instalación se situará aguas abajo de la ciudad de Valladolid para en caso de vertido no peligrar el suministro de agua potable.

Vertidos y residuos

El vertido de agua usado como servicio auxiliar se devolverá al río Pisuegra según lo establecido por la norma medioambiental: deberá regresar al río sin ningún tipo de contaminante y a una temperatura similar a la del río que variará en función del caudal de agua vertido y de la temperatura del agua del río según la estación del año.

Los residuos serán tratados en la planta siempre que sea posible, de no ser posible su tratamiento in situ, serán trasladados y tratados por gestor autorizado. El tratamiento de residuos queda fuera del alcance de este proyecto.

4.3 Descripción del proceso

4.3.1 Diagrama de bloques del proceso

A) PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE BIOMASA

La planta principal diseñada en el presente proyecto tiene como objetivo la obtención de gas de síntesis, una mezcla formada mayoritariamente por CO e H₂, a partir de biomasa. La biomasa que se toma como materia prima es serrín de pino, cuya composición se encuentra en la bibliografía [15]. En primer lugar, la biomasa inicial se somete a un proceso de pirólisis, es decir, esta materia prima se descompone térmicamente en atmósfera de N₂ a una temperatura de 750°C, dando lugar a una corriente gaseosa, formada por CO, H₂, CO₂ y CH₄, y a un residuo, denominado *char* de pirólisis que está compuesto por una fracción sólida y otra líquida. Con el fin de obtener un gas de síntesis con un mayor contenido en CO e H₂, el *char* de pirólisis se lleva a una segunda etapa de gasificación. En este proceso, el residuo obtenido tras la pirólisis se gasifica con vapor de agua a una temperatura de 850°C, de forma que se obtiene una nueva corriente gaseosa compuesta mayoritariamente por CO, H₂ y CO₂, y un residuo sólido, denominado *char* de gasificación. Este residuo sólido es mucho menor que el que se obtiene de la primera etapa de pirólisis, de manera que de la biomasa inicial sólo queda aproximadamente un 10% como sólido al final de estas dos etapas. A la salida de las etapas de pirólisis y de gasificación, tras enfriar la corriente gaseosa, es necesario colocar un ciclón donde queden retenidas todas las partículas sólidas que puedan haber sido arrastradas por las corrientes gaseosas obtenidas en el proceso. Además se ha de colocar una última etapa de purificación del gas de síntesis con el fin de eliminar la mayor cantidad de CO₂ y CH₄, y conseguir un producto rico en CO e H₂. Este gas de síntesis purificado rico en CO e H₂ se puede utilizar como materia prima en un proceso posterior de Fischer-Tropsch para la obtención de una mezcla de hidrocarburos líquidos ligeros.

Se trata de un proceso batch, de manera que la pirólisis y la gasificación tendrán lugar en el mismo dispositivo. De esta manera, se dará un tiempo para que tenga lugar la pirólisis de biomasa introduciendo un flujo de N₂ y manteniendo la temperatura a

750°C. A continuación, transcurrido este tiempo, comenzará la etapa de gasificación, cambiando el flujo de N₂ por el de vapor de agua a una temperatura de 850°C.

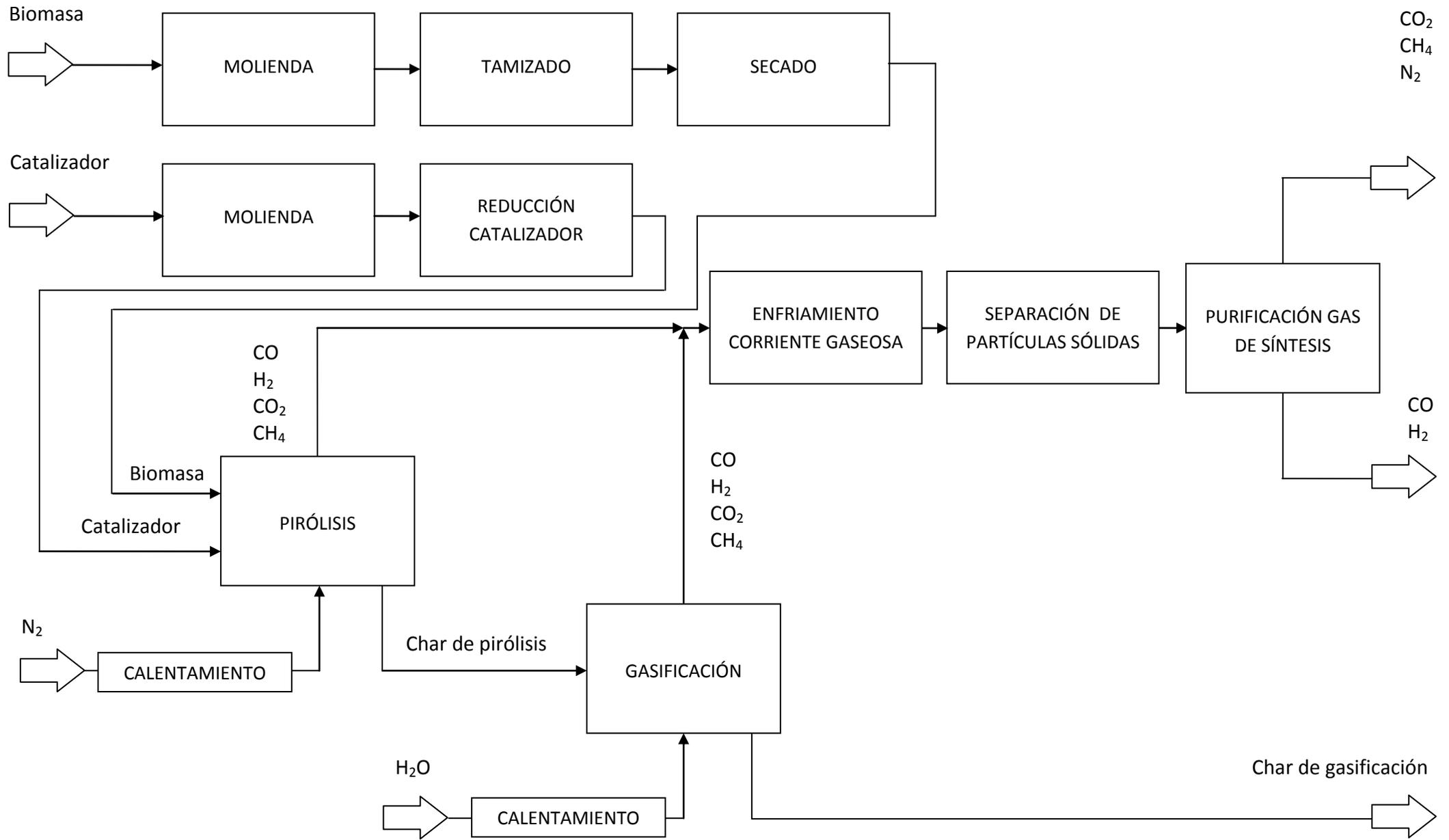


Figura 4.3.1.1. Diagrama de bloques del proceso de producción de gas de síntesis a partir de biomasa

B) PLANTA DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS SOBRE $\text{MgO}\cdot\text{nAl}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}\cdot\text{nAl}_2\text{O}_3$, RESPECTIVAMENTE.

Los catalizadores utilizados en este proceso para la producción de gas de síntesis son los denominados Z402 y Z405 en la literatura [15]. Ambos son catalizadores de níquel, con la única diferencia en el soporte utilizado para cada uno de ellos. Así, el soporte empleado para el catalizador Z402 es $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que para el Z405 se trata de un soporte de $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. En este proyecto, además de la planta principal para la obtención de gas de síntesis, se va a describir cómo sería el funcionamiento de una segunda planta que permita la preparación de los catalizadores necesarios. En primer lugar es necesario la síntesis de ambos soportes, es decir, de $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, los cuales se sintetizarán mediante un proceso sol-gel. Una vez se hayan preparado estos dos soportes, la adición del metal, en este caso níquel, se llevará a cabo por un proceso de impregnación húmeda. El proceso se explicará con más detalle en la descripción del diagrama de flujo del proceso.

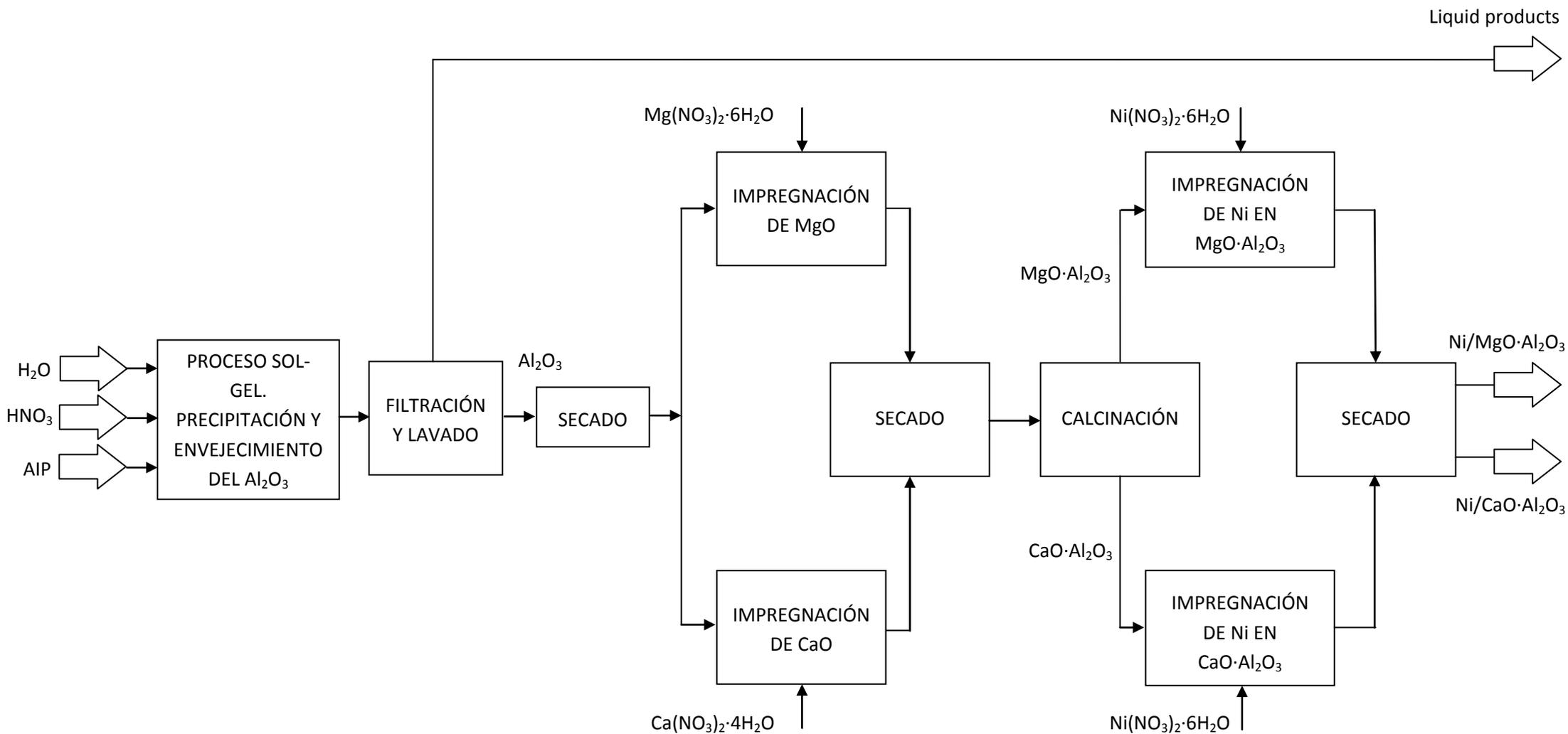


Figura 4.3.1.2. Diagrama de bloques del proceso de preparación de los catalizadores

4.3.2 Diagramas de flujo del proceso (PFD)

A) PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE BIOMASA

La planta dimensionada en este proyecto para la producción de gas de síntesis a partir de biomasa se basa en un proceso semicontinuo, cuyas características principales se describen a continuación.

Alimentación y pretratamientos

La materia prima de este proceso es biomasa, en concreto, se utiliza serrín de pino para la obtención de gas de síntesis. Así, en cada una de las cargas se procesa una cantidad de biomasa igual a 944 kg (corriente 1). La cantidad de catalizador necesaria es igual a la quinta parte de biomasa introducida, es decir, de 189 kg por cada carga (corriente 2). Tanto el serrín de pino como el catalizador deben someterse a una serie de pretratamientos. En primer lugar, el serrín de pino se introduce a través de la cinta transportadora H-101 en el molino de bolas Z-101, donde su tamaño se reduce hasta 0,3 mm. Esta biomasa molida se lleva hasta la tamizadora F-101 con la cinta transportadora H-103, donde se eliminan todas aquellas partículas cuyo tamaño haya podido quedar por encima de 0,3 mm. Con la cinta H-105, las partículas de madera se hacen llegar hasta un secadero de biomasa donde se elimina el agua que pueda contener. En cuanto al pretratamiento del catalizador, este también ha de molerse en el molino Z-101 para reducir su tamaño hasta 0,7 mm. Una vez molido, este catalizador se lleva a través de la cinta H-104 hasta el reactor C-101, donde se reduce con hidrógeno. De esta manera, tanto la biomasa como el catalizador están preparados para pasar a la etapa de pirólisis.

Etapa de pirólisis

El proceso de pirólisis está formado, en realidad, por 3 etapas. Es decir, las cantidades de biomasa y de catalizador se dividen en tres partes iguales, de manera que la biomasa se piroliza en tres etapas. Esto surge como consecuencia de realizar la pirólisis y gasificación en un mismo reactor, de forma que a la hora de realizar los cálculos, el proponer tres cargas de pirólisis por cada proceso de gasificación permitía la integración de ambos reactores en solamente uno, lo cual abarata los costes. Por otro

lado, el proceso de pirólisis es mucho más rápido que el de gasificación, lo cual apoya la realización de varias pirólisis por cada gasificación.

Así, la biomasa y catalizador pretratados se llevan al reactor C-100 donde tendrá lugar la pirólisis de la madera. Cuando se está realizando la etapa de pirólisis, el lecho en este reactor es un lecho fijo. A esta etapa debe introducirse nitrógeno (corriente 5) en las condiciones de operación del reactor, es decir, a 750°C de temperatura y 1 bar de presión. Cada etapa de pirólisis tiene una duración de 7,8 minutos. El char que se va formando en cada una de ellas se saca del reactor, de forma que el char total que se lleve a la etapa de gasificación será aquel formado en los tres procesos de pirólisis.

Calentamiento del nitrógeno para la etapa de pirólisis

Como se ha mencionado anteriormente, el nitrógeno debe introducirse en la etapa de pirólisis a 750°C y 1 bar. Sin embargo, el nitrógeno del que se parte (corriente 3) se encuentra a 25°C y 1 bar. Para conseguir la temperatura 750°C, este gas se calienta en dos etapas. En la primera, se aprovecha el calor de los gases de pirólisis (corriente 6), cuya temperatura de salida es de 750°C. Se utiliza un intercambiador de carcasa y tubos (W-101), en el que el gas de pirólisis circulará por los tubos, mientras que el nitrógeno lo hará por la carcasa. El nitrógeno que se obtiene tras este primer calentamiento (corriente 4) está a 700°C y los gases de pirólisis a la salida de dicho intercambiador (corriente 11) se encuentran a 273°C. Para elevar la temperatura del nitrógeno hasta 750°C, se utilizan los gases (corriente 17) procedentes de la combustión de gas natural de una caldera (D-101). Se emplea un segundo intercambiador de calor (W-102), también de carcasa y tubos, donde el nitrógeno alcanza la temperatura necesaria para el proceso de pirólisis (corriente 5). Los gases de combustión abandonan esta segunda etapa de calentamiento del nitrógeno a 720°C (corriente 18). El nitrógeno a 750°C y 1 bar se introduce en el reactor pirolítico (corriente 5).

Etapa de gasificación

Una vez ha tenido lugar la pirólisis de toda la biomasa (las 3 etapas), el char total formado se somete a la etapa de gasificación en el mismo reactor C-100. Esta etapa es necesaria para conseguir una mayor cantidad de gas de síntesis. A diferencia de la

etapa de pirólisis, en este caso se trata de un lecho fluidizado donde se introduce vapor de agua (corriente 9) para que tengan lugar las reacciones correspondientes (*ver balance de materia*). La duración de la gasificación es de 6,5 horas. Las condiciones de operación también varían con respecto a la etapa de pirólisis. En gasificación, el reactor opera a 850°C y 1 bar.

Calentamiento del agua para la etapa de gasificación

El agua necesaria para la etapa de gasificación también se somete a dos etapas de calentamiento. En la primera, el agua se calienta desde la temperatura inicial (corriente 7), 25°C, hasta 730°C aprovechando el calor de los gases obtenidos tras la gasificación (corriente 8) en el intercambiador W-103. Los gases de gasificación se enfrían hasta 45°C (corriente 12). En la segunda etapa de calentamiento, el vapor de agua alcanza 850°C (corriente 9), temperatura a la que debe entrar al reactor de gasificación. Para conseguir esta temperatura, también en este caso se utilizan los gases procedentes de la combustión de gas natural en una caldera (D-101). Los mismos entran en el segundo intercambiador (W-104) a 1000°C (corriente 19) y lo abandonan a 750°C (corriente 20).

Enfriamiento de los gases de pirólisis y de gasificación tras haberlos utilizado para calentar el nitrógeno y el agua, respectivamente

Los gases de pirólisis salen del intercambiador W-101 a 273°C (corriente 11), mientras que los de gasificación abandonan el intercambiador W-103 a 45°C (corriente 12). Ambas corrientes deben enfriarse hasta 25°C antes de entrar al ciclón para evitar problemas de operación en el mismo. Este enfriamiento se lleva a cabo en el intercambiador W-105.

Separación de partículas sólidas de las corrientes gaseosas de pirólisis y gasificación

Los efluentes gaseosos que se obtienen tras las etapas de pirólisis y gasificación pueden arrastrar consigo partículas sólidas de biomasa, char o catalizador. De ahí, que tras el enfriamiento en el intercambiador W-105, estas corrientes gaseosas (corrientes 13 y 14) pasan a través del ciclón F-102 donde quedan retenidas las posibles partículas

sólidas. Esta eliminación de partículas es necesaria para evitar problemas posteriores en la etapa de purificación del gas de síntesis.

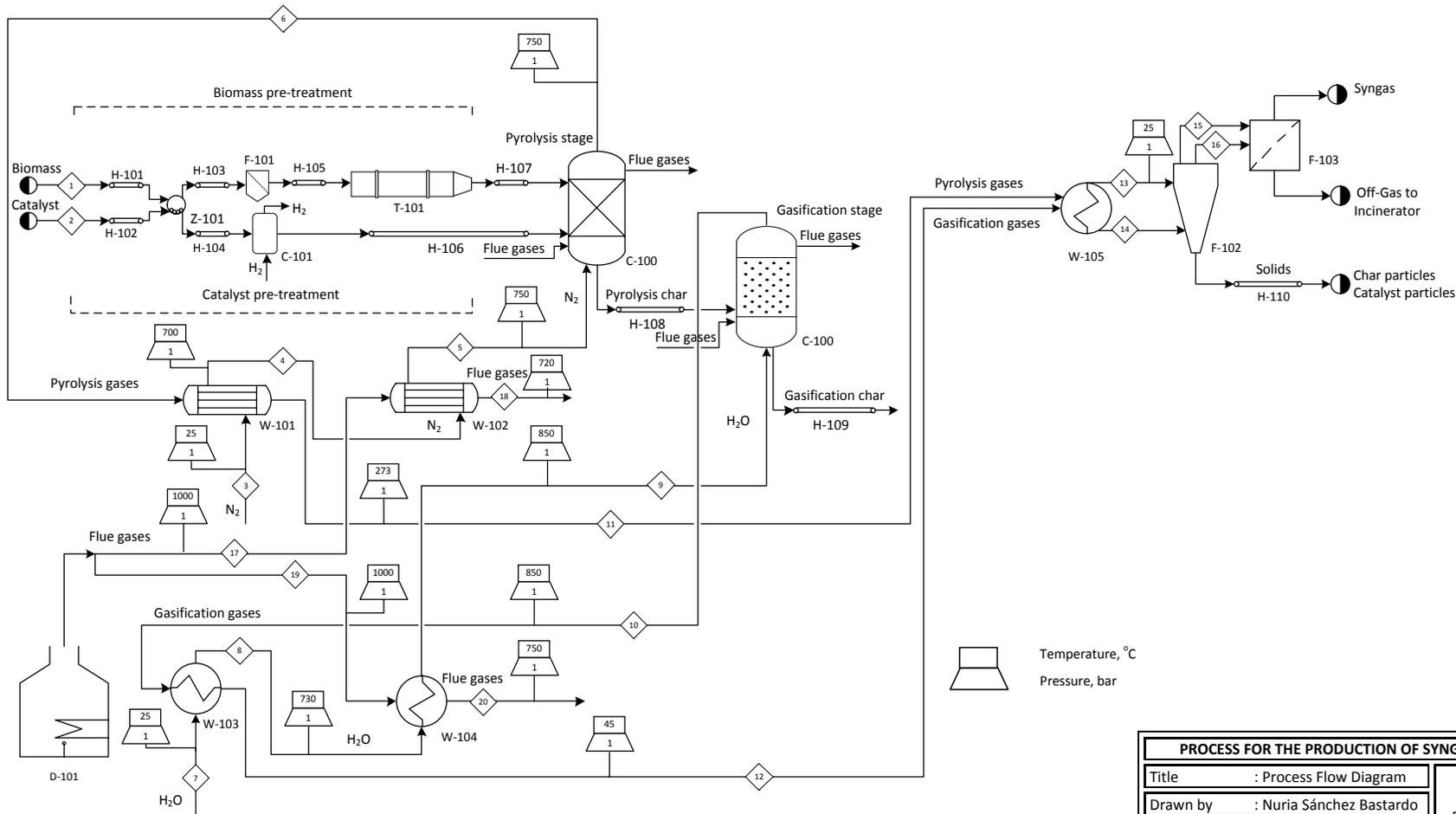
Purificación del gas de síntesis

En esta etapa se han hecho varias propuestas para obtener un gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) con la suficiente pureza como para ser utilizado en un proceso final de Fischer-Tropsch que permita la obtención de hidrocarburos líquidos ligeros a partir del mismo. Las distintas alternativas se discuten en el apartado 4.4.3.4. El gas mayoritario en las corrientes obtenidas tras pirólisis y gasificación es CO_2 , por lo que las distintas opciones se basarán, sobre todo, en la captura de este gas:

- **Absorción química:** Se basa en la transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a purificar y un líquido que posee propiedades selectivas de absorción.
- **Ciclo de calcinación/carbonatación:** Esta combinación de procesos se basa en la absorción química, usando caliza como sorbente. La carbonatación es una reacción exotérmica donde los reactivos CO_2 y CaO reaccionan para producir CaCO_3 . La calcinación, sin embargo, es el proceso inverso, donde se produce la desorción del CO_2 y CaO mediante la descomposición de la caliza en presencia de calor.
- **Adsorción física:** Utiliza materiales capaces de adsorber el CO_2 generalmente a altas temperaturas, para luego recuperarlo mediante procesos de cambio de temperatura o presión.
- **Membranas:** Este proceso se utiliza para la captura de altas concentraciones de CO_2 en gas natural a alta presión, de lo contrario (a baja presión) la fuerza de separación necesaria para el gas sería muy baja. Dentro de las limitaciones de este sistema, cabe destacar un mayor gasto de energía y por tanto, una ineficiencia frente a la absorción química, así como el menor porcentaje de eliminación de CO_2 . Esto indica principalmente que el sistema no está muy desarrollado y las membranas más eficientes aún no se han encontrado, pero como sistema es prometedor dado las ventajas operacionales que posee.
- **Destilación criogénica:** Consiste en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las cuales los componentes del gas se pueden

separar en una columna de destilación. Esta tecnología se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO₂ de alta pureza. Este proceso se ha simulado en el programa *Aspen HYSYS*, cuyos resultados se pueden ver en el apartado 4.4.3.4.

H-101	H-102	Z-101	H-103	H-104	F-101	C-101	H-105	T-101	H-106	H-107	W-101	W-102	W-103	W-104	D-101	C-100	H-108	W-105	F-102	H-109	H-110	F-103
Biomass Conveyor Belt	Catalyst Conveyor Belt	Ball Mill	Milled Biomass Conveyor Belt	Milled Catalyst Conveyor Belt	Biomass Vibrating Screen	Catalyst Reduction Reactor	Screened Biomass Conveyor Belt	Biomass Dryer	Reduced Catalyst Conveyor Belt	Dry Biomass Conveyor Belt	N ₂ heater with pyrolysis gases	N ₂ heater with flue gases	H ₂ O heater with gasification gases	H ₂ O heater with flue gases	Combustor	Pyrolysis and Gasification Reactor	Pyrolysis Char Conveyor Belt	Pyrolysis and Gasification Gases Cooler	Cyclone	Gasification Char Conveyor Belt	Solids Conveyor Belt	Gas separator



NOTES

Note 1: In each cycle, 944 kg of biomass are processed.

Note 2: The ball mill Z-101 is used for both, biomass and catalyst. Biomass and catalyst are milled separately.

Note 3: A complete cycle consists in 3 stages of pyrolysis (7,81 min/stage) and 1 stage of gasification (6,5 h). The initial amount of biomass is divided in 3 equal parts. The char formed in these 3 pyrolysis processes is subjected to gasification.

Note 4: The reactor C-100 is used first for pyrolysis and after for gasification.

Note 5: Reactor C-100 works at 750 °C and 1 bar in pyrolysis. N₂ is introduced during this process.

Note 6: Reactor C-100 works at 850 °C and 1 bar in gasification. Steam is needed in this stage.

Note 7: N₂ is first heated by pyrolysis gases up to 700 °C and then by flue gases up to 750 °C.

Note 8: H₂O is first heated by gasification gases up to 730 °C and then by flue gases up to 850 °C.

Note 9: The reactor C-100 is heated by flue gases.

Flow Summary Table for Syngas Production from Biomass

Stream n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Temperature (°C)	25	25	25	700	750	750	25	730	850	850	273	45	25	25	25	25	1000	720	1000	750
Pressure (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor fraction	-	-	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mass flow (kg/h)	-	-	900	900	900	1573,03	76,66	76,66	76,66	155,84	1573,03	155,84	1573,03	155,84	1573,03	155,84	106,27	106,27	48,24	48,24
Mole flow (kmol/h)	-	-	32,13	32,13	32,13	72,43	4,26	4,26	4,26	10,99	72,43	10,99	72,43	10,99	72,43	10,99	3,98	3,98	1,81	1,81
Biomass per load (kg)	944	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Catalyst per load (kg)	-	189	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Component mole flow (kmol/h)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrogen	-	-	32,13	32,13	32,13	32,13	-	-	-	-	32,13	-	32,13	-	32,13	-	-	-	-	-
Carbon dioxide	-	-	-	-	-	4,92	-	-	-	2,08	4,92	2,08	4,92	2,08	4,92	2,08	1,33	1,33	0,60	0,60
Carbon monoxide	-	-	-	-	-	13,76	-	-	-	1,78	13,76	1,78	13,76	1,78	13,76	1,78	-	-	-	-
Hydrogen	-	-	-	-	-	19,66	-	-	-	7,13	19,66	7,13	19,66	7,13	19,66	7,13	-	-	-	-
Methane	-	-	-	-	-	1,97	-	-	-	1,09·10 ⁻²	1,97	1,09·10 ⁻²	1,97	1,09·10 ⁻²	1,97	1,09·10 ⁻²	-	-	-	-
Water	-	-	-	-	-	4,26	4,26	4,26	4,26	-	-	-	-	-	-	-	2,66	2,66	1,21	1,21

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS FROM BIOMASS (UNIT 100)	
Title : Process Flow Diagram	Drawing n°: 001
Drawn by : Nuria Sánchez Bastardo	Process Flow Diagram (PFD) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 100)
Checked by : Esther Alonso Sánchez	Norm: UNE-EN ISO 10628 2001
Approved by : Esther Alonso Sánchez	
Revision : 0	

UNIVERSITY OF VALLADOLID

ESCUOLA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

B) PLANTA DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS SOBRE $MgO \cdot nAl_2O_3$ y $CaO \cdot nAl_2O_3$, RESPECTIVAMENTE.

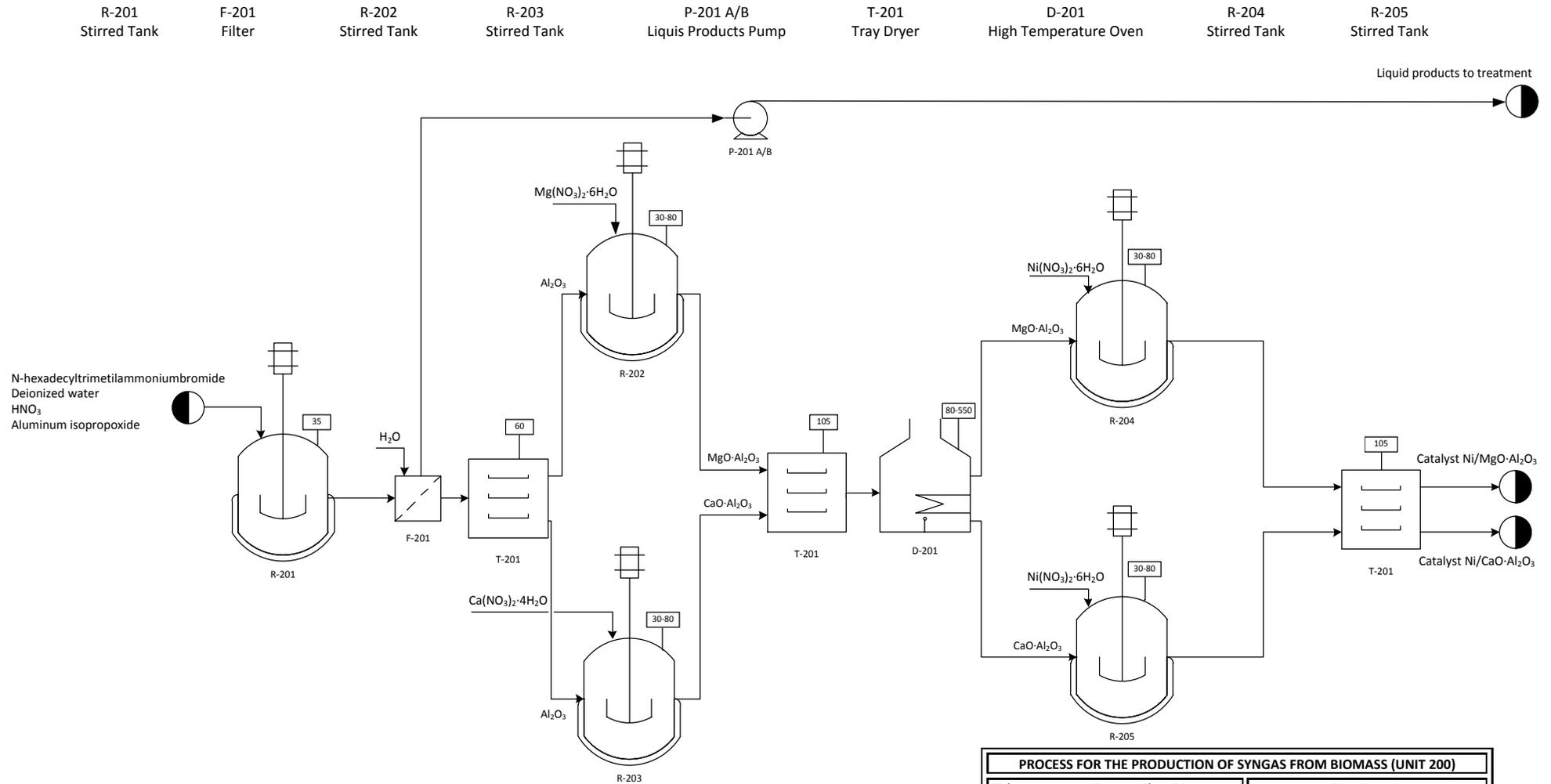
Para este proceso de obtención de gas de síntesis a partir de biomasa se necesitan dos catalizadores de níquel (Z402 y Z405) soportados sobre $MgO \cdot Al_2O_3$ y $CaO \cdot Al_2O_3$, respectivamente [15]. Se va a describir el procedimiento que debería seguirse en una segunda planta para la síntesis de ambos catalizadores según lo encontrado en distintas bibliografías [21-23]. Las distintas etapas para la síntesis de estos catalizadores se numeran a continuación:

1. Síntesis de la alúmina (Al_2O_3): Se lleva a cabo mediante el denominado proceso sol-gel. En primer lugar, se disuelve el surfactante (bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio) en agua desionizada usando un tanque agitado a $35^\circ C$ (R-201). A continuación se agrega ácido nítrico. La disolución resultante es agitada durante 15 minutos. Manteniendo la agitación de la disolución anterior, se adiciona el precursor del aluminio, en este caso, isopropóxido de aluminio gota a gota. Una vez acabada la adición de dicho precursor, comienza la formación del gel. El gel es agitado durante aproximadamente 20 horas en el tanque agitado a la temperatura de $35^\circ C$. Los precipitados son filtrados y lavados (F-201) sucesivas veces con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. Las muestras de catalizador resultantes son secadas en estufa (T-201) durante 16 horas a $60^\circ C$.

2. Impregnación del MgO y CaO sobre Al_2O_3 : Los catalizadores usados en este proceso son ambos de níquel, pero se diferencian en el soporte. Para el catalizador Z402, el soporte es $Al_2O_3 \cdot MgO$ y para el Z405, este es $Al_2O_3 \cdot CaO$. Por tanto, el siguiente paso es la impregnación de MgO y CaO sobre la alúmina ya sintetizada. Para este proceso, se preparan dos disoluciones de Al_2O_3 en agua desionizada, así como una disolución de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y otra de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Cada una de las disoluciones anteriores se somete a ultrasonidos durante aproximadamente 10 minutos. Transcurrido este tiempo, las disoluciones de los precursores ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) se adicionan cada una de las dos disoluciones de Al_2O_3 . Las dos disoluciones formadas ($Al_2O_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al_2O_3 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) se sonicán durante 5 minutos más. A continuación, estas disoluciones se llevan a dos tanques agitados, R-202 y R-203,

respectivamente. En ambos tanques, se fija una velocidad de agitación de 500 rpm y se parte de una temperatura inicial de 30°C. Se aplica una rampa de calentamiento de 5°C/5min hasta alcanzar 80°C. Una vez se ha llegado a esta temperatura, la misma se mantiene hasta que se evapore el agua. Las muestras resultantes, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, se secan en la estufa T-201 a 105°C durante 24 horas. Para acabar la síntesis de estos materiales, se lleva a cabo la calcinación de las muestras en aire usando una rampa de temperatura de 1 K/min partiendo de 80°C hasta 550°C y dejando una meseta de 6 horas.

3. Deposición del metal activo (Ni) sobre los soportes $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$: Esta deposición del níquel sobre ambos soportes se lleva a cabo mediante un proceso de impregnación húmeda. Los soportes calcinados, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, se disuelven en agua desionizada en los tanques agitados R-204 y R-205, respectivamente. Asimismo, se preparan dos disoluciones del precursor del metal activo, en este caso, $\text{Ni}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, también en agua desionizada. Todas las disoluciones anteriores se someten a ultrasonidos y a continuación, se añade el soporte sobre cada una de las disoluciones del metal. Las dos disoluciones resultantes ($\text{Ni}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) se mantienen con agitación continua en sus respectivos tanques y se someten a una rampa de calentamiento de 5°C/5min desde 30 hasta 80°C. Por último, los catalizadores ($\text{Ni}/\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) se secan en la estufa T-201 a 105°C durante 24 horas.



Process Flow Diagram (PFD) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 200)

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS FROM BIOMASS (UNIT 200)	
Title : Process Flow Diagram	Drawing nº: 002
Drawn by : Nuria Sánchez Bastardo	Process Flow Diagram (PFD) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 200)
Checked by : Esther Alonso Sánchez	Norm: UNE-EN ISO 10628 2001
Approved by : Esther Alonso Sánchez	
Revision : 0	
UNIVERSITY OF VALLADOLID	
 ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES	

4.3.3 Diagramas de instrumentación y tuberías (P&I)

A) PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE BIOMASA

En este diagrama se han indicado las dimensiones de las tuberías del proceso, así como los principales lazos de control.

Intercambiadores de calor

Los lazos de control encargados de mantener las condiciones adecuadas en los intercambiadores W-101, W-102, W-103, W-104 y W-105 son los lazos 101, 102, 103, 104, 112 y 113, respectivamente. Se ha colocado un control en cascada, siendo el lazo de control interno el lazo de flujo y el externo el correspondiente a la temperatura. El lazo esclavo (interno) mide las perturbaciones que pudieran tener lugar en el circuito del fluido auxiliar, mientras que el maestro (externo) se encarga de medir la temperatura de la corriente de salida del intercambiador. El objetivo de este control en cascada es que el lazo de control de flujo corrija las perturbaciones antes de que estas se propaguen a la salida. La variable manipulada del lazo externo es la referencia del lazo interno. Como se puede deducir, se realizan dos medidas (flujo del circuito del fluido auxiliar y temperatura de la corriente de salida), pero solamente hay un actuador: la válvula situada en la corriente de fluido auxiliar que entra al intercambiador (válvulas V-101, V-102, V-103, V-104 y V-111 respectivamente a cada intercambiador). Evidentemente, el lazo de control de flujo ha de ser más rápido que el de temperatura con el fin de que haya un tiempo para alcanzar el objetivo impuesto por el lazo externo.

En la corriente de entrada de N_2 al intercambiador W-101 así como en la corriente de entrada de agua al intercambiador W-103, se han colocados los lazos de control 105 y 106, respectivamente. En este caso los lazos son de tipo neumático. Se mide el flujo de la corriente de entrada de N_2 o de H_2O a cada uno de los intercambiadores, según corresponda, y manipulando el controlador correspondiente a las válvulas V-105 y V-106 se lleva a cabo la acción correctiva para mantener el flujo en el valor deseado.

Reactor

Los lazos asociados al control del reactor (C-100) son los lazos 109 (etapa de pirólisis) y 110 (etapa de gasificación).

Ambos lazos son lazos electro-neumáticos. Miden la temperatura existente en el reactor en cada momento y en función de la misma el controlador actúa sobre las válvulas V-109 o V-110 (dependiendo si se lleva a cabo la etapa de pirólisis o gasificación, respectivamente) situada en la corriente de entrada de los gases de combustión procedentes de la caldera utilizados para mantener la temperatura del reactor a la temperatura de operación. Si la temperatura fuera menor a la establecida por el set point, la válvula V-109 o V-110 se abriría, mientras que si fuera mayor se cerraría, en ambos casos hasta mantener la temperatura lo más cerca posible del valor de referencia.

Ciclón

En la corriente gaseosa de salida del ciclón (bien la corriente procedente de pirólisis o bien, la que sale de la etapa de gasificación) se han colocado dos indicadores de flujo (114 y 115, para la corriente de pirólisis y gasificación, respectivamente), con el fin de comprobar visualmente que el mismo es correcto.

Separador de gases

Al igual que en el caso anterior, se han colocado dos indicadores de flujo (116 y 117) en las corrientes de salida del separador de gases, correspondientes al gas de síntesis purificado y al resto de gases que se han conseguido eliminar.

Lazos de seguridad

Se han colocado los lazos de seguridad 107, 108 y 111.

- Lazos 107 y 108

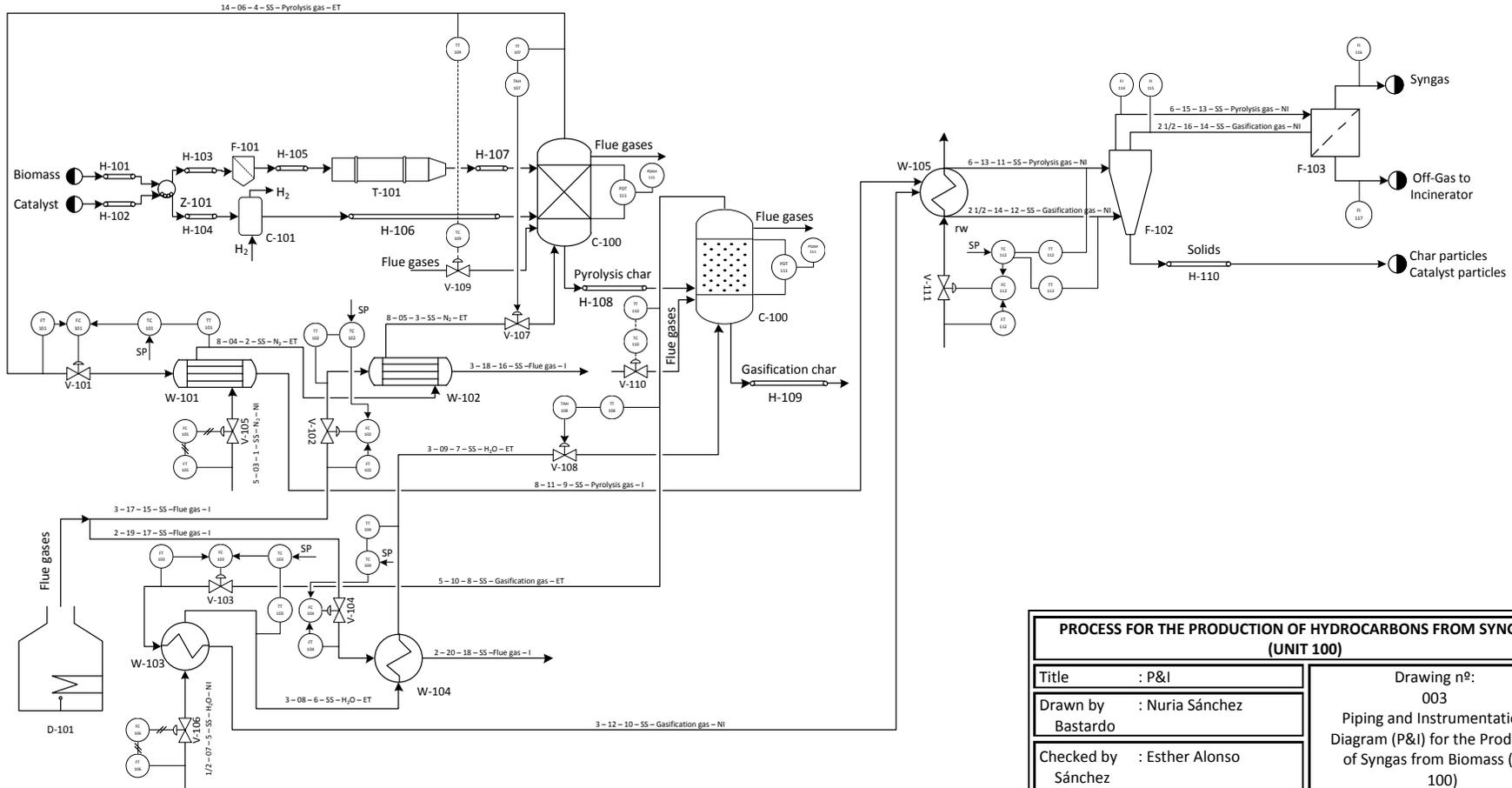
Los lazos 107 y 108 colocados en las corrientes de salida de pirólisis y gasificación respectivamente, evitan el runaway del reactor durante cada una de las etapas, es

decir, evitan que la temperatura aumente excesivamente como consecuencia de las elevadas temperaturas a las que se trabaja. Para ello, se han instalado dos alarmas de alta temperatura (TAH 107 y TAH 108), correspondientes a cada una de las corrientes gaseosas que se obtienen de pirólisis y de gasificación.

- Lazo 111

Este lazo tiene la función de detectar problemas hidráulicos en el reactor de pirólisis y gasificación como consecuencia de la posible elevada caída de presión que puede darse en su interior. Para ello, se cuenta con un transmisor y medidor de presión diferencial.

H-101	H-102	Z-101	H-103	H-104	F-101	C-101	H-105	T-101	H-106	H-107	W-101	W-102	W-103	W-104	D-101	C-100	H-108	W-105	F-102	H-109	H-110	F-103
Biomass Conveyor Belt	Catalyst Conveyor Belt	Ball Mill	Milled Biomass Conveyor Belt	Milled Catalyst Conveyor Belt	Biomass Vibrating Screen	Catalyst Reduction Reactor	Screened Biomass Conveyor Belt	Biomass Dryer	Reduced Catalyst Conveyor Belt	Dry Biomass Conveyor Belt	N ₂ heater with pyrolysis gases	N ₂ heater with flue gases	H ₂ O heater with gasification gases	H ₂ O heater with flue gases	Combustor	Pyrolysis and Gasification Reactor	Pyrolysis Char Conveyor Belt	Pyrolysis and Gasification Gases Cooler	Cyclone	Gasification Char Conveyor Belt	Solids Conveyor Belt	Gas separator



Piping and Instrumentation Diagram (P&D) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 100)

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM SYNGAS (UNIT 100)	
Title : P&I	Drawing nº: 003
Drawn by : Nuria Sánchez Bastardo	Piping and Instrumentation Diagram (P&I) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 100)
Checked by : Esther Alonso Sánchez	Norm: UNE-EN ISO 10628 2001
Approved by : Esther Alonso Sánchez	
Revision : 0	
UNIVERSITY OF VALLADOLID	
 ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES	

B) PLANTA DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS SOBRE $MgO \cdot nAl_2O_3$ y $CaO \cdot nAl_2O_3$, RESPECTIVAMENTE.

Corriente de entrada al tanque agitado R-201, entrada al filtro F-201 y salida de la bomba P-201 A/B

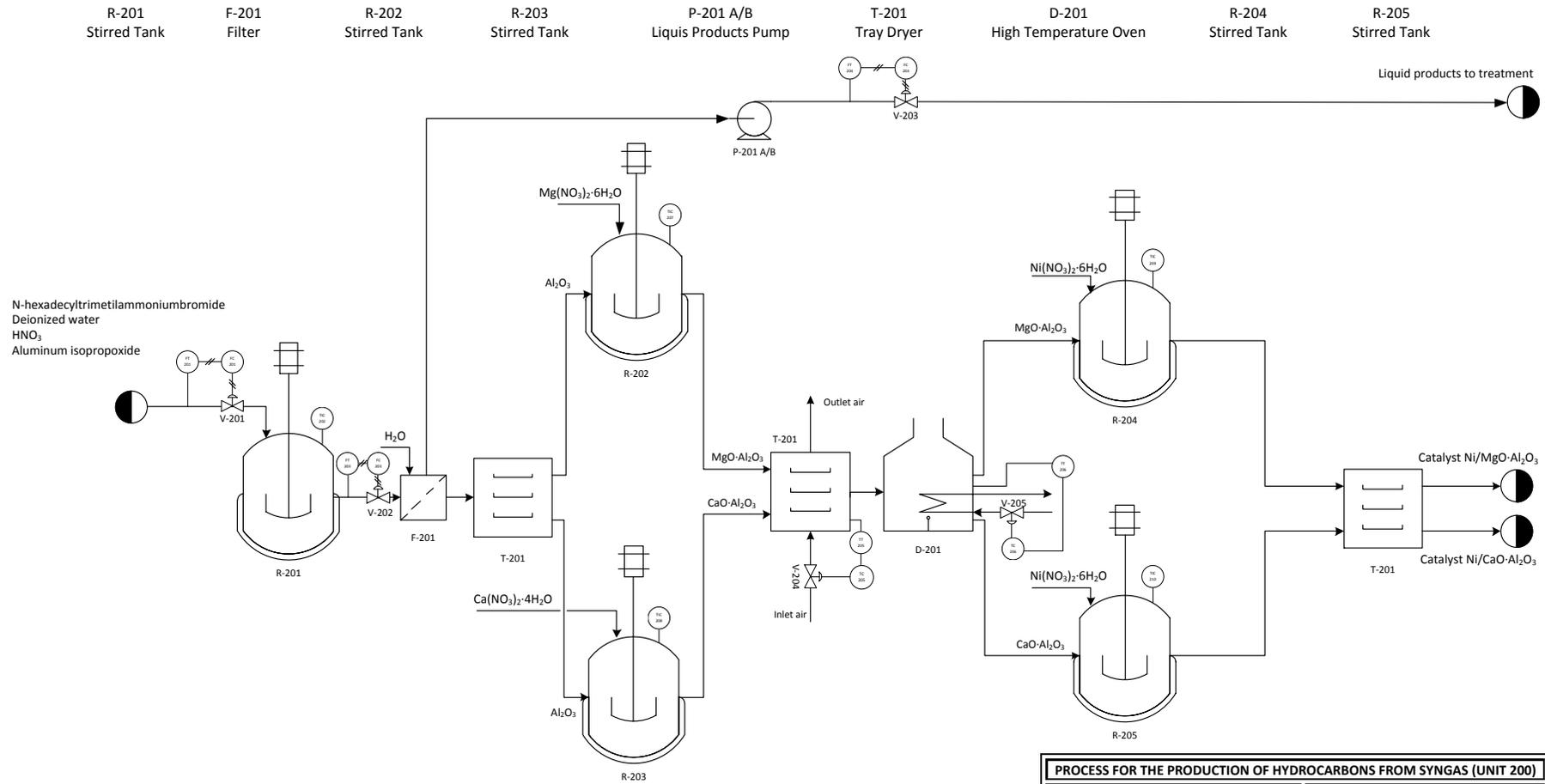
El lazo 201 corresponde a la corriente de entrada al tanque agitado R-201, el lazo 203 a la de entrada al filtro F-201 y el 204 a la salida de la bomba P-201 A/B. Todos ellos son lazos de control de flujo (de tipo neumático), formado cada uno de ellos por sus correspondientes transmisores y controladores que actuarán sobre cada una de las válvulas (V-201, V-202, y V-203 resp.) para mantener en sus valores adecuados las cantidades de productos que entran al tanque agitado, al filtro o salen de la bomba respectivamente. Se mide la cantidad de flujo en cada instante, y en función de la misma el transmisor envía una señal al controlador, que será el encargado de variar la posición de la válvula para que la desviación del valor de referencia sea lo más pequeña posible.

Secador y horno

Los lazos 205 y 206 son lazos de control de temperatura del secador de bandejas T-201 y del horno D-201, respectivamente. Se trata de lazos instalados para el control de la temperatura de operación de los mismos. Cada uno de ellos mide la temperatura de operación del equipo correspondiente; el transmisor se encarga de enviar dicho valor al controlador y este actúa por último en la válvula (V-204 y V-205 resp.) situada en la corriente de entrada del combustible necesario para alcanzar sus temperaturas de operación. La válvula se abrirá más o menos en función de las necesidades en cada momento para mantener el valor de la temperatura en el establecido por el set point.

Tanque agitado

Los lazos 202, 207, 208, 209 y 210 se han colocado en los distintos tanques agitados usados en el proceso (R-201, R-202, R-203, R-204 y R-205) para el control y la indicación de su temperatura, puesto la desviación de dicha variable es la que puede causar mayores problemas operativos.



Piping and Instrumentation Diagram (P&I) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 200)

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM SYNGAS (UNIT 200)	
Title	: P&I
Drawn by	: Nuria Sánchez Bastardo
Checked by	: Esther Alonso Sánchez
Approved by	: Esther Alonso Sánchez
Revision	: 0
Drawing nº:	004
Piping and Instrumentation Diagram (P&I) for the Production of Syngas from Biomass (Unit 200)	
Norm: UNE-EN ISO 10628 2001	
UNIVERSITY OF VALLADOLID	
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES	QuimIng

4.3.4 Balances de materia y energía

A) Balance de materia

- ETAPA DE PIRÓLISIS

Para realizar el balance de materia al reactor de pirólisis se van a tomar datos de composición de materia prima y de gases producidos durante esta etapa correspondientes a [15]. Los datos encontrados en la bibliografía están referidos a un kilogramo de biomasa, por lo que será este valor el que se tome como base de cálculo. Para obtener los valores reales de masa correspondientes a cada una de las corrientes del proceso, se multiplicarán los resultados obtenidos por la masa de biomasa que se decida introducir.

La materia prima de la que se parte en este proceso es serrín de pino cuya composición se recoge en la tabla 4.3.4.1. de acuerdo a la bibliografía [15].

Tabla 4.3.4.1. *Composición elemental del serrín de pino (base seca).*

Biomasa	Análisis elemental (%)				
	C	H	O	N	S
Serrín de pino	42,74	6,11	34,88	0,14	0,70

Como se puede observar, los componentes mayoritarios del serrín de pino son C, H y O, que serán los que interesen a la hora de realizar el balance de materia. Al tomar como base de cálculo 1 kg de biomasa, las cantidades de estos componentes serán las siguientes:

Tabla 4.3.4.2. *Cantidad de C, H y O por kg de biomasa.*

Biomasa	C (g/kg biomasa)	H (g/kg biomasa)	O (g/kg biomasa)
Serrín de pino	427,4	61,1	348,8

De esta primera etapa de pirólisis, se obtienen una corriente gaseosa y un residuo. La corriente gaseosa está formada por gas de síntesis (CO e H₂) y por tar (fundamentalmente CH₄ y CO₂). Por su parte, el residuo será el denominado "char", compuesto por una fracción sólida y otra líquida. Este char será el que después se lleve a la etapa de gasificación con el fin de obtener una mayor cantidad de syngas. En la bibliografía [15] se encuentran datos correspondientes a la composición del gas

obtenido en esta primera etapa de pirólisis, cuando esta se lleva a cabo a 750°C y se utiliza una mezcla de los catalizadores Z402 y Z405, ambos catalizadores de níquel.

Tabla 4.3.4.3. *Composición de la corriente gaseosa obtenida en la etapa de pirólisis referida a un kg de biomasa.*

Gas	V (Nm ³ /kg biomasa)	n (mol/kg biomasa)	m (g/kg biomasa)
CH ₄	0,02	0,82	13,12
CO ₂	0,05	2,04	89,95
CO	0,14	5,72	160,29
H ₂	0,20	8,18	16,48
TOTAL	0,41	16,76	279,84

Los valores encontrados en la bibliografía son los correspondientes a la primera columna de la Tabla 4.3.4.3, expresados en Nm³. Para conocer la cantidad de gas en unidades másicas o molares, basta con utilizar la ecuación de los gases ideales y tomar como presión y temperatura las correspondientes a las condiciones normales (P = 1 atm y T = 293,15 K).

A continuación es necesario conocer la cantidad de C, H y O elemental que hay en este gas de pirólisis. De esta manera, por diferencia entre la cantidad de C, H y O en la biomasa inicial y en el gas de pirólisis, se puede conocer cuál es la cantidad de cada uno de estos elementos en el char que se llevará a gasificación.

Tabla 4.3.4.4. *Composición elemental de la corriente gaseosa obtenida en la etapa de pirólisis referida a un kg de biomasa.*

Gas	C (g)	H (g)	O (g)
CH ₄	9,82	3,30	0,00
CO ₂	24,55	0,00	65,40
CO	68,74	0,00	91,56
H ₂	0,00	16,48	0,00
TOTAL	103,10	19,78	156,96

La expresión utilizada para calcular la cantidad de C, H y O en cada uno de los gases de salida es la siguiente:

$$m(\text{elemento } j) = \frac{PM(\text{elemento } j)}{PM(\text{gas } i)} \cdot v \cdot m(\text{gas } i)$$

Donde j es el elemento en cuestión, i es el gas que se esté considerando y v es el número de átomos del elemento j en el gas i .

Los resultados anteriores están expresados por cada kg de biomasa que se introduce al proceso. La cantidad de biomasa que se procesa en cada una de las cargas está calculada más adelante en el apartado 4.4.3.C (*"CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN, ASÍ COMO DE LA MASA DE BIOMASA Y GAS DE SÍNTESIS OBTENIDO EN CADA UNA DE LAS CARGAS"*) y se muestran en la Tabla 4.4.3.C.4. Teniendo en cuenta dichos valores, el balance de materia a la etapa de pirólisis se presenta en la Tabla 4.3.4.5.

Tabla 4.3.4.5. Balance de materia global a la etapa de pirólisis.

	Pirólisis		
	Entrada (kg)	Salida (kg)	
		Gas	Char
C	403,54	-	306,19
H	57,69	-	39,02
O	329,32	-	181,13
CO₂	-	84,93	-
CO	-	151,34	-
H₂O	-	-	-
H₂	-	15,56	-
CH₄	-	12,38	-
TOTAL	790,55	264,21	526,34

El tiempo de residencia de cada etapa de pirólisis es de 7,81 min (ver apartado 1.D), por lo que el flujo a la salida de cada una de las tres etapas será:

Tabla 4.3.4.6. Balance de materia a cada etapa de pirólisis.

	Pirólisis		
	Entrada/etapa (kg·s ⁻¹)	Salida/etapa (kg·s ⁻¹)	
		Gas	Char
C	0,29	-	0,22
H	0,04	-	0,03
O	0,23	-	0,13
N₂*	0,25	0,25	-
CO₂	-	0,06	-
CO	-	0,11	-
H₂O	-	-	-
H₂	-	0,01	-
CH₄	-	0,01	-
TOTAL	0,81	0,44	0,37

* Este N₂ corresponde al introducido en la etapa de pirólisis [17].

- ETAPA DE GASIFICACIÓN

Por diferencia entre la cantidad de C, H y O en la biomasa inicial (Tabla 4.3.4.2) y la cantidad de dichos elementos en el gas a la salida de la etapa de pirólisis (Tabla 4.3.4.4), se puede calcular la cantidad elemental del *char* que se lleva a gasificación.

Tabla 4.3.4.7. Composición del *char* de pirólisis por kg de biomasa.

	C (g/kg biomasa)	H (g/kg biomasa)	O (g/kg biomasa)	TOTAL (g/kg biomasa)
Char de pirólisis	324,30	41,32	191,84	557,46

El *char* obtenido en la primera etapa de pirólisis es lo que se lleva a gasificación. De esta etapa también se va a obtener una corriente gaseosa rica en CO e H₂ y un *char* de gasificación, del cual se conoce su composición en masa [15]:

Tabla 4.3.4.8. Composición elemental del *char* de gasificación.

	C (% wt)	H (% wt)	O (% wt)	Cenizas (% wt)
Char de gasificación	4,35	1,20	6,80	85,16

Las cenizas están formadas por compuestos inorgánicos (N, S, etc), que quedan como residuo tras la gasificación.

A continuación, se va a plantear un balance de materia al *char* de pirólisis (lo que se lleva a gasificación) a cada uno de los elementos (C, H, O):

① Balance de materia al C:

$$C_{char\ pirólisis} = C_{CO,gas\ gasificación} + C_{CH_4,gas\ gasificación} + C_{CO_2,gas\ gasificación} + \% C_{char\ gasificación} \cdot m_{char\ gasificación}$$

② Balance de materia al H:

$$H_{char\ pirólisis} = H_{H_2,gas\ gasificación} + H_{CH_4,gas\ gasificación} - H_{H_2O,entra\ a\ gasificación} + \% H_{char\ gasificación} \cdot m_{char\ gasificación}$$

③ Balance de materia al O:

$$O_{char\ pirólisis} = O_{CO,gas\ gasificación} + O_{CO_2,gas\ gasificación} - O_{H_2O,entra\ a\ gasificación} + \% O_{char\ gasificación} \cdot m_{char\ gasificación}$$

Los datos conocidos para resolver el balance son:

$$C_{char \text{ pirólisis}} = 324,30 \text{ g/kg biomasa [Tabla 4.3.4.7]}$$

$$H_{char \text{ pirólisis}} = 41,32 \text{ g/kg biomasa [Tabla 4.3.4.7]}$$

$$O_{char \text{ pirólisis}} = 191,84 \text{ g/kg biomasa [Tabla 4.3.4.7]}$$

$$\% C_{char \text{ gasificación}} = 4,35\% \text{ [Tabla 4.3.4.8]}$$

$$\% H_{char \text{ gasificación}} = 1,20\% \text{ [Tabla 4.3.4.8]}$$

$$\% O_{char \text{ gasificación}} = 6,80\% \text{ [Tabla 4.3.4.8]}$$

$$CO_{gas \text{ gasificación}} = 343,48 \text{ g/kg biomasa}$$

$$H_{2,gas \text{ gasificación}} = 98,88 \text{ g/kg biomasa}$$

La cantidad de CO e H₂ tras la gasificación son datos bibliográficos tomados cuando la gasificación se lleva a cabo a 850°C y con la mezcla de catalizadores Z402 y Z405 [15].

Las incógnitas de este sistema de ecuaciones son:

$$m_{CO_2,gas \text{ gasificación}}$$

$$m_{CH_4,gas \text{ gasificación}}$$

$$m_{char \text{ gasificación}}$$

$$m_{H_2O \text{ entra a gasificación}}$$

Resolviendo este sistema con la ayuda de la herramienta "SOLVER" de Excel, los valores obtenidos para las distintas incógnitas son:

$$m_{CO_2,gas \text{ gasificación}} = 629,33 \text{ g/kg biomasa}$$

$$m_{CH_4,gas \text{ gasificación}} = 1,20 \text{ g/kg biomasa}$$

$$m_{char \text{ gasificación}} = 12,36 \text{ g/kg biomasa (sin tener en cuenta las cenizas)}$$

$$m_{char \text{ gasificación}} = 100,09 \text{ g/kg biomasa (teniendo en cuenta las cenizas)}$$

$$m_{H_2O \text{ entra a gasificación}} = 527,78 \text{ g/kg biomasa}$$

Por lo tanto, el balance de materia al gasificador expresado en masa es:

Tabla 4.3.4.9. Balance de materia al gasificador expresado en g/kg de biomasa.

	Gasificación		
	Entrada (g/kg biomasa)	Salida (g/kg biomasa)	
	Char de pirólisis + H ₂ O	Gas de gasificación	Char de gasificación
C	324,30	-	4,35
H	41,32	-	1,20
O	191,84	-	6,81
CO₂	-	629,33	-
CO	-	343,48	-
H₂O	527,78	-	-
H₂	-	98,88	-
CH₄	-	1,20	-
TOTAL	1085,25	1072,90	12,36

Los mismos resultados pero expresados en moles son:

Tabla 4.3.4.10. Balance de materia al gasificador expresado en mol/kg de biomasa.

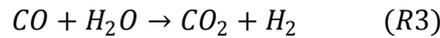
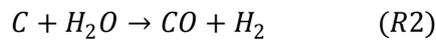
	Gasificación		
	Entrada (mol/kg biomasa)	Salida (mol/biomasa)	
	Char de pirólisis	Gas de gasificación	Char de gasificación
C	27,00	-	0,36
H	41,00	-	1,19
O	11,99	-	0,43
CO₂	-	14,30	-
CO	-	12,26	-
H₂O	29,30	-	-
H₂	-	49,05	-
CH₄	-	0,07	-
TOTAL	109,29	75,69	1,98

La corriente gaseosa tras la gasificación expresada en Nm³ es:

Tabla 4.3.4.11. Corriente gaseosa a la salida de la etapa de gasificación por kg de biomasa.

	Gas de gasificación (Nm ³ /kg biomasa)
CO ₂	0,35
CO	0,30
H ₂	1,20
CH ₄	1,83·10 ⁻³
TOTAL	1,85

Además es interesante conocer qué cantidad de cada uno de los compuestos reacciona según las distintas reacciones de gasificación [15]:



Denotando por x a los moles de C que reaccionan según la reacción R1, y a los que lo hacen según R2, z a los moles de CO que reaccionan según R3 y w a los moles de CH₄ que lo hacen según R4, se plantea el siguiente sistema de ecuaciones:

① Balance de materia al CO₂

Los moles de CO₂ que se obtienen en la reacción R3 menos los que reaccionan según la reacción R1, han de ser iguales a los moles de CO₂ obtenidos tras la etapa de gasificación:

$$z - x = 14,30$$

② Balance de materia al CO

Los moles de CO que se obtienen en las reacciones R1, R2 y R4 menos los que se consumen en la reacción R3 son iguales a los moles de CO tras la gasificación del *char* de pirólisis:

$$2x + y + w - z = 12,26$$

③ Balance de materia al H₂

Los moles de H₂ generados en las reacciones R2, R3 y R4 han de ser los mismos que salen de la etapa de gasificación:

$$y + z + 3w = 49,05$$

④ Balance de materia al C

Los moles de C que entran en la etapa de gasificación, es decir, los que se encuentran en el *char* al final de la etapa de pirólisis menos los moles de C que quedan en el *char* tras la etapa de gasificación han de ser iguales a los moles de C que se consumen en las reacciones R1 y R2:

$$x + y = 26,64$$

Resolviendo este sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas con la ayuda de la herramienta "SOLVER" de Excel, los resultados obtenidos son:

Tabla 4.3.4.12. Moles por kg de biomasa de cada uno de los compuestos que se consumen y generan en las distintas reacciones de gasificación.

		Significado
x	12,85	Moles de C y de CO ₂ que reaccionan según R1. Mitad de los moles de CO que se obtienen en R1.
y	13,23	Moles de C y H ₂ O que reaccionan según la reacción R2. Moles de CO e H ₂ generados en R2.
z	28,27	Moles de CO y H ₂ O consumidos en la reacción R3. Moles de CO ₂ e H ₂ generados en R3.
w	2,43	Moles de CH ₄ y H ₂ O consumidos según la reacción R4. Moles de CO y un tercio de los moles de H ₂ generados en R4.

Todos los resultados anteriores están expresados por kg de biomasa inicial. Sin embargo, en cada uno de los lotes no será solo un kg de biomasa el que se procese. La cantidad de biomasa con la que se va a operar en cada una de las cargas se ha fijado a partir del dimensionado del reactor de pirólisis y gasificación, de forma que las dimensiones del mismo fueran coherentes. Por ello, los resultados que a continuación se presentan son los que se han obtenido en el Apartado 4.4.3.C ("CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN, ASÍ COMO DE LA MASA DE BIOMASA Y GAS DE SÍNTESIS OBTENIDO EN CADA UNA DE LAS CARGAS") y los que se muestran en la Tabla 4.4.3.C.4.

Tabla 4.3.4.13. Balance de materia global a las etapas de pirólisis y gasificación.

	PIRÓLISIS			GASIFICACIÓN		
	Entrada (kg)	Salida (kg)		Entrada (kg)	Salida (kg)	
		Gas	Char		Gas	Char
C	403,54	-	306,19	306,19	-	4,11
H	57,69	-	39,02	39,02	-	1,13
O	329,32	-	181,13	181,13	-	6,43
CO₂	-	84,93	-	-	594,19	-
CO	-	151,34	-	-	324,31	-
H₂O	-	-	-	498,31	-	-
H₂	-	15,56	-	-	93,36	-
CH₄	-	12,38	-	-	1,13	-
TOTAL	790,55	264,21	526,34	1024,65	1012,99	11,67

El tiempo de residencia de la etapa de gasificación es de 6,5 horas, por lo que el balance de materia a esta etapa expresada en flujo es:

Tabla 4.3.4.14. Balance de materia a cada etapa de pirólisis.

	GASIFICACIÓN		
	Entrada (kg·s ⁻¹)	Salida (kg·s ⁻¹)	
		Gas	Char
C	0,01	-	1,8·10 ⁻⁴
H	1,7·10 ⁻³	-	4,8·10 ⁻⁵
O	0,01	-	2,7·10 ⁻⁴
CO₂	-	0,03	-
CO	-	0,01	-
H₂O	0,02	-	-
H₂	-	4·10 ⁻³	-
CH₄	-	5·10 ⁻⁵	-
TOTAL	0,04	0,04	5·10 ⁻⁴

En cada una de las cargas se introduce una cantidad de biomasa igual a **944,16 kg**, de los cuales 790,55 kg corresponden a C, H y O. A la salida de la etapa de pirólisis se obtiene una corriente gaseosa formada por CO₂ (84,93 kg), CO (151,34 kg), H₂ (15,56 kg) y CH₄ (12,38 kg). Además de todos estos gases, también se obtiene un *char* de pirólisis, compuesto por una fracción sólida y otra líquida, siendo su composición elemental en C, H y O de 306,19 kg, 39,02 kg y 181,13 kg, respectivamente. Este *char*, a su vez, se gasifica en una posterior etapa con vapor de agua (498,31 kg) obteniendo otra corriente gaseosa (CO₂: 594,19 kg; CO: 324,31 kg; H₂: 93,36 kg; CH₄: 1,13kg) y un

residuo sólido denominado *char* de gasificación (C: 4,11 kg, H: 1,13 kg, O: 6,43 kg, Cenizas: 80,40 kg).

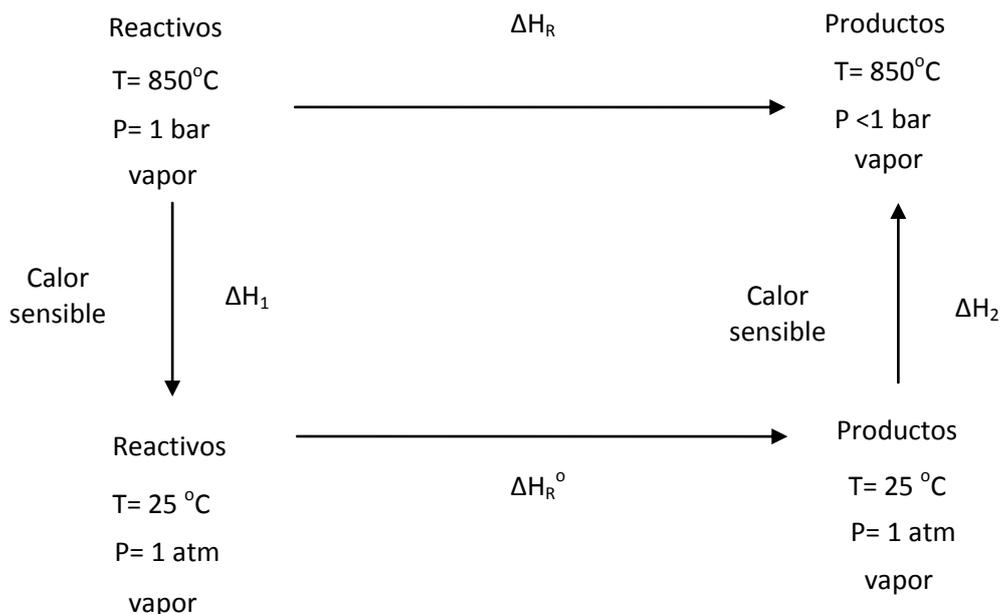
B) Balance de energía

- ETAPA DE PIRÓLISIS

Como ya se ha mencionado en el apartado de "*Estudio de alternativas*", la pirólisis consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, únicamente mediante el aporte de calor. La cantidad de calor que es necesaria aportar en esta etapa de pirólisis se ha encontrado en la bibliografía [19]. En ella, por cada kilogramo hora de lignina es necesario aportar 5 kW térmicos. De esta manera, conociendo la cantidad de biomasa que se introduce en cada una de las tres etapas de pirólisis, se puede calcular la cantidad de calor que es necesario aportar. Este flujo de calor es igual a **12 MW**.

- ETAPA DE GASIFICACIÓN

Se ha de calcular el calor que se desprende en cada una de las reacciones que tienen lugar en la etapa de gasificación, ya que la suma de todos ellos será el calor que se deba retirar o aportar, dependiendo si las reacciones son exotérmicas o endotérmicas, respectivamente. El calor de reacción de cada una de las reacciones se puede calcular de la siguiente forma:



Por lo tanto, el calor que se desprenda en cada reacción “j” será igual a:

$$\Delta H_{Rj} = \Delta H_{1j} + \Delta H_{Rj}^{\circ} + \Delta H_{2j}$$

siendo “j” el subíndice que se corresponde con el número asignado a cada reacción.

Como se puede observar, el reactor diseñado se trata de un reactor isotérmico, por lo que la temperatura de entrada de los reactivos será igual a la de salida de los productos:

Cada uno de los términos del calor de reacción son, a su vez:

a) ΔH_{1j} , calor sensible de los reactivos al pasar desde 850°C a 25°C

$$\Delta H_{1j} = \sum n_i \cdot \int_{850}^{25} c_{pi} \cdot dT$$

Donde n_i son las masas molares de los reactivos “i” que reaccionan (subíndice r) en cada una de las reacciones “j” y c_{pi} los calores específicos de los mismos.

En nuestro caso, ΔH_{1j} será:

$$\Delta H_{11} = n_{C,r1} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,C} \cdot dT + n_{CO_2,r1} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,CO_2} \cdot dT$$

$$\Delta H_{12} = n_{C,r2} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,C} \cdot dT + n_{H_2O,r2} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,H_2O} \cdot dT$$

$$\Delta H_{13} = n_{CO,r3} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,CO} \cdot dT + n_{H_2O,r3} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,H_2O} \cdot dT$$

$$\Delta H_{14} = n_{CH_4,r4} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,CH_4} \cdot dT + n_{H_2O,r4} \cdot \int_{850}^{25} c_{p,H_2O} \cdot dT$$

Por tanto:

$$\sum \Delta H_{1j} = \Delta H_{11} + \Delta H_{12} + \Delta H_{13} + \Delta H_{14}$$

b) ΔH_{Rj}^o , calor de reacción estándar

Este calor se calcula a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

$$\Delta H_{Rj}^o = \sum \Delta H_f^o \text{ productos} - \sum \Delta H_f^o \text{ reactivos}$$

Siendo $\Delta H_f^o \text{ productos}$ y $\Delta H_f^o \text{ reactivos}$, las entalpías de formación estándar de los productos y reactivos, respectivamente.

Su expresión será para cada una de las reacciones:

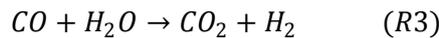
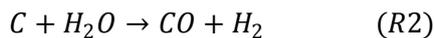
$$\Delta H_{R1}^o = v_{CO,1} \cdot \Delta H_f^o CO - v_{C,1} \cdot \Delta H_f^o C - v_{CO_2,1} \cdot \Delta H_f^o CO_2$$

$$\Delta H_{R2}^o = v_{CO,2} \cdot \Delta H_f^o CO + v_{H_2,2} \cdot \Delta H_f^o H_2 - v_{C,2} \cdot \Delta H_f^o C - v_{H_2O,2} \cdot \Delta H_f^o H_2O$$

$$\Delta H_{R3}^o = v_{CO_2,3} \cdot \Delta H_f^o CO_2 + v_{H_2,3} \cdot \Delta H_f^o H_2 - v_{CO,3} \cdot \Delta H_f^o CO - v_{H_2O,3} \cdot \Delta H_f^o H_2O$$

$$\Delta H_{R4}^o = v_{CO,4} \cdot \Delta H_f^o CO + v_{H_2,4} \cdot \Delta H_f^o H_2 - v_{CH_4,4} \cdot \Delta H_f^o CH_4 - v_{H_2O,4} \cdot \Delta H_f^o H_2O$$

Siendo $v_{i,j}$ el coeficiente estequiométrico del componente "i" en la reacción "j" cuando las ecuaciones químicas están ajustadas como sigue:



Por tanto:

$$\sum \Delta H_{Rj}^o = \Delta H_{R1}^o + \Delta H_{R2}^o + \Delta H_{R3}^o + \Delta H_{R4}^o$$

c) ΔH_{2j} , calor sensible de los productos al pasar desde 25°C a 850°C

$$\Delta H_{2j} = \sum n_i \cdot \int_{25}^{850} c_{pi} \cdot dT$$

Donde n_i son las masas molares de los productos "i" generados (subíndice g) en cada una de las reacciones y c_{pi} los calores específicos de los mismos.

Por tanto, la expresión de ΔH_{2j} para cada reacción será:

$$\Delta H_{21} = n_{CO,g1} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,CO} \cdot dT$$

$$\Delta H_{22} = n_{CO,g2} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,CO} \cdot dT + n_{H_2,g2} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,H_2} \cdot dT$$

$$\Delta H_{23} = n_{CO_2,g3} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,CO_2} \cdot dT + n_{H_2,g3} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,H_2} \cdot dT$$

$$\Delta H_{24} = n_{CO,g4} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,CO} \cdot dT + n_{H_2,g4} \cdot \int_{25}^{850} c_{p,H_2} \cdot dT$$

Así:

$$\sum \Delta H_{2j} = \Delta H_{21} + \Delta H_{22} + \Delta H_{23} + \Delta H_{24}$$

El calor que se desprenda en total será igual a la suma de todos ellos para cada reacción:

$$\Delta H_{R,TOTAL} = \sum \Delta H_{Rj} = \sum (\Delta H_{1j} + \Delta H_{Rj}^0 + \Delta H_{2j})$$

A continuación se presenta una tabla con los calores obtenidos en cada una de las reacciones, partiendo de la cantidad de biomasa ya fijada (944,16 kg):

Tabla 4.3.4.15. Balance de energía al reactor de gasificación.

	ΔH_{1j} (kJ)	ΔH_{Rj}^0 (kJ)	ΔH_{2j} (kJ)
ΔH_{11}	-695,70	ΔH_{R1}^0 2,09·10 ⁶	ΔH_{21} 626,50
ΔH_{12}	-603,62	ΔH_{R2}^0 1,64·10 ⁶	ΔH_{22} 627,46
ΔH_{13}	-1520,91	ΔH_{R3}^0 -1,10·10 ⁶	ΔH_{23} -438,19
ΔH_{14}	-179,83	ΔH_{R4}^0 4,72·10 ⁵	ΔH_{24} 227,06
TOTAL	-3000,06	3,11·10⁶	1042,82

El calor que se desprende en total es la suma de los tres totales anteriores:

$$\Delta H_{R,TOTAL} = 3,10 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

En MJ:

$$\Delta H_{R,TOTAL} = 3104,77 \text{ MJ}$$

Al ser un calor positivo, se trata de un calor que debe aportarse para que se produzcan las reacciones de gasificación.

La duración de la etapa de gasificación será de 6,5 h, por lo que el flujo de calor que deberá aportarse será igual a:

$$\dot{q} = 0,13 \text{ MJ/s}$$

4.4 Equipos

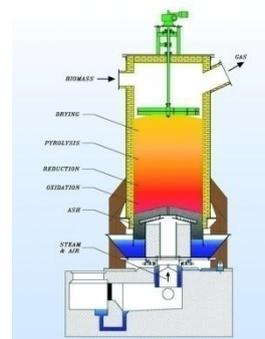
4.4.1 Lista de equipos

LISTA DE EQUIPOS				
Quantity	Identification	Description	Procedence	Remarks
1	H-101	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for initial Biomass
1	H-102	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for initial Catalyst
1	Z-101	Ball Mill	SHANGHAI LIPU INDUSTRIA PESADA S.L.	Ball Mill for Biomass and Catalyst
1	H-103	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Milled Biomass
1	H-104	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Milled Catalyst
1	F-101	Screen	ALLGAIER	Vibrating Screen for Biomass
1	C-101	Reactor	ABB-SPAIN	Reactor for the Reduction of Catalyst
1	H-105	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Screened Biomass
1	T-101	Dryer	ZHENGZHOU BANGKE MACHINERY MANUFACTURING Co., Ltd.	Biomass Dryer
1	H-106	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Reduced Catalyst
1	H-107	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Dry Biomass
1	W-101	Heat exchanger	ABB-SPAIN	N ₂ heater with pyrolysis gases
1	W-102	Heat exchanger	ABB-SPAIN	N ₂ heater with flue gases
1	W-103	Heat exchanger	ABB-SPAIN	H ₂ O heater with gasification gases
1	W-104	Heat exchanger	ABB-SPAIN	H ₂ O heater with flue gases
1	D-101	Combustor	-	Combustion of natural gas for heating N ₂ and H ₂ O
1	C-100	Reactor	ABB-SPAIN	Pyrolysis and Gasification Reactor
1	H-108	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Pyrolysis Char
1	W-105	Cooler	ABB-SPAIN	Cooler for Pyrolysis and Gasification Gases
1	F-102	Cyclone	AFW	Separation of solid particles from Gases after the Reactor
1	H-109	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Gasification Char
1	H-110	Conveyor Belt	ROSAL	Conveyor Belt for Solids from Cyclone
1	F-103	Gas separator	-	Gas separator for syngas purification

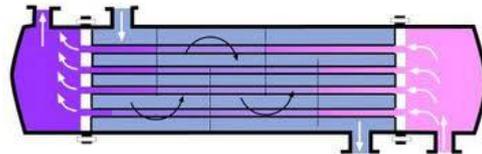
4.4.2 Hojas de especificaciones

REACTOR DATA SHEET				Equipment No. (Tag)	C-100
				Sheet No.	1
REV.	0	JOB No.	1		
DATE	July 2014	UNIT	PYROLYSIS AND GASIFICATION REACTOR		
BY	Nuria Sánchez Bastardo	CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS		
APPROV.	Esther Alonso Sánchez	LOCATION	VALLADOLID		
1	ITEM No.	C-100	QUANTITY	1	
2	SERVICE	PYROLYSIS AND GASIFICATION OF BIOMASS			
3	OPERATING CASE	STARTING			
4	TYPE OF OPERATION	Batch			
5	Nº OF PYROLYSIS STAGES PER OPERATION	3			
6	Nº OF GASIFICATION STAGES PER OPERATION	1			
7	MANUFACTURER	ABB-SPAIN			
8	TYPE	CATALYTIC REACTOR			
9	PYROLYSIS STAGE				
10	INLET STREAM				
11	FLUID	Nitrogen			
12	MOLE FLOW	32,13 kmol·h ⁻¹			
13	MASS FLOW	0,25 kg·s ⁻¹			
14	VAPOR FRACTION	1			
15	TEMPERATURE	750 °C			
16	PRESSURE	1 bar			
17	DENSITY	3,29·10 ⁻¹ kg·m ⁻³			
18	VISCOSITY	4,22·10 ⁻⁵ kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹			
19	OUTLET STREAM				
20	FLUID	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
21	COMPONENT MOLE FLOW (kmol·operation ⁻¹)	1,93	5,40	7,72	0,77
22	TOTAL MOLES OF GAS PER OPERATION	15,82 kmol			
23	TOTAL MASS OF GAS PER OPERATION	264,21 kg			
24	VAPOR FRACTION	1			
25	TEMPERATURE	750 °C			
26	PRESSURE	0,99			
27	BED				
28	BIOMASS				
29	TYPE OF BIOMASS	Pine sawdust			
30	INITIAL WEIGHT OF BIOMASS PER OPERATION	944,16 kg			
31	INITIAL WEIGHT OF BIOMASS PER PYROLYSIS STAGE	314,72 kg			
32	ELEMENTAL ANALYSIS OF BIOMASS	C: 42,74%	H: 6,11%	O: 34,88%	Others: 16,27
33	COMPONENT ANALYSIS OF BIOMASS	Cellulose: 56,85%	Hemicellulose: 15,16%	Lignin: 12,70	
34	BIOMASS DENSITY	200 kg·m ⁻³			
35	PARTICLE DIAMETER OF BIOMASS	3·10 ⁻⁴ m			
36	VOLUME OCCUPIED BY BIOMASS PER PYROLYSIS STAGE	1,91 m ³			
37	COMPOSITION OF THE CHAR FORMED AFTER PYROLYSIS	C: 306,19 kg	H: 39,02 kg	O: 181,13 kg	
38	TOTAL CHAR FORMED AFTER PYROLYSIS OPERATIONS	526,34 kg			
39	MINIMUM FLUIDISATION SPEED	3,39·10 ⁻³ m·s ⁻¹			
40	CATALYST				
41	CATALYST WEIGHT PER OPERATION	188,83 kg			
42	CATALYST WEIGHT PER PYROLYSIS STAGE	62,94 kg			
43	CATALYST DENSITY	1800 kg·m ⁻³			
44	PARTICLE DIAMETER OF CATALYST	7·10 ⁻⁴ m			
45	VOLUME OCCUPIED BY CATALYST PER PYROLYSIS STAGE	5,83·10 ⁻² m ³			
46	MINIMUM FLUIDISATION SPEED	1,21·10 ⁻¹ m·s ⁻¹			
47	BED CHARACTERISTICS				
48	POROSITY	0,4			
49	BED DIAMETER	1 m			
50	BED SECTION	7,85·10 ⁻¹ m ²			
51	VOLUME OCCUPIED BY BIOMASS + CATALYST	1,97 m ³			
52	BED LENGTH	2,50 m			
53	PRESSURE DROP PER PYROLYSIS STAGE	6,47·10 ⁻³ bar			
54	DURATION OF EACH PYROLYSIS STAGE	7,85 min			
55	TOTAL DURATION OF PYROLYSIS	23,55 min			

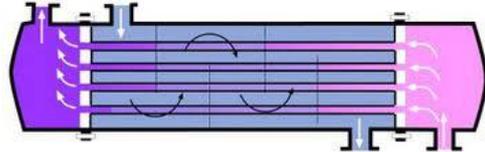
REACTOR DATA SHEET		Equipment No. (Tag)	C-100		
		Sheet No.	2		
56	GASIFICATION STAGE				
57	INLET STREAM				
58	FLUID	Water			
59	MOLE FLOW	$1,18 \cdot 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$			
60	MASS FLOW	$2,13 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$			
61	VAPOR FRACTION	1			
62	TEMPERATURE	850 °C			
63	PRESSURE	1 bar			
64	DENSITY	$1,93 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$			
65	VISCOSITY	$4,23 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
66	OUTLET STREAM				
67	FLUID	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
68	COMPONENT MOLE FLOW (kmol·operation ⁻¹)	13,50	11,58	46,31	0,07
69	TOTAL MOLES OF GAS PER OPERATION	71,46 kmol			
70	TOTAL MASS OF GAS PER OPERATION	1012,99 kg			
71	VAPOR FRACTION	1			
72	TEMPERATURE	850 °C			
73	PRESSURE	0,87 bar			
74	BED				
75	CHAR FROM PYROLYSIS STAGE				
76	INITIAL WEIGHT OF CHAR PER OPERATION	526,34 kg			
77	ELEMENTAL ANALYSIS OF INITIAL CHAR	C: 306,19 kg	H: 39,02 kg	O: 181,13 kg	
78	CHAR DENSITY	$1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$			
79	PARTICLE DIAMETER OF INITIAL CHAR	$1,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}$			
80	VOLUME OCCUPIED BY CHAR PER OPERATION	$1,80 \text{ m}^3$			
81	FREEFALL SPEED	$3,80 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$			
82	MINIMUM FLUIDISATION SPEED	$1,84 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$			
83	CATALYST				
84	CATALYST WEIGHT PER OPERATION	188,83 kg			
85	CATALYST DENSITY	$1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$			
86	PARTICLE DIAMETER OF CATALYST	$7 \cdot 10^{-4} \text{ m}$			
87	VOLUME OCCUPIED BY CATALYST PER OPERATION	$1,59 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$			
88	FREEFALL SPEED	$5,48 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$			
89	MINIMUM FLUIDISATION SPEED	$1,20 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$			
90	BED CHARACTERISTICS				
91	CHAR POROSITY	0,81			
92	CATALYST POROSITY	0,34			
93	BED DIAMETER	1 m			
94	BED SECTION	$7,85 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$			
95	VOLUME OCCUPIED BY CHAR + CATALYST	$1,96 \text{ m}^3$			
96	BED LENGTH	2,50 m			
97	PRESSURE DROP PER GASIFICATION OPERATION	$1,34 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$			
98	TOTAL DURATION OF GASIFICATION	6,5 h			
99	GASIFICATION REACTIONS				
100	Reaction No.	Reaction			
101	1	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$			
102	2	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$			
103	3	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$			
104	4	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$			
105	MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION				
106	INSIDE DIAMETER	1 m			
107	INSIDE SECTION	$7,85 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$			
108	OUTSIDE DIAMETER	1,18 m			
109	OUTSIDE SECTION	$1,09 \text{ m}^2$			
110	WALL THICKNESS	9,53 mm			
111	LENGTH	3,0 m			



HEAT EXCHANGER DATA SHEET						Equipment No. (Tag)	W-101
						Sheet No.	1
REV.	0					JOB No.	1
DATE	July 2014					UNIT	PYROLYSIS REACTOR
BY	Nuria Sánchez Bastardo					CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS
APPROV.	Esther Alonso Sánchez					LOCATION	VALLADOLID
1	ITEM No.	W-101	QUANTITY	1	SPARES	0	
2	SERVICE	FIRST HEATER OF N ₂					
3	OPERATING CASE	STARTING					
4	MANUFACTURER	ABB-SPAIN					
5	TYPE	SHELL AND TUBE HEAT EXCHANGER					
6	FLUIDS						
7		SHELL SIDE		TUBE SIDE			
8	FLUID CIRCULATING	N ₂	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
9	COMPONENT MOLE FLOW (kmol·h ⁻¹)	32,21	32,21	4,92	13,76	19,66	1,97
10	MOLE FLOW (kmol·h ⁻¹)	32,21	72,52				
11	MASS FLOW (kg·s ⁻¹)	0,25	0,44				
12	VAPOR FRACTION	1	1				
13	INLET TEMPERATURE (°C)	25	750				
14	OUTLET TEMPERATURE (°C)	700	273				
15	PRESSURE (bar)	1	1				
16	FLUIDS PROPERTIES						
17		SHELL SIDE		TUBE SIDE			
18	COMPONENT	N ₂	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
19	MOLECULAR WEIGHT (g·mol ⁻¹)	28,01	28,01	44,01	28,01	2,02	16,04
20	MEAN TEMPERATURE (°C)	362,5	511,5				
21	MEAN DENSITY (kg·m ⁻³)	5,30·10 ⁻¹	4,29·10 ⁻¹	6,75·10 ⁻¹	4,81·10 ⁻¹	3,09·10 ⁻²	2,07·10 ⁻¹
22	MEAN VISCOSITY (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	3,08·10 ⁻⁵	3,54·10 ⁻⁵	3,46·10 ⁻⁵	3,20·10 ⁻⁵	1,75·10 ⁻⁵	2,65·10 ⁻⁵
23	MEAN THERMAL CONDUCTIVITY (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	4,68·10 ⁻²	5,47·10 ⁻²	5,56·10 ⁻²	5,14·10 ⁻²	3,78·10 ⁻¹	1,63·10 ⁻¹
24	MEAN SPECIFIC HEAT (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1083,00	1118,57	1163,18	1113,13	14693,03	4348,42
25	DESIGN						
26	HEAT EXCHANGED (kW)	183,23					
27	LOG MEAN TEMPERATURE DIFFERENCE (°C)	123,64					
28	MEAN TEMPERATURE DIFFERENCE (°C)	111,28					
29	FACTOR F	0,9					
30	AREA (m ²)	91,48					
31	SHELL - SIDE COEFFICIENT (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	96					
32	TUBE - SIDE COEFFICIENT (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	49					
33	GLOBAL COEFFICIENT (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	28					
34	MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION						
35	SHELL						
36	BUNDLE DIAMETER (m)	5,42·10 ⁻¹					
37	SHELL DIAMETER (m)	6,32·10 ⁻¹					
38	BAFFLE SPACING (m)	1,26·10 ⁻¹					
39	TUBE PITCH (m)	2,5·10 ⁻²					
40	SHELL PASSES	1					
41	CROSS FLOW AREA (m)	1,60·10 ⁻²					
42	MASS VELOCITY (kg·s ⁻¹ ·m ²)	15,70					
43	LINEAR VELOCITY (m·s ⁻¹)	29,63					
44	EQUIVALENT DIAMETER (m)	2·10 ⁻²					
45	MATERIAL	Stainless steel					
46	PRESSURE DROP (bar)	6,92·10 ⁻⁵					
47	TUBE						
48	OUTSIDE DIAMETER (m)	2·10 ⁻²					
49	INSIDE DIAMETER (m)	1,68·10 ⁻²					
50	WALL THICKNESS (m)	1,6·10 ⁻³					
51	LENGHT (m)	4,88					
52	NUMBER OF TUBES	299					
53	VELOCITY (m·s ⁻¹)	28,64					
54	TUBE ARRANGEMENT	Square pitch					
55	TUBE PASSES	2					
56	MATERIAL	Stainless steel					
57	PRESSURE DROP (bar)	4,46·10 ⁻²					



HEAT EXCHANGER DATA SHEET				Equipment No. (Tag)	W-102	
				Sheet No.	1	
REV.	0			JOB No.	1	
DATE	July 2014			UNIT	PYROLYSIS REACTOR	
BY	Nuria Sánchez Bastardo			CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS	
APPROV.	Esther Alonso Sánchez			LOCATION	VALLADOLID	
1	ITEM No.	W-102	QUANTITY	1	SPARES	0
2	SERVICE				SECOND HEATER OF N ₂	
3	OPERATING CASE				STARTING	
4	MANUFACTURER				ABB-SPAIN	
5	TYPE				SHELL AND TUBE HEAT EXCHANGER	
6	FLUIDS					
7		SHELL SIDE		TUBE SIDE		
8	FLUID CIRCULATING	N ₂		CO ₂	H ₂ O	
9	COMPONENT MOLE FLOW (kmol·h ⁻¹)	32,21		1,33	2,66	
10	MOLE FLOW (kmol·h ⁻¹)	32,21		3,98		
11	MASS FLOW (kg·s ⁻¹)	0,25		1,62·10 ⁻²	1,33·10 ⁻²	
12	VAPOR FRACTION	1		1		
13	INLET TEMPERATURE (°C)	700		1000		
14	OUTLET TEMPERATURE (°C)	750		720		
15	PRESSURE (bar)	1		1		
16	FLUIDS PROPERTIES					
17		SHELL SIDE		TUBE SIDE		
18	COMPONENT	N ₂		CO ₂	H ₂ O	
19	MOLECULAR WEIGHT (g·mol ⁻¹)	28,01		44,01	18,02	
20	MEAN TEMPERATURE (°C)	725		860		
21	MEAN DENSITY (kg·m ⁻³)	3,37·10 ⁻¹		4,67·10 ⁻¹	1,91·10 ⁻¹	
22	MEAN VISCOSITY (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	4,15·10 ⁻⁵		4,50·10 ⁻⁵	4,27·10 ⁻⁵	
23	MEAN THERMAL CONDUCTIVITY (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	6,53·10 ⁻²		7,91·10 ⁻²	1,14·10 ⁻¹	
24	MEAN SPECIFIC HEAT (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1167,01		1266,64	2384,97	
25	DESIGN					
26	HEAT EXCHANGED (kW)	14,63				
27	LOG MEAN TEMPERATURE DIFFERENCE (°C)	91,06				
28	MEAN TEMPERATURE DIFFERENCE (°C)	77,40				
29	FACTOR F	0,85				
30	AREA (m ²)	15,75				
31	SHELL - SIDE COEFFICIENT (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	78				
32	TUBE - SIDE COEFFICIENT (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	16				
33	GLOBAL COEFFICIENT (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	12				
34	MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION					
35	SHELL					
36	BUNDLE DIAMETER (m)	4,18·10 ⁻¹				
37	SHELL DIAMETER (m)	5,08·10 ⁻¹				
38	BAFFLE SPACING (m)	1,02·10 ⁻¹				
39	TUBE PITCH (m)	3,75·10 ⁻²				
40	SHELL PASSES	2				
41	CROSS FLOW AREA (m)	1,03·10 ⁻²				
42	MASS VELOCITY (kg·s ⁻¹ ·m ²)	12,13				
43	LINEAR VELOCITY (m·s ⁻¹)	35,95				
44	EQUIVALENT DIAMETER (m)	3·10 ⁻²				
45	MATERIAL	Stainless steel				
46	PRESSURE DROP (bar)	2,61·10 ⁻¹				
47	TUBE					
48	OUTSIDE DIAMETER (m)	3·10 ⁻²				
49	INSIDE DIAMETER (m)	2,68·10 ⁻²				
50	WALL THICKNESS (m)	1,6·10 ⁻³				
51	LENGHT (m)	4,88				
52	NUMBER OF TUBES	35				
53	VELOCITY (m·s ⁻¹)	34,89				
54	TUBE ARRANGEMENT	Square pitch				
55	TUBE PASSES	8				
56	MATERIAL	Stainless steel				
57	PRESSURE DROP (bar)	4,31·10 ⁻¹				



CYCLONE DATA SHEET						Equipment No. (Tag)	F-102
						Sheet No.	1
REV.	0					JOB No.	1
DATE	July 2014					UNIT	PYROLYSIS AND GASIFICATION REACTOR
BY	Nuria Sánchez					CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS
APPROV.	Esther Alonso Sánchez					LOCATION	VALLADOLID
1	ITEM No.	F-102			QUANTITY	1	
2	SERVICE	REMOVAL OF SOLID PARTICLES FROM THE GAS STREAMS AT THE OUTLET OF PYROLYSIS AND GASIFICATION STAGES					
3	OPERATING CASE	STARTING					
4	TYPE OF OPERATION	Batch					
5	MANUFACTURER	AFW					
6	TYPE	HIGH EFFICIENCY CYCLONE					
7	FLUIDS						
8	INLET STREAM						
9	FROM PYROLYSIS						
10	FLUID	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	
11	COMPONENT MOLE FLOW (kmol·h ⁻¹)	32,13	1,97	4,92	13,76	19,66	
12	COMPONENT MASS FLOW (kg·h ⁻¹)	900	31,54	216,33	385,51	39,64	
13	TOTAL MOLE FLOW	72,43 kmol·h ⁻¹					
14	TOTAL MASS FLOW	1573,03 kg·h ⁻¹					
15	VAPOR FRACTION	1					
16	TEMPERATURE	25 °C					
17	PRESSURE	1 bar					
18	DENSITY	1,26 kg·m ⁻³					
19	VISCOSITY	2,09·10 ⁻⁵ kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹					
20	FROM GASIFICATION						
21	FLUID	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂		
22	COMPONENT MOLE FLOW (kmol·h ⁻¹)	1,09·10 ⁻²	2,08	1,78	7,13		
23	COMPONENT MASS FLOW (kg·h ⁻¹)	1,74·10 ⁻¹	91,41	49,89	14,36		
24	TOTAL MOLE FLOW	10,99 kmol·h ⁻¹					
25	TOTAL MASS FLOW	155,84 kg·h ⁻¹					
26	VAPOR FRACTION	1					
27	TEMPERATURE	25 °C					
28	PRESSURE	1 bar					
29	DENSITY	1,42 kg·m ⁻³					
30	VISCOSITY	1,78·10 ⁻⁵ kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹					
31	DESIGN						
32	GAS FLOW FROM PYROLYSIS (m ³ ·s ⁻¹)						0,50
33	GAS FLOW FROM GASIFICATION (m ³ ·s ⁻¹)						0,08
34	INLET VELOCITY FROM PYROLYSIS (m·s ⁻¹)						26,75
35	INLET VELOCITY FROM GASIFICATION (m·s ⁻¹)						24,50
36	CHAR PARTICLE SIZE (m)						1,40·10 ⁻⁴
37	CATALYST PARTICLE SIZE (m)						7·10 ⁻⁴
38	MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION						
39	TYPE OF CYCLONE	High efficiency, <i>Stairmand</i>					
40	INLET AREA (m ²)	0,019					
41	CYCLONE DIAMETER (m)	0,43					
42	INLET HEIGHT (m)	0,22					
43	INLET WIDTH (m)	0,09					
44	OUTLET HEIGHT (m)	0,22					
45	OUTLET DIAMETER (m)	0,22					
46	CYLINDRICAL PART HEIGHT (m)	0,65					
47	TOTAL HEIGHT (m)	1,73					
48	CONICAL PART HEIGHT (m)	1,08					
49	OUTLET DIAMETER FOR PARTICLES (m)	0,16					
50	Nº OF PARALLEL CYCLONES	1					
51	EQUIVALENT VELOCITY (m·s ⁻¹)	0,65					
52	SALTATION VELOCITY (m·s ⁻¹)	15,25					
53	VELOCITY RATIO (v _i /v _s)	1,75					
54	CYCLONE VOLUME EVALUATED OVER OUTPUT (m·s ⁻¹)	0,01					
55	NATURAL LENGTH (m)	1,07					
56	LINEAR FACTOR DIMENSIONS (m)	0,27					
57	CYCLONE VOLUME EVALUATED OVER NATURAL LENGTH (m ³)	0,09					
58	DIMENSIONAL FACTOR OF VOLUMETRIC PROPORTIONS (m ³)	0,69					

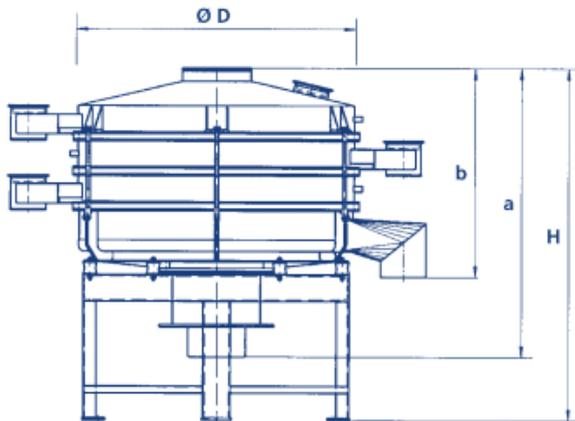
CYCLONE DATA SHEET		Equipment No. (Tag)	F-102
		Sheet No.	2
59	INLET HEIGHT/DIAMETER RATIO	0,50	
60	INLET BASE/DIAMETER RATIO	0,20	
61	CONFIGURATION FACTOR	551,22	
62	VORTEX EXPONENT	0,59	
63	RELAXION TIME (s)	Char: $7,85 \cdot 10^{-2}$	Catalyst: 2,35
64	FRACTIONAL EFFICIENCY	Char: 0,99	Catalyst: 1
65	TOTAL EFFICIENCY	0,99	
66	NUMBER OF HEAD SPEED	6,4	
67	DROP PRESSURE (Pa)	2876,36	

BALL MILL DATA SHEET		Equipment No. (Tag)	Z-101	
		Sheet No.	1	
REV.	0	JOB No.	1	
DATE	July 2014	UNIT	BALL MILL	
BY	Nuria Sánchez Bastardo	CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS	
APPROV.	Esther Alonso Sánchez	LOCATION	VALLADOLID	
1	ITEM No.	Z-101	QUANTITY	1
2	SERVICE	GRINDING PINE SAWDUST AND CATALYST PARTICLES		
3	OPERATING CASE	STARTING		
4	TYPE OF OPERATION	Batch		
5	MANUFACTURER	SHANGHAI LIPU INDUSTRIA PESADA S.L.		
6	TYPE	BALL MILL		
BIOMASS PARTICLES				
8	TYPE OF BIOMASS	Pine sawdust		
9	DENSITY	200 kg·m ⁻³		
10	FINAL REQUIRED PARTICLE SIZE	0,3 mm		
11	MASS OF BIOMASS PER OPERATION	944,16 kg		
CATALYST PARTICLES				
13	TYPE OF CATALYST	Z402 (Ni/MgO·Al ₂ O ₃) + Z405 (Ni/CaO·Al ₂ O ₃)		
14	DENSITY	1800 kg·m ⁻³		
15	FINAL REQUIRED PARTICLE SIZE	0,7 mm		
16	MASS OF CATALYST PER OPERATION	188,83 kg		
MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION				
18	MODEL	1500x3000-SHANGHAI LIPU INDUSTRIA PESADA S.L.		
19	FINAL PARTICLE SIZE	0,047 - 0,4 mm		
20	MAXIMUM WEIGHT OF THE BALLS	9 t		
21	ROTARY SPEED	29 rpm		
22	POWER	75 kW		
23	CAPACITY	2,6 - 8,2 t		
24	TOTAL WEIGHT	14,12 t		



LPU Shanghai Lipu Industria Pesada S.L.

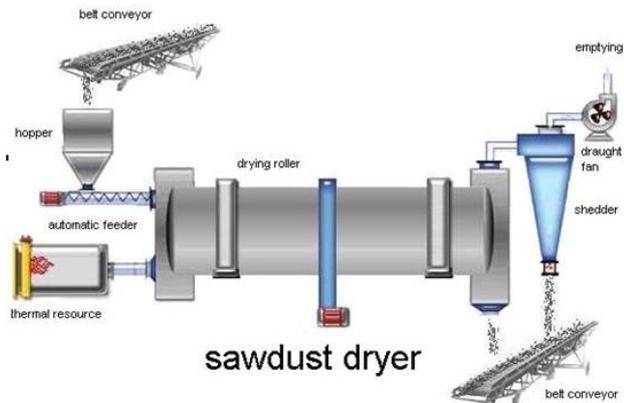
BIOMASS SCREEN DATA SHEET		Equipment No. (Tag)	F-101
		Sheet No.	1
REV.	0	JOB No.	1
DATE	July 2014	UNIT	BIOMASS SCREEN
BY	Nuria Sánchez Bastardo	CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS
APPROV.	Esther Alonso Sánchez	LOCATION	VALLADOLID
1	ITEM No.	F-101	QUANTITY
2	SERVICE	SCREENING PINE SAWDUST PARTICLES	
3	OPERATING CASE	STARTING	
4	TYPE OF OPERATION	Batch	
5	MANUFACTURER	ALLGAIER	
6	TYPE	VIBRATING SCREEN	
BIOMASS PARTICLES			
8	TYPE OF BIOMASS	Pine sawdust	
9	DENSITY	200 kg·m ⁻³	
10	MASS OF BIOMASS PER OPERATION	944,16 kg	
MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION			
12	TYPE	VIBRATING	
13	MODEL	VST 950 - ALLGAIER	
14	OUTSIDE DIAMETER	1000 mm	
15	SCREENING AREA PER FLOOR	0,7 m ²	
16	POWER	1,1 kW	
17	Nº OF FLOORS	3	
18	WEIGHT	360 kg	
19	DIMENSIONS	H = 1295 mm	
20		a = 1017 mm	
21		b = 603	
22	SCREENS CLEANING	BY BALLS AND BY ULTRASONIC	



ALLGAIER
PROCESS TECHNOLOGY



BIOMASS DRYER DATA SHEET		Equipment No. (Tag)	T-101
		Sheet No.	1
REV.	0	JOB No.	1
DATE	July 2014	UNIT	BIOMASS DRYER
BY	Nuria Sánchez Bastardo	CLIENT	PLANT FOR THE PRODUCTION OF SYNGAS
APPROV.	Esther Alonso Sánchez	LOCATION	VALLADOLID
1	ITEM No.	T-101	QUANTITY
2	SERVICE	DRYING PINE SAWDUST BIOMASS	
3	OPERATING CASE	STARTING	
4	TYPE OF OPERATION	Batch	
5	MANUFACTURER	ZHENGZHOU BANGKE MACHINERY MANUFACTURING Co., Ltd.	
6	TYPE	WOOD SAWDUST DRYER	
BIOMASS PARTICLES			
8	TYPE OF BIOMASS	Pine sawdust	
9	DENSITY	200 kg·m ⁻³	
10	PARTICLE SIZE	0,3 mm	
11	MASS OF BIOMASS PER OPERATION	944,16 kg	
CATALYST PARTICLES			
13	TYPE OF CATALYST	Z402 (Ni/MgO·Al ₂ O ₃) + Z405 (Ni/CaO·Al ₂ O ₃)	
14	DENSITY	1800 kg·m ⁻³	
15	PARTICLE SIZE	0,7 mm	
16	MASS OF CATALYST PER OPERATION	188,83 kg	
MECHANICAL DIMENSIONS AND CONSTRUCTION			
18	MODEL	0,6x8 m - ZHENGZHOU BANGKE MACHINERY MANUFACTURING Co., Ltd.	
19	CAPACITY	1,5 - 2,8 t·h ⁻¹	
20	POWER	4 kW	
21	ROTOR SPEED	8 rpm	
22	REDUCER TYPE	JZQ 250-16	
23	WEIGHT	5,1 t	



 **Zhengzhou Bangke Machinery Manufacturing Co., Ltd.**

4.4.3 Diseño de equipos

1. REACTOR DE PIRÓLISIS Y DE GASIFICACIÓN

1.A) DIMENSIONADO DEL REACTOR CATALÍTICO DE LECHO FLUIDIZADO PARA LA ETAPA DE GASIFICACIÓN

Se ha de dimensionar un reactor catalítico de lecho fluidizado en el que va a tener lugar la gasificación del *char* obtenido tras la etapa de pirólisis de la biomasa inicial. De esta primera etapa, se obtiene una corriente gaseosa, formada fundamentalmente por CO, H₂, CH₄ y CO₂, y un residuo denominado *char*, formado por una fracción sólida y otra líquida. Con el fin de obtener una mayor cantidad de gas de síntesis enriquecido en H₂, el *char* de pirólisis se lleva a una etapa de gasificación, de la que se va a obtener una corriente gaseosa compuesta por CO, H₂, CH₄ y CO₂, y un residuo sólido que se denominará *char* de gasificación. El agente gasificador que se emplea es vapor de agua en las condiciones a las que trabaja el reactor, es decir, a una temperatura de 850°C y presión de 1 bar.

La gasificación del *char* que queda como residuo tras la pirólisis se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, al cual se introduce dicho *char* junto con las partículas del catalizador que se habían introducido inicialmente en la etapa de pirólisis.

A continuación se describen los pasos seguidos para el diseño de dicho reactor.

1º) Cálculo de la **velocidad mínima de fluidización en el reactor de gasificación (u_{mf})**.

La velocidad mínima de fluidización para el caso de un reactor de lecho fluidizado es la mínima velocidad que ha de tener el fluido que circula a través del mismo, en este caso, el vapor de agua. Puesto que el lecho está constituido por partículas de *char* y de catalizador, las cuales tienen distintos tamaños y densidades, es necesario calcular la velocidad mínima de fluidización para ambos casos, de forma que la velocidad mínima de fluidización vendrá marcada por la máxima de las dos, a fin de que ambos tipos de partículas sean fluidizados.

La velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) viene dada por la siguiente ecuación:

$$u_{mf} = 0,0055 \left(\frac{e_{mf}^3}{1 - e_{mf}} \right) \frac{d^2 (\rho_s - \rho) g}{\mu} \quad (4.4.3.1.A.1)$$

donde e_{mf} es la porosidad de las partículas correspondiente a la fluidización incipiente, d y ρ_s son el diámetro y la densidad de las partículas, respectivamente (biomasa o catalizador, según corresponda), ρ y μ son la densidad y viscosidad del fluido que circula a través del lecho (en este caso, el H₂O) en las condiciones de operación, respectivamente y g es la aceleración debida a la gravedad.

El valor de e_{mf} es función de la forma, de la distribución de tamaño y de las propiedades de superficie de las partículas. Tomando un valor típico de 0,4 para e_{mf} , la ecuación queda como:

$$(u_{mf})_{e_{mf}=0,4} = 0,00059 \frac{d^2 (\rho_s - \rho) g}{\mu} \quad (4.4.3.1.A.2)$$

El diámetro que tienen las partículas de char se puede calcular considerando que se trata de partículas esféricas. De esta manera, conocidos el diámetro de partícula de la biomasa inicial (0,3 mm) y su densidad (275 kg/m³), se puede hallar el número de partículas. Con el valor del número de partículas y de la densidad del char (1500 kg/m³), el cálculo del diámetro de las partículas de char es inmediato.

$$\begin{aligned} m_{biomasa} &= v_{biomasa} \cdot \rho_{biomasa} \Leftrightarrow m_{biomasa} \\ &= N^{\circ} \text{partículas biomasa} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{biomasa}^3 \cdot \rho_{biomasa} \end{aligned} \quad (4.4.3.1.A.3)$$

De esta primera expresión se obtiene el número de partículas de biomasa que se introduce en la etapa de pirólisis, el cual debe ser igual al número de partículas de char que quedan como residuo y que se llevan a gasificación:

$$N^{\circ} \text{partículas biomasa} = 2,43 \cdot 10^{11}$$

El diámetro de las partículas del char de pirólisis se puede calcular a través de la siguiente expresión, en la que se consideran las partículas esféricas:

$$m_{char \text{ pirólisis}} = N^{\circ} \text{partículas biomasa} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{char \text{ pirólisis}}^3 \cdot \rho_{char \text{ pirólisis}} \quad (4.4.3.1.A.4)$$

$$d_{char \text{ pirólisis}} = 0,14 \text{ mm}$$

A continuación se presentan los datos necesarios para el cálculo de la velocidad mínima de fluidización en el reactor de gasificación:

Tabla 4.4.3.1.A.1. Datos necesarios para calcular la velocidad mínima de fluidización en el reactor de gasificación.

Diámetro de las partículas de char de pirólisis	$d_{char \text{ pirólisis}} = 0,14 \text{ mm}$
Diámetro de las partículas de catalizador	$d_{catalizador} = 0,7 \text{ mm}$
Porosidad mínima de fluidización	$e_{mf} = 0,4$
Densidad de las partículas de char de pirólisis	$\rho_{char \text{ pirólisis}} = 1500 \text{ kg/m}^3$
Densidad de las partículas de catalizador	$\rho_{catalizador} = 1800 \text{ kg/m}^3$
Densidad del H ₂ O a T=850°C y P=1 bar	$\rho_{H_2O} = 1,93 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^3$
Viscosidad del H ₂ O a T=850°C y P=1 bar	$\mu_{H_2O} = 4,23 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$
Gravedad	$g = 9,8 \text{ m/s}^2$

Puesto que la ecuación (4.4.3.1.A.2) se basa en la ecuación de Carman-Kozeny, esta sólo es válida para condiciones de flujo laminar, y por tanto para valores pequeños del número de Reynolds en el lecho (aproximadamente para $Re < 2$).

Por ello, una vez calculada la velocidad mínima de fluidización con la ecuación (4.4.3.1.A.2) es necesario calcular el número de Reynolds del fluido en el lecho:

$$Re_{mf} = \frac{\rho \cdot d \cdot u_{mf}}{\mu} \quad (4.4.3.1.A.5)$$

Si el número de Re_{mf} es menor que 2, la velocidad mínima de fluidización se da por válida.

Cuando el régimen de flujo en el punto de mínima fluidización está fuera del rango para el que la ecuación de Carman-Kozeny es aplicable, es necesario calcular la velocidad mínima de fluidización según la ecuación de Ergun.

$$Ga = 150 \left(\frac{1 - e_{mf}}{e_{mf}^3} \right) Re_{mf} + \frac{1,75}{e_{mf}^3} Re_{mf}^2 \quad (4.4.3.1.A.6)$$

El primer término es importante para valores de $Re_{mf} < 20$, mientras que el segundo lo es para $Re_{mf} > 1000$.

A su vez, el número de Galileo (Ga) viene dado por:

$$Ga = \frac{d^3 \cdot \rho \cdot (\rho_s - \rho) \cdot g}{\mu^2} \quad (4.4.3.1.A.7)$$

La estrategia de cálculo es la siguiente:

- 1º. Cálculo del número de Galileo según (4.4.3.1.A.7).
- 2º. Cálculo de Re_{mf} considerando sólo el primer término de (4.4.3.1.A.6). Si el valor de Re_{mf} es menor que 20, se calcula u_{mf} según (4.4.3.1.A.5) y el cálculo del Re_{mf} se da por válido. Si el Re_{mf} es mayor que 20, se continúa con el siguiente paso.
- 3º. Cálculo de Re_{mf} considerando sólo el segundo término de (4.4.3.1.A.6). Si el valor de Re_{mf} es mayor que 1000, se calcula u_{mf} según (4.4.3.1.A.5). En caso contrario, es necesario calcular el Re_{mf} utilizando la expresión completa de (4.4.3.1.A.6) y a continuación, calcular u_{mf} .

En el caso particular del diseño de este reactor de gasificación, se ha calculado la velocidad mínima de fluidización considerando las partículas del *char* de pirólisis y de catalizador por separado, siendo los valores obtenidos los que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4.4.3.1.A.2. Cálculo de la velocidad mínima de fluidización en el reactor de gasificación.

Char de pirólisis		Catalizador	
Regimen laminar (Válido para $Re_{mf} < 2$)		Regimen laminar (Válido para $Re_{mf} < 2$)	
u_{mf} (m/s)	$1,84 \cdot 10^{-2}$	u_{mf} (m/s)	$1,20 \cdot 10^{-1}$
Re_{mf}	$2,52 \cdot 10^{-2} \Rightarrow$ VÁLIDO	Re_{mf}	$3,84 \cdot 10^{-1} \Rightarrow$ VÁLIDO
Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} < 20$)		Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} < 20$)	
Re_{mf}	-	Re_{mf}	-
Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} > 1000$)		Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} > 1000$)	
Re_{mf}	-	Re_{mf}	-
Regimen turbulento (Válido para $\forall Re_{mf}$)		Regimen turbulento (Válido para $\forall Re_{mf}$)	
Re_{mf}	-	Re_{mf}	-
u_{mf} (m/s)	-	u_{mf} (m/s)	-

Como ya se ha indicado anteriormente, la velocidad mínima de fluidización que se va a considerar va a ser la máxima de las dos calculadas para las partículas de *char* y el catalizador, para que ambos tipos de partículas fluidicen. En este caso particular, la velocidad mínima de fluidización mayor se corresponde con la calculada para las partículas de catalizador. Esto significa que la velocidad del vapor de agua a través del lecho ha de ser mayor que $1,20 \cdot 10^{-1}$ m/s para que todas las partículas sean fluidizadas.

2º) Cálculo de la **velocidad de arrastre en el reactor de gasificación (u_o)**.

La velocidad de arrastre de las partículas de un lecho es la velocidad de caída libre de las mismas. En un reactor de lecho fluidizado esta velocidad es la velocidad máxima que debe tener el fluido a través del lecho para evitar que las partículas sean arrastradas. Se ha de calcular la velocidad de arrastre para las partículas de *char* y para las del catalizador, de forma que la máxima velocidad que deba tener el fluido en el lecho vendrá dada por la mínima de las dos calculadas, para evitar que ninguna de las partículas sean arrastradas.

Al igual que para la velocidad mínima de fluidización, para el cálculo de la velocidad de arrastre existen distintas expresiones según el régimen de flujo que exista a través del lecho. Los datos necesarios para el cálculo de la velocidad de arrastre son los mismos que figuran en la Tabla 4.4.3.1.A.1.

Así, para valores del número de Reynolds entre 10^{-4} y 0,2, la velocidad de arrastre (u_o) viene dada por la ley de Stokes (4.4.3.A.8):

$$u_o = \frac{d^2 \cdot g}{18\mu} \cdot (\rho_s - \rho) \quad (4.4.3.1.A.8)$$

donde d y ρ_s son el diámetro de la partículas consideradas y su densidad respectivamente, ρ y μ , son la densidad y viscosidad del fluido en las condiciones de operación y g , es la aceleración debida a la gravedad.

Cuando el número de Reynolds es mayor que 500-1000 pero menor que 10^5 , se emplea la ley de Newton (4.4.3.1.A.4):

$$u_o^2 = 3 \cdot d \cdot g \cdot \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho} \quad (4.4.3.1.A.9)$$

Para el caso de que el número de Reynolds no se encuentre en ninguno de los intervalos mencionados anteriormente, la velocidad de arrastre se puede calcular mediante el número de Galileo:

$$Ga = 18 \cdot Re_0 \quad Ga < 3,6 \quad (4.4.3.1.A.10)$$

$$Ga = 18 \cdot Re_0 + 2,7 \cdot Re_0^{1,687} \quad 3,6 < Ga < 10^5 \quad (4.4.3.1.A.11)$$

$$Ga = \frac{1}{3} \cdot Re_0^2 \quad Ga > 10^5 \quad (4.4.3.1.A.12)$$

El número de Re_0 viene dado por la expresión (4.4.3.1.A.13):

$$Re_0 = \frac{\rho \cdot d \cdot u_0}{\mu} \quad (4.4.3.1.A.13)$$

Tabla 4.4.3.1.A.3. Cálculo de la velocidad de arrastre en el reactor de gasificación.

Char de pirólisis		Catalizador	
Regimen laminar (Válido para $10^{-4} < Re_0 < 0,2$)		Regimen laminar (Válido para $10^{-4} < Re_0 < 0,2$)	
u_0 (m/s)	$3,80 \cdot 10^{-1}$	u_0 (m/s)	11,34
Re_0	0,20 \Rightarrow VÁLIDO	Re_0	36,20 \Rightarrow NO VÁLIDO
Regimen turbulento (Válido para $500 < Re_0 < 10^5$)		Regimen turbulento (Válido para $500 < Re_0 < 10^5$)	
u_0 (m/s)	-	u_0 (m/s)	13,86
Re_0	-	Re_0	44,21 \Rightarrow NO VÁLIDO
Válido para $Ga_0 < 3,6$		Válido para $Ga_0 < 3,6$	
Ga_0	-	Ga_0	651,53 \Rightarrow NO VÁLIDO
Re_0	-	Re_0	-
u_0 (m/s)	-	u_0 (m/s)	-
Válido para $3,6 < Ga_0 < 10^5$		Válido para $3,6 < Ga_0 < 10^5$	
Ga_0	-	Ga_0	651,53 \Rightarrow VÁLIDO
Re_0	-	Re_0	17,48
u_0 (m/s)	-	u_0 (m/s)	5,48
Válido para $Ga_0 > 10^5$		Válido para $Ga_0 > 10^5$	
Ga_0	-	Ga_0	-
Re_0	-	Re_0	-
u_0 (m/s)	-	u_0 (m/s)	-

De la tabla anterior se deduce que la velocidad máxima que puede tener el vapor de agua en su paso a través del lecho es de $3,80 \cdot 10^{-1}$ m/s, siendo esta la menor de las dos calculadas.

3º) Cálculo de las dimensiones mínimas del reactor de gasificación: **sección (s_{\min}) y diámetro (d_{\min}).**

La sección mínima del reactor y, por tanto, su diámetro mínimo vienen determinados por la velocidad de arrastre de las partículas de *char*, puesto que se trata de la velocidad máxima que puede tener el vapor de agua en el reactor de gasificación.

La sección mínima del gasificador se calcula con (4.4.3.1.A.14):

$$u_o = \frac{\dot{V}_{\text{vapor de agua}}}{s_{\min}} \quad (4.4.3.1.A.14)$$

donde $\dot{V}_{\text{vapor de agua}}$, es el caudal de vapor de agua que se introduce como agente gasificante en el reactor.

El diámetro mínimo se puede hallar mediante (4.4.3.1.A.15):

$$d_{\min} = \sqrt{\frac{4 \cdot s_{\min}}{\pi}} \quad (4.4.3.1.A.15)$$

Tabla 4.4.3.1.A.4. Dimensiones mínimas del reactor de gasificación.

DIMENSIONES MÍNIMAS DEL REACTOR DE GASIFICACIÓN	
u_o (m/s)	$3,80 \cdot 10^{-1}$
Re_o	0,20
s_{\min} (m ²)	0,29
d_{\min} (m)	0,61

4º) Cálculo de las dimensiones máximas del reactor de gasificación: **sección (s_{\max}) y diámetro (d_{\max}).**

Las dimensiones máximas del reactor vienen determinadas por la velocidad mínima de fluidización de las partículas de catalizador del lecho, puesto que la velocidad mínima de fluidización es mayor para el caso de las partículas del catalizador que para las de *char*, y por tanto, esta es la que limita las dimensiones máximas del reactor.

La sección máxima del gasificador se calcula con (4.4.3.1.A.16):

$$u_{mf} = \frac{\dot{V}_{\text{vapor de agua}}}{S_{m\acute{a}x}} \quad (4.4.3.1.A.16)$$

El diámetro máximo vendrá dado por (4.4.3.1.A.17):

$$d_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{4 \cdot S_{m\acute{a}x}}{\pi}} \quad (4.4.3.1.A.17)$$

Tabla 4.4.3.1.A.5. Dimensiones máximas del reactor de gasificación.

DIMENSIONES MÁXIMAS DEL REACTOR DE GASIFICACIÓN	
u_{mf} (m/s)	$1,20 \cdot 10^{-1}$
Re_{mf}	$3,84 \cdot 10^{-1}$
$S_{m\acute{a}x}$ (m ²)	0,92
$d_{m\acute{a}x}$ (m)	1,08

1.B) DIMENSIONADO DEL REACTOR CATALÍTICO DE LECHO FIJO PARA LA ETAPA DE PIRÓLISIS

Se ha de dimensionar un reactor catalítico de lecho fijo donde tendrá lugar la etapa de pirólisis lenta. El lecho fijo va a estar constituido por las partículas de biomasa inicial (serrín de pino) y por las partículas del catalizador utilizado. El catalizador está formado por una mezcla de dos catalizadores de níquel, los denominados Z402 y Z405, con un contenido en masa de níquel del 12,6% y 10,1%, respectivamente [15]. El gas inerte que circula a través del lecho es nitrógeno, con un flujo de 0,25 kg/s. La pirólisis, como ya se ha descrito en el apartado de "*Estudio de alternativas*", consiste en la descomposición térmica de la biomasa en compuestos gaseosos mediante el aporte de calor en ausencia de oxígeno. De esta primera etapa se obtiene un gas de síntesis pobre en H₂, acompañado de otros productos de reacción como son CO₂ y CH₄. Según [15], la etapa de pirólisis es óptima cuando se opera a una temperatura de 750°C. Es decir, en estas condiciones se obtiene la máxima cantidad de gas de síntesis; por ello, esta será la temperatura elegida para el diseño del reactor pirolítico.

A continuación se describen los pasos necesarios para el dimensionado de este reactor.

1º) Cálculo de la **velocidad mínima de fluidización en el reactor de pirólisis (u_{mf})**.

La velocidad mínima de fluidización es la máxima velocidad que debe tener el fluido que atraviesa el lecho fijo de partículas con el fin de evitar que estas sean fluidizadas. Puesto que el lecho está constituido por partículas de biomasa y de catalizador, las cuales tienen distintos tamaños y densidades, es necesario calcular la velocidad mínima de fluidización para ambos casos, de forma que la velocidad mínima de fluidización vendrá marcada por la mínima de las dos, a fin de evitar que ninguna partícula sea fluidizada por el gas, puesto que se trata de un lecho fijo.

Los datos necesarios para calcular la velocidad mínima de fluidización en el reactor de pirólisis son:

Tabla 4.4.3.1.B.1. Datos necesarios para calcular la velocidad mínima de fluidización en el reactor de pirólisis.

Diámetro de las partículas de serrín de pino	$d_{biomasa} = 0,3 \text{ mm}$
Diámetro de las partículas de catalizador	$d_{catalizador} = 0,7 \text{ mm}$
Porosidad mínima de fluidización	$e_{mf} = 0,4$
Densidad de las partículas de serrín de pino	$\rho_{biomasa} = 275 \text{ kg/m}^3$
Densidad de las partículas de catalizador	$\rho_{catalizador} = 1800 \text{ kg/m}^3$
Densidad del N ₂ a T=750°C y P=1 bar	$\rho_{N_2} = 3,29 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^3$
Viscosidad del N ₂ a T=750°C y P=1 bar	$\mu_{N_2} = 4,22 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$
Gravedad	$g = 9,8 \text{ m/s}^2$

El procedimiento para el cálculo de esta velocidad es exactamente el mismo que el descrito para el cálculo de la velocidad mínima de fluidización en el reactor de gasificación. La única diferencia reside en que, en el caso de un lecho fijo, la velocidad máxima del fluido vendrá marcada por la mínima de las dos velocidades mínimas de fluidización calculadas para las partículas de biomasa y de catalizador, con el fin de evitar que ninguna de las partículas sea fluidizada.

Tabla 4.4.3.1.B.2. Cálculo de la velocidad mínima de fluidización en el reactor de pirólisis.

Biomasa		Catalizador	
Regimen laminar (Válido para $Re_{mf} < 2$)		Regimen laminar (Válido para $Re_{mf} < 2$)	
u_{mf} (m/s)	$3,39 \cdot 10^{-3}$	u_{mf} (m/s)	$1,21 \cdot 10^{-1}$
Re_{mf}	$7,94 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$ VÁLIDO	Re_{mf}	$6,61 \cdot 10^{-1} \Rightarrow$ VÁLIDO
Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} < 20$)		Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} < 20$)	
Re_{mf}	-	Re_{mf}	-
Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} > 1000$)		Regimen turbulento (Válido para $Re_{mf} > 1000$)	
Re_{mf}	-	Re_{mf}	-
Regimen turbulento (Válido para $\forall Re_{mf}$)		Regimen turbulento (Válido para $\forall Re_{mf}$)	
Re_{mf}	-	Re_{mf}	-
u_{mf} (m/s)	-	u_{mf} (m/s)	-

Como ya se ha indicado anteriormente, la velocidad mínima de fluidización que se va a considerar va a ser la mínima de las dos calculadas para las partículas de biomasa y el

catalizador, para evitar que ninguno de los dos tipos de partículas fluidice. En este caso particular, la velocidad mínima de fluidización menor se corresponde con la calculada para las partículas de biomasa. Esto significa que la velocidad del N₂ a través del lecho ha de ser menor que 3,39·10⁻³ m/s. Esta velocidad asegura que el lecho de partículas sea un lecho fijo.

2º) Cálculo de las dimensiones mínimas del reactor de pirólisis: **sección (s_{mín}) y diámetro (d_{mín}).**

La velocidad mínima de fluidización correspondiente a las partículas de biomasa es la máxima velocidad que debe tener el N₂ en su paso a través del lecho y es la que va a marcar el diámetro mínimo del reactor de pirólisis.

La sección mínima del reactor se calcula como:

$$s_{mín} = \frac{\dot{V}_{fluido}}{u_{mf}} \quad (4.4.3.1.B.1)$$

donde \dot{V}_{fluido} es el caudal del fluido que circula a través del lecho (N₂) y cuyo valor, según la bibliografía [17], es de 0,25 kg/s.

El diámetro mínimo se calcula a partir de la sección mínima:

$$d_{mín} = \sqrt{\frac{4 \cdot s_{mín}}{\pi}} \quad (4.4.3.1.B.2)$$

De esta manera, las dimensiones mínimas del reactor de pirólisis son:

Tabla 4.4.3.1.B.3. Dimensiones mínimas del reactor de pirólisis.

DIMENSIONES MÍNIMAS DEL REACTOR DE PIRÓLISIS	
u _{mf} (m/s)	3,39·10 ⁻³
Re _{mf}	7,94·10 ⁻³
s _{mín} (m ²)	0,19
d _{mín} (m)	0,49

1.C) CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN, ASÍ COMO DE LA MASA DE BIOMASA Y GAS DE SÍNTESIS OBTENIDO EN CADA UNA DE LAS CARGAS

Teniendo en cuenta las dimensiones mínimas y máximas calculadas para los reactores de gasificación (Tablas 4.4.3.1.A.4 y 4.4.3.A.5) y de pirólisis (Tabla 4.4.3.1.B.3), se deduce que ambos procesos pueden tener lugar en el mismo reactor, variando únicamente el fluido al terminar la pirólisis y comenzar la gasificación. Las dimensiones elegidas para el reactor en el que tendrán lugar los dos procesos son:

Tabla 4.4.3.1.C.1. Dimensiones seleccionadas para el reactor de pirólisis y gasificación.

DIMENSIONES SELECCIONADAS PARA EL REACTOR	
Sección (m ²)	0,79
Diámetro (m)	1,0

1º) Cálculo de la **porosidad** de las partículas en el lecho fluidizado de gasificación.

La porosidad de las partículas en un lecho fluidizado viene dado por la ecuación de Richardson (4.4.3.1.C.1):

$$e^n = \frac{u_{fluido}}{u_0} \quad (4.4.3.1.C.1)$$

donde e es la porosidad de las partículas consideradas, n es un coeficiente que es función del número de Galileo, u_{fluido} es la velocidad del fluido a través del lecho y u_0 es la velocidad de límite de caída de las partículas que forman el lecho.

Puesto que el lecho fluidizado está formado por partículas de *char* y de catalizador, se calculará una porosidad para cada una de ellas.

Para calcular el coeficiente n , se ha de hallar el número de Galileo (4.4.3.1.A.7). Dependiendo del valor del Ga , se calcula el número de Reynolds (4.4.3.1.A.10,

4.4.3.1.A.11, 4.4.3.1.A.12). El valor de n se calcula utilizando una de las expresiones siguientes, según el rango en los que se encuentren en Ga y el Re_0 .

Tabla 4.4.3.1.C.2. Coeficiente n como función del Ga o Re_0 y de d/d_t .

Intervalo del Ga	Intervalo del Re_0	n como función del Ga , d/d_t *	n como función del Re_0 , d/d_t	Ecuación
0-3,6	0-0,2	$4,6 + 20 \cdot d/d_t$	$4,6 + 20 \cdot d/d_t$	4.4.3.1.C.2
3,6-21	0,2-1	$(4,8 + 20 \cdot d/d_t) \cdot Ga^{-0,03}$	$(4,4 + 18 \cdot d/d_t) \cdot Re_0^{-0,03}$	4.4.3.1.C.3
$21-2,4 \cdot 10^4$	1-200	$(5,5 + 23 \cdot d/d_t) \cdot Ga^{-0,075}$	$(4,4 + 18 \cdot d/d_t) \cdot Re_0^{-0,1}$	4.4.3.1.C.4
$2,4 \cdot 10^4-8,3 \cdot 10^4$	200-500	$5,5 \cdot Ga^{-0,075}$	$4,4 \cdot Re_0^{-0,1}$	4.4.3.1.C.5
$>8,3 \cdot 10^4$	>500	2,4	2,4	4.4.3.1.C.6

* d/d_t es el cociente entre el diámetro de partícula y el diámetro del reactor.

Tabla 4.4.3.1.C.3. Cálculo de la porosidad de las partículas en el lecho fluidizado.

	Char de pirólisis	Catalizador
Ga	4,37	651,53
Re_0	0,23	17,48
d/d_t	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
n	4,6	3,39
Sección (m^2)	0,79	0,79
Diámetro (m)	1,0	1,0
u_{fluido} (m/s)	$1,41 \cdot 10^{-1}$ (vapor de agua)	$1,41 \cdot 10^{-1}$ (vapor de agua)
u_0 (m/s)	$3,80 \cdot 10^{-1}$	5,48
Porosidad (e)	0,81	0,34

2º) Cálculo de la **longitud y volumen del lecho fluidizado de gasificación**, de las **masas de biomasa, char de pirólisis y catalizador**, así como de la **producción de gas de síntesis**.

La estrategia de cálculo para fijar la masa de *char* de pirólisis, la masa de catalizador y la masa de biomasa inicial se basa en suponer una altura coherente del lecho fluidizado de gasificación:

1º. Suposición de una altura coherente del lecho fluidizado ($L_{lecho\ fluidizado}$).

2º. Cálculo del volumen total del lecho fluidizado con (4.4.3.1.C.7) mediante la sección ya elegida y la altura supuesta:

$$L_{lecho\ fluidizado} = \frac{V_{lecho\ fluidizado}}{Sección} \quad (4.4.3.1.C.7)$$

3º Cálculo de la masa de *char*, de biomasa y de catalizador con la ecuación (4.4.3.1.C.8):

$$V_{lecho\ fluidizado} = V_{catalizador} + V_{char} \quad (4.4.3.1.C.8)$$

A su vez, esta expresión se puede reescribir como:

$$V_{lecho\ fluidizado} = \frac{m_{catalizador} / \rho_{catalizador}}{1 - e_{catalizador} (lecho\ fluidizado)} + \frac{m_{char\ pirólisis} / \rho_{char\ pirólisis}}{1 - e_{char\ pirólisis} (lecho\ fluidizado)}$$

Por el balance de materia se conoce que por cada kg de biomasa se obtienen 557,46 g de *char* de pirólisis y 2,26 N·m³ de gas de síntesis total (pirólisis + gasificación). Además, se fija una cantidad de catalizador introducido igual a la quinta parte de la masa de biomasa inicial.

Con todos estos datos, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 4.4.3.1.C.4. Dimensiones del lecho fluidizado y valores de las masas de biomasa, *char* de pirólisis, catalizador y producción total de gas de síntesis.

L _{lecho fluidizado} (m)	2,50
Sección (m ²)	0,79
Diámetro (m)	1,0
V _{lecho fluidizado} (m ³)	1,96
V _{catalizador} (m ³)	0,16
V _{char de pirólisis} (m ³)	1,80
m _{biomasa} (kg)	944,16
m _{char de pirólisis} (kg)	526,34
m _{catalizador} (kg)	188,83
V _{total gas de síntesis} (N·m ³)	2132,58

Todos estos resultados se han obtenido para un tiempo de gasificación igual a 6,5 horas, valor que afecta a la velocidad del vapor de agua en el lecho fluidizado, definida como:

$$u_{vapor\ de\ agua} = \frac{\dot{V}_{vapor\ de\ agua}}{Sección} \quad (4.4.3.1.C.9)$$

Siendo, a su vez:

$$\dot{V}_{\text{vapor de agua}} = \frac{m_{\text{vapor de agua}} / t_{\text{gasificación}}}{\rho_{\text{vapor de agua}}}$$

Puesto que la masa de vapor de agua viene marcada por la cantidad de *char* de pirólisis, una vez se haya calculado la masa de este *char*, la masa de agua variará y consecuentemente la velocidad del agua en el lecho fluidizado, siendo necesario repetir el procedimiento de cálculo anterior hasta que todos los cálculos se cumplan.

3º) Cálculo de la **longitud y volumen del lecho fijo de pirólisis.**

Una vez conocidas las masas de biomasa y de catalizador que se van a introducir en cada una de las cargas, se puede calcular el volumen del lecho fijo de pirólisis:

$$V_{\text{lecho fijo}} = V_{\text{catalizador}} + V_{\text{biomasa}} \quad (4.4.3.1.C.10)$$

Siendo a su vez:

$$V_{\text{lecho fijo}} = \frac{m_{\text{catalizador}} / \rho_{\text{catalizador}}}{1 - e_{\text{catalizador (lecho fijo)}}} + \frac{m_{\text{biomasa}} / \rho_{\text{biomasa}}}{1 - e_{\text{biomasa (lecho fijo)}}}$$

La porosidad de las partículas en un lecho fijo es aproximadamente de 0,4.

Conocida la sección del reactor, la altura del lecho fijo de partículas será igual a:

$$L_{\text{lecho fijo}} = \frac{V_{\text{lecho fijo}}}{\text{Sección}} \quad (4.4.3.1.C.11)$$

Tabla 4.4.3.1.C.5. Dimensiones del lecho fijo de pirólisis (cuando se hace una etapa de pirólisis).

Sección (m ²)	0,79
Diámetro (m)	1,0
V _{lecho fijo} (m ³)	5,89
V _{catalizador} (m ³)	0,17
V _{biomasa} (m ³)	5,72
L _{lecho fijo} (m)	7,51

Sin embargo, si se realizan 3 etapas de pirólisis por cada etapa de gasificación, las dimensiones del lecho fijo de pirólisis son:

Tabla 4.4.3.1.C.6. Dimensiones del lecho fijo de pirólisis (cuando se hacen tres etapas de pirólisis).

Sección (m ²)	0,79
Diámetro (m)	1,0
V _{lecho fijo} (m ³)	1,97
V _{catalizador} (m ³)	0,06
V _{biomasa} (m ³)	1,91
L _{lecho fijo} (m)	2,50

De esta manera, coinciden la longitud del lecho fluidizado en gasificación y la longitud del lecho fijo en pirólisis. La longitud del reactor se sobredimensiona respecto a la longitud de los lechos, siendo la longitud total de dicho reactor de 3 m.

4º) Cálculo del **espesor de carcasa del reactor de pirólisis y gasificación** (t_{carcasa}).

Para calcular el espesor de pared de la carcasa se empleará la expresión tomada de la norma ANSI B 31.1:

$$t = \left(\frac{P \cdot D_0}{2 \cdot S \cdot E} + C \right) \cdot M \quad \text{para } t < \frac{D}{6} \quad (4.4.3.1.C.12)$$

Siendo t : Espesor mínimo de la carcasa, en in.

P : Presión interna de diseño, en psig.

D_0 : Diámetro externo del tubo, en in.

S : Tensión máxima admisible del material a $T_{\text{diseño}}$, en lb_f/in².

E : Eficiencia de la soldadura.

M : Tolerancia de fabricación.

C : Sobreepesor por corrosión, en in.

a) Cálculo de la presión interna de diseño (P).

La presión interna de diseño es igual a:

$$P = 1,1 \cdot P_{\text{máxima de operación}} \quad (4.4.3.1.C.13)$$

Y la presión máxima de operación en pirólisis será igual a:

$$P_{\text{máxima de operación}} = P_{\text{operación}} + \frac{(m_{\text{biomasa}} + m_{\text{catalizador}}) \cdot g}{\frac{\pi}{4} \cdot D_s^2} \quad (4.4.3.1.C.14.a)$$

Y en gasificación:

$$P_{\text{máxima de operación}} = P_{\text{operación}} + \frac{(m_{\text{chara}} + m_{\text{catalizador}}) \cdot g}{\frac{\pi}{4} \cdot D_s^2} \quad (4.4.3.1.C.14.b)$$

b) Cálculo del diámetro exterior del tubo (D_o).

$$D_o = D_s$$

c) Cálculo de la tensión máxima admisible del material a T_{diseño}(S).

La temperatura de diseño se tomará igual a:

$$T_{\text{diseño}} = T_{\text{operación}} + 30^\circ C \quad (4.4.3.1.C.15)$$

El material de la tubería es acero inoxidable tipo 304, por lo que con la tabla siguiente se podrá hallar la tensión máxima admisible (S).

TABLE 1-3 Typical Allowable Stresses (lb/in² and MPa) based on ASME B31.1

Material	lb/in ²					
	Temperature, °F					
	to 650	700	800	900	1000	1100
Carbon steel	15,000	14,400	13,000	10,800	—	—
1¼% Cr/½% Mo	15,000	15,000	14,400	13,600	6,300	2,800
2¼% Cr/1% Mo	15,000	15,000	15,000	13,100	7,800	4,200
9%Cr/1%Mo/V	20,500	20,000	18,700	16,700	14,300	10,300
Type 304 Stainless	11,300	11,100	10,600	10,200	9,800	8,900
Type 316 Stainless	11,600	11,300	11,000	10,800	10,600	10,300
Material	MPa					
	Temperature, °C					
	to 343	371	427	482	538	593
Carbon steel	103.4	99.3	89.6	74.5	—	—
1¼% Cr/½% Mo	103.4	103.4	99.3	93.8	43.4	19.3
2¼% Cr/1% Mo	103.4	103.4	103.4	90.3	53.8	28.9
9%Cr/1%Mo/V	141.3	137.9	128.9	115.1	98.6	77.0
Type 304 Stainless	77.9	76.5	73.1	70.3	67.6	61.4
Type 316 Stainless	80.0	77.9	75.83	74.5	73.1	71.0

d) Cálculo de la **eficiencia de la soldadura (E)**.

Se toma el valor típico:

$$E = 0,8$$

e) Cálculo de la **tolerancia de fabricación (M)**.

En este caso también se tomará el valor típico, es decir, un sobredimensionamiento del 12,5%, lo que implica un M igual a:

$$M = 1,125$$

f) Cálculo del **sobreespesor por corrosión (C)**.

El sobreespesor típico es de 3 mm.

$$C = 3 \text{ mm} = 0,1181 \text{ in}$$

g) Cálculo del **espesor mínimo de la carcasa (t)**.

Se calcula con la expresión antes mencionada: $t = \left(\frac{P \cdot D_0}{2 \cdot S \cdot E} + C \right) \cdot M$

5º) Dimensiones del reactor de pirólisis y gasificación.

Sección interna (m ²)	0,79
Diámetro interno (m)	1,0
L _{reactor} (m)	3,0
Sección externa (m ²)	2,18
Diámetro externo (m)	1,7
Espesor (mm)	5,51

Tabla 4.4.3.1.C.7. Dimensiones del reactor de pirólisis y gasificación.

1.D) TIEMPOS DE RESIDENCIA EN LAS ETAPAS DE PIRÓLISIS Y DE GASIFICACIÓN: MODO DE OPERACIÓN

El tiempo necesario para la etapa de pirólisis se calcula con los parámetros cinéticos para aserrín de pino encontrados en la bibliografía [16].

Tabla 4.4.3.1.D.1. *Parámetros cinéticos para la etapa de pirólisis de aserrín de pino.*

Compuesto	k_{0i} (min^{-1})	E_{ai} (J/mol)	n_i
Hemicelulosa	7,70E+08	106471	0,686
Celulosa	8,40E+08	184589	0,810
Lignina	1,05E+08	192081	0,390

Con estos parámetros y con la ecuación (4.4.3.1.D.1), se puede calcular la pérdida de masa de biomasa a lo largo del tiempo en la etapa de pirólisis:

$$-\frac{dw_i}{dt} = k_{0i} e^{\left(\frac{-E_{Ai}}{RT}\right)} w_i^{n_i} \quad (4.4.3.1.D.1)$$

Asimismo se puede conocer el tiempo que se tardaría en consumir la hemicelulosa, la celulosa y la lignina de la biomasa introducida inicialmente, en este caso, 944,16 kg. Estos tiempos se presentan en la Tabla 4.4.3.1.D.2. Hay que tener en cuenta que de los 944,16 kg de biomasa introducidos, sólo corresponden a hemicelulosa, celulosa y lignina el 84,71%; el resto son cenizas compuestas por inorgánicos.

Tabla 4.4.3.1.D.2. *Tiempo que tarda en consumirse cada uno de los compuestos de la biomasa en la etapa de pirólisis.*

Compuesto	Análisis de serrín de pino (%)	Masa de cada compuesto en la biomasa inicial introducida (kg)	Tiempo de desaparición en gasificación
Hemicelulosa	15,16	143,14	2,81 s
Celulosa	56,85	536,76	3,40 h
Lignina	12,70	119,91	2089,53 h

Sin embargo, no toda la biomasa se consumirá, sino que la masa que desaparecerá será aquella que se transforme en gas a la salida de la etapa de pirólisis, mientras que la que no se convierta será la correspondiente al *char* de pirólisis que queda como residuo. La masa de biomasa convertida en gas en la etapa de pirólisis es igual a 264,21 kg (Tabla 4.3.4.12).

El tiempo que tarda en desaparecer la hemicelulosa es de 2,81 s, por lo que este compuesto se consumirá por completo (143,14 kg). El resto de la masa que desaparece corresponderá a una parte de la celulosa inicial, en concreto, a la diferencia entre la masa total de gases a la salida de la etapa de pirólisis (264,21 kg) y la masa de hemicelulosa consumida (143,14 kg), es decir, a 121,07 kg de celulosa. La cinética de desaparición de la lignina es muy lenta, por lo que se considerará que toda la lignina se encuentre en el *char* de pirólisis, junto con la celulosa que no se haya convertido.

Así, el tiempo necesario para que se consuma una cantidad de celulosa igual a 121,07 kg es igual a 9,67 min aproximadamente, cálculo obtenido a través de la ecuación (4.4.3.1.D.1) y de los parámetros cinéticos. En definitiva, en este tiempo se producirá el consumo de biomasa (hemicelulosa y celulosa) necesario para producir una cantidad de gases a la salida de pirólisis igual a lo establecido en el balance de materia (Tabla 4.3.4.12).

Por otra parte, también es necesario conocer el tiempo correspondiente a la etapa de gasificación del *char* que queda como residuo en la pirólisis. Para esta etapa no se han encontrado datos cinéticos, pero se sabe que su duración es de varias horas. Por ello, se ha fijado un tiempo total de gasificación igual a 6,5 horas.

Tabla 4.4.3.1.D.3. *Tiempos de las etapas de pirólisis y gasificación para una sola carga de pirólisis por cada carga de gasificación.*

Etapa	Tiempo
Pirólisis	9,67 min
Gasificación	6,5 h

Como se puede observar en la Tabla 4.4.3.1.D.3, el tiempo requerido para la etapa de pirólisis es mucho menor que el necesario para la etapa de gasificación. Además, en el apartado "C) CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN, ASÍ COMO DE LA MASA DE BIOMASA Y GAS DE SÍNTESIS OBTENIDO EN CADA UNA DE LAS CARGAS" (Tablas 4.4.3.1.C.4 y 4.4.3.1.C.5), se puede ver que la longitud del lecho fluidizado de gasificación es tres veces menor que la del lecho fijo de pirólisis. Todo ello conduce a plantearse la realización de varias cargas de pirólisis por cada carga de gasificación, con el fin de poder realizar ambas operaciones en el mismo reactor.

Cuando la masa de biomasa inicial es de 944,16 kg, la longitud del lecho fijo de pirólisis es de 7,51 m, mientras que la del lecho fluidizado de gasificación es de 2,50 m. Sin embargo, si esta biomasa inicial se divide en tres cargas, la longitud del lecho fijo de pirólisis también sería tres veces menor en cada una de las cargas, es decir, sería igual a 2,50 m ($7,51 \text{ m}/3 \text{ cargas}$), altura que coincide con el lecho fluidizado de gasificación.

El modo de operar en este caso sería el descrito a continuación. La biomasa inicial (944,16 kg) se divide en tres cargas con la misma masa, cada una de ellas de 314,72 kg. Cada uno de estos lotes de biomasa se piroliza en una operación distinta, de forma que la altura del lecho fijo en cada una de estas cargas sea de 2,50 m. Una vez se ha pirolizado toda la biomasa correspondiente a los tres lotes, el *char* total se lleva a la etapa de gasificación, donde el lecho fluidizado de este *char* total también ocupa una altura de 2,50 m, lo que permite realizar ambas etapas (pirólisis y gasificación) en el mismo reactor. De esta manera, el tiempo necesario para cada lote de pirólisis sería de 7,85 min. Por tanto, al dividir la biomasa inicial en tres cargas, el tiempo total para la etapa de pirólisis sería de 23,55 min mientras que para la etapa de gasificación sería de 6,5 h.

Tabla 4.4.3.1.D.4. *Tiempos de las etapas de pirólisis y gasificación para tres cargas de pirólisis por cada carga de gasificación.*

Etapa	Nº operaciones	Tiempo/operación	Tiempo total
Pirólisis	3	7,85 min	23,55 min
Gasificación	1	6,5 h	6,5 h

1.E) CÁLCULO DE LAS CAÍDAS DE PRESIÓN EN EL LECHO FLUIDIZADO DE GASIFICACIÓN Y EN EL LECHO FIJO DE PIRÓLISIS.

- CAÍDA DE PRESIÓN EN EL LECHO FLUIDIZADO DE GASIFICACIÓN

La caída de presión ($-\Delta P$) en un lecho fluidizado es constante y viene dado por la ecuación (4.4.3.1.E.1):

$$-\Delta P = (1 - e) \cdot L_{lecho\ fluidizado} \cdot (\rho_s - \rho) \cdot g \quad (4.4.3.1.E.1)$$

donde e es la porosidad media de las partículas que forman el lecho (*char* de pirólisis + catalizador), (Tabla 4.4.3.1.C.3), $L_{lecho\ fluidizado}$ es la longitud del lecho fluidizado, ρ_s es la densidad promedio de las partículas, ρ es la densidad del fluido (vapor de agua) y g es la aceleración debida a la gravedad (Tabla 4.4.3.1.A.1).

En el caso de este lecho fluidizado:

Tabla 4.4.3.1.E.1. *Caída de presión en el lecho fluidizado de gasificación.*

Porosidad ponderada de las partículas (e)	0,68
Densidad ponderada de las partículas (ρ_s) (kg/m ³)	1720,79
$-\Delta P$ (bar)	$1,34 \cdot 10^{-1}$

- CAÍDA DE PRESIÓN EN EL LECHO FIJO DE PIRÓLISIS

La caída de presión a través de un lecho fijo depende del régimen del fluido en el mismo.

Cuando el régimen es laminar, la caída de presión en un lecho fijo viene dado por la ecuación de Carman-Kozeny (4.4.3.1.E.2).

$$-\Delta P = 181,1 \cdot L_{lecho\ fijo} \cdot \frac{(1 - e)^2}{e^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_{fluido}}{D_p^2} \quad (4.4.3.1.E.2)$$

donde $L_{lecho\ fijo}$ es la longitud del lecho fijo de pirólisis, e es la porosidad de las partículas en el lecho ($\approx 0,4$), μ es la viscosidad del fluido, u_{fluido} su velocidad y D_p el diámetro de partícula ponderado (Tabla 4.4.3.1.B.1).

Si el régimen es turbulento, la caída de presión se calcula a través de la ecuación de Ergun:

$$\frac{-\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-e)^2}{e^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_{fluido}}{D_p^2} + 1,75 \frac{1-e}{e^3} \cdot \frac{\rho \cdot u_{fluido}^2}{D_p} \quad (4.4.3.1.E.3)$$

Tabla 4.4.3.1.E.2. *Caída de presión en el lecho fijo de pirólisis.*

Diámetro ponderado de las partículas (mm)	0,37
Velocidad del fluido N ₂ (kg/m ³)	9,69·10 ⁻¹
-ΔP/operación (bar)	7,78

2. DIMENSIONADO DEL CICLÓN

Se va a dimensionar un ciclón con el fin de retener todas aquellas partículas de biomasa, *char* o catalizador que puedan ser arrastradas junto a las corrientes gaseosas a la salida de las etapas de pirólisis y gasificación.

Para diseñar este ciclón, se harán los cálculos de dimensionado tanto para el caso de que la corriente gaseosa a tratar fuera la procedente de pirólisis como si fuera la corriente obtenida a la salida de gasificación. De los dos casos se elegirá el más desfavorable, con el fin de poder utilizar el mismo ciclón para tratar ambas corrientes gaseosas.

1º) Elección del tipo de ciclón.

Los ciclones son equipos utilizados para eliminar las partículas arrastradas por una corriente para evitar problemas posteriores de operación. Se basan en el principio de impactación inercial, generado por la fuerza centrífuga. Un ciclón es esencialmente una cámara de sedimentación en el que la aceleración gravitacional se sustituye por la aceleración centrífuga. Los ciclones constituyen uno de los medios menos costosos de recolección de polvo, tanto desde el punto de vista de operación como de inversión. Los ciclones son adecuados para separar partículas con diámetros mayores de 5 μm . En este caso concreto, las partículas más pequeñas tendrán un tamaño de 140 μm , por lo que las eficiencias alcanzadas en el proceso de separación serán prácticamente del 100%.

Las principales familias de ciclones de entrada tangencial son:

- Ciclones de alta eficiencia.
- Ciclones convencionales.
- Ciclones de alta capacidad.

La Tabla 4.4.3.2.1 muestra el intervalo de eficiencia de remoción para las diferentes familias de ciclones:

Tabla 4.4.3.2.1. Intervalo de eficiencia de remoción para las diferentes familias de ciclones.

Familia de ciclones	Eficiencia de remoción (%)		
	PST	PM10	PM2,5
Convencionales	70-90	30-90	0-40
Alta eficiencia	80-99	60-95	20-70
Alta capacidad	80-99	10-40	0-10

Los ciclones de alta eficiencia están diseñados para alcanzar mayor remoción de las partículas pequeñas que los ciclones convencionales. Los ciclones de alta eficiencia pueden remover partículas de 5 μm con eficiencias hasta del 90%, pudiendo alcanzar mayores eficiencias con partículas más grandes. Los ciclones de alta eficiencia tienen mayores caídas de presión, lo cual requiere de mayores costos de energía para mover el gas sucio a través del ciclón. Por lo general, el diseño del ciclón está determinado por una limitación especificada de caída de presión, en lugar de cumplir con alguna eficiencia de control especificada.

Los ciclones de alta capacidad están garantizados solamente para remover partículas mayores de 20 μm , aunque en cierto grado ocurra la colección de partículas más pequeñas. Se ha reportado que los multiciclones han alcanzado eficiencias de recolección de 80 a 95 % para partículas de 5 μm .

Para asegurar la total eliminación de partículas sólidas y evitar problemas de operación posteriores, se ha optado por un **ciclón de alta eficiencia**, en concreto, el denominado **Stairmand**.

Tabla 4.4.3.2.2. Características de los ciclones de alta eficiencia Stairmand.

Dimensión	Nomenclatura	Ciclón de alta eficiencia Stairmand
Diámetro del ciclón	D_c/D_c	1,0
Altura de entrada	a/D_c	0,5
Ancho de entrada	b/D_c	0,2
Altura de salida	S/D_c	0,5
Diámetro de salida	D_s/D_c	0,5
Altura parte cilíndrica	h/D_c	1,5
Altura parte cónica	z/D_c	2,5
Altura total del ciclón	H/D_c	4,0
Diámetro salida partículas	B/D_c	0,375
Factor de configuración	G	551,22
Número de cabezas de velocidad	NH	6,4
Número de vórtices	N	5,5

2º) Cálculo del área del **conducto de entrada**.

El área del conducto de entrada se define como el cociente del caudal (Q) por la velocidad de entrada al ciclón (v_i):

$$\text{Área entrada} = \frac{Q}{v_i} \quad (4.4.3.2.1)$$

3º) Cálculo del **diámetro del ciclón (D_c)**.

El área de entrada al ciclón es, a su vez, igual al producto de la altura de entrada (a) por el ancho de entrada (b):

$$\text{Área de entrada} = a \cdot b \quad (4.4.3.2.2)$$

Estos parámetros dependen del tipo de ciclón y, para el caso de ciclones de alta eficiencia *Stairmand*, el valor de los mismos se refleja en la Tabla 4.4.3.2.2 y a continuación:

$$a = 0,5 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.3)$$

$$b = 0,2 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.4)$$

Como el valor del área de entrada al ciclón ya es conocido, sustituyendo los parámetros a y b en la ecuación (4.4.3.2.2), se puede calcular el valor del diámetro del ciclón (D_c).

4º) Cálculo de la **altura de entrada (a)** y del **ancho de entrada (b)** al **ciclón**.

Estos parámetros se pueden calcular a partir de las ecuaciones (4.4.3.2.3) y (4.4.3.2.4) una vez conocido el diámetro del ciclón (D_c).

5º) Cálculo de la **altura de salida del ciclón (S)**.

Para un ciclón *Stairmand*, la altura de salida del ciclón (S) viene dado por (4.4.3.2.5):

$$S = 0,5 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.5)$$

6º) Cálculo del **diámetro de salida del ciclón (D_s)**.

El diámetro de salida del ciclón (D_s) coincide con la altura de salida del ciclón (S):

$$D_s = 0,5 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.6)$$

7º) Cálculo de la **altura de la parte cilíndrica del ciclón (h)**.

La altura de la parte cilíndrica del ciclón (h) viene expresada según la siguiente ecuación:

$$h = 1,5 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.7)$$

8º) Cálculo de la **altura total del ciclón (H)**.

La altura total del ciclón (H) es cuatro veces mayor que el diámetro del ciclón (D_c):

$$H = 4,0 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.8)$$

9º) Cálculo de la **altura de la parte cónica del ciclón (z)**.

Este parámetro se define como:

$$z = 2,5 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.9)$$

10º) Cálculo del **diámetro de salida de las partículas (B)**.

El diámetro de salida de las partículas viene dado por (4.4.3.2.10):

$$B = 0,375 \cdot D_c \quad (4.4.3.2.10)$$

11º) Estimación del **número de ciclones necesarios para trabajar en paralelo**.

Cuando el diámetro del ciclón (D_c) es menor que 1,0 m, sólo se requerirá un ciclón simple. Este parámetro es una recomendación, pero no una imposición en el momento de diseñar. Por otro lado, algunos autores recomiendan que para caudales entre 0,5 y 12 m³/s en condiciones de referencia se utilice un sólo ciclón.

Los cálculos siguientes se realizan para calcular la eficiencia del ciclón. Primero es necesario conocer si hay resuspensión o no de partículas, puesto que de presentarse resuspensión de polvo, las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la eficiencia serían distintas.

12º) Cálculo de la **velocidad equivalente (W)**.

La velocidad equivalente (W) se evalúa a través de la siguiente ecuación:

$$W = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot g \cdot \mu \cdot (\rho_p - \rho)}{3 \cdot \rho^2}} \quad (4.4.3.2.11)$$

donde g es la aceleración debido a la gravedad, μ y ρ la viscosidad y densidad de la corriente gaseosa de entrada al ciclón, respectivamente, y ρ_p la densidad media de las partículas.

13º) Cálculo de la **velocidad de saltación (v_s)**.

La velocidad de saltación (v_s) se calcula con la expresión (4.4.3.2.12):

$$v_s = \frac{4,913 \cdot W \cdot K_b^{0,4} \cdot D_c^{0,067} \cdot \sqrt[3]{v_i^2}}{\sqrt[3]{1 - K_b}} \quad (4.4.3.2.12)$$

donde W es la velocidad equivalente, K_b el cociente entre el ancho de entrada al ciclón (b) y el diámetro del mismo (D_c) y v_i la velocidad de entrada al ciclón.

14º) Cálculo de la **relación de velocidades (v_i/v_s)**.

La relación de velocidades determina si hay resuspensión de partículas. Si el cociente $\frac{v_i}{v_s}$ es menor que 1,35, no hay resuspensión de partículas y la eficiencia del ciclón se puede calcular directamente con la ecuación de Leith y Licht, expresión que se escribirá más adelante. Si hubiera resuspensión del material particulado, sería necesario cambiar la velocidad de entrada del gas al ciclón (v_i) para conseguir que la relación de velocidades fuera menor de 1,35.

15º) Cálculo del **volumen del ciclón evaluado sobre la salida (V_{sc})**.

Este parámetro de diseño viene expresado por la ecuación (4.4.3.2.13):

$$V_{SC} = \frac{\pi}{4} \cdot \left(S - \frac{a}{2}\right) \cdot (D_c^2 - D_s^2) \quad (4.4.3.2.13)$$

donde S es la altura de salida del ciclón, a la altura de entrada, D_c el diámetro del ciclón y D_s el diámetro de salida del ciclón.

16º) Cálculo de la **longitud natural del ciclón (L)**.

La longitud natural del ciclón (L) es igual a:

$$L = 2,3 \cdot D_s \cdot \sqrt[3]{\frac{D_c^2}{a \cdot b}} \quad (4.4.3.2.14)$$

donde D_s es el diámetro de salida del ciclón, D_c el diámetro del ciclón y a y b la altura y ancho de entrada, respectivamente.

Una vez calculada esta longitud, es necesario que se cumpla la siguiente condición: $L < H - S$.

17º) Cálculo del **factor de dimensiones lineales (K_L)**.

Este factor se determina con la ecuación (4.4.3.2.15):

$$K_L = D_c - (D_c - B) \cdot \left(\frac{S + L - h}{z}\right) \quad (4.4.3.2.15)$$

donde D_c es el diámetro del ciclón, B el diámetro de salida de las partículas, S la altura de salida del ciclón, L la longitud natural, h la altura de la parte cilíndrica y z la altura de la parte cónica.

18º) Cálculo del **volumen del ciclón evaluado sobre la longitud natural (V_R)**.

Este volumen viene determinado por (4.4.3.F.16):

$$V_R = \frac{\pi}{4} \cdot D_c^2 \cdot (h - S) + \frac{\pi}{12} \cdot D_c^2 \cdot (L + S - h) \cdot \left[1 + \frac{K_L}{D_c} + \left(\frac{K_L}{D_c}\right)^2\right] - \frac{\pi}{4} \cdot D_s^2 \cdot L \quad (4.4.3.2.16)$$

donde D_c es el diámetro del ciclón, h la altura de la parte cilíndrica, S la altura de salida del ciclón, L la longitud natural, K_L el factor de dimensiones lineales y D_s el diámetro de salida del ciclón.

19º) Cálculo del **factor dimensional de las proporciones volumétricas del ciclón (K_c)**.

Para el cálculo de este parámetro se emplea la ecuación mostrada a continuación:

$$K_c = \frac{\left(V_{SC} + \frac{V_R}{2}\right)}{D_c^3} \quad (4.4.3.2.17)$$

donde V_{SC} es volumen del ciclón evaluado sobre la salida, V_R el volumen del ciclón evaluado sobre la longitud natural y D_c el diámetro del ciclón.

20º) Cálculo de la **relación entre la altura de entrada y del diámetro del ciclón (K_a)**.

$$K_a = \frac{a}{D_c} \quad (4.4.3.2.18)$$

donde a es la altura de entrada y D_c la altura del ciclón.

21º) Cálculo de la **relación entre la base de entrada y del diámetro del ciclón (K_b)**.

$$K_b = \frac{b}{D_c} \quad (4.4.3.2.19)$$

donde b es el ancho de entrada y D_c la altura del ciclón.

22º) Cálculo del **factor de configuración (G)**.

El factor de configuración (G) es igual a 551,22 para un ciclón de alta eficiencia *Stairmand*. Se puede comprobar que G toma este valor con la expresión (4.4.3.2.20):

$$G = \frac{8 \cdot K_c}{(K_a \cdot K_b)^2} \quad (4.4.3.2.20)$$

donde K_c es factor dimensional de las proporciones volumétricas, K_a la relación entre la altura de entrada y del diámetro del ciclón y K_b a relación entre la base de entrada y del diámetro del ciclón.

23º) Cálculo del exponente de vórtice (n).

El exponente del vórtice es igual a:

$$n = 1 - (1 - 0,67 \cdot D_c^{0,14}) \cdot \left(\frac{T}{283}\right)^{0,3} \quad (4.4.3.2.21)$$

donde D_c es el diámetro del ciclón y T la temperatura del gas expresada en Kelvin.

24º) Cálculo del tiempo de relajación (T_i).

El tiempo de relajación se ha de calcular para cada uno de los tamaños de partícula (4.4.3.2.22):

$$T_i = \frac{\rho_p \cdot D_{pi}^2}{18 \cdot \mu} \quad (4.4.3.2.22)$$

donde ρ_p y D_{pi} son la densidad y el diámetro de partícula, respectivamente y μ la viscosidad del gas.

25º) Cálculo de la eficiencia fraccional por intervalos de tamaño (η_i).

Una vez se han calculado todos los parámetros anteriores, ya se puede calcular la eficiencia fraccional por intervalos de tamaño de las diferentes partículas (η_i):

$$\eta_i = 1 - \exp \left[-2 \cdot \left(\frac{G \cdot T_i \cdot Q \cdot (n + 1)}{D_c^3} \right)^{\frac{0,5}{n+1}} \right] \quad (4.4.3.2.23)$$

donde G es el factor de configuración, T_i el tiempo de relajación de cada intervalo de tamaños de partícula, Q el caudal de entrada del gas, n el exponente del vórtice y D_c el diámetro del ciclón.

26º) Cálculo de la eficiencia total (η_T).

La eficiencia total del ciclón (η) es igual a:

$$\eta_T = \sum \eta_i \cdot m_i \quad (4.4.3.2.24)$$

donde η_i es la eficiencia fraccional por intervalos y m_i es la fracción másica de cada los distintos intervalos de tamaño de partícula.

27º) Cálculo del **número de cabezas de velocidad (N_H)**.

El número de cabezas de velocidad es igual a:

$$N_H = K \cdot \frac{a \cdot b}{D_s^2} \quad (4.4.3.2.25)$$

donde K es una constante, la cual toma el valor de 16 cuando la entrada del gas es tangencial, a y b la altura y ancho de entrada, respectivamente y D_s el diámetro de salida del ciclón.

28º) Cálculo de la **caída de presión en el ciclón (ΔP)**.

Si la caída de presión fuera muy elevada, sería necesario cambiar alguno de los parámetros del ciclón o, incluso, cambiar el tipo de ciclón.

$$\Delta P = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_i^2 \cdot N_H \quad (4.4.3.2.26)$$

donde ρ es la densidad de la corriente gaseosa, v_i la velocidad de entrada al ciclón y N_H el número de cabezas de velocidad.

A continuación, se va a presentar el valor de todos los parámetros anteriores calculados tanto como si la corriente de entrada al ciclón fuera la procedente de pirólisis como si fuera la de gasificación. Finalmente se elegirán aquellas dimensiones para el ciclón donde las condiciones sean más desfavorables, con el fin de que un mismo ciclón pueda tratar tanto la corriente gaseosa de salida de pirólisis como de gasificación.

Tabla 4.4.3.2.3. Dimensiones del ciclón calculadas para el tratamiento de la corriente de salida de pirólisis y gasificación.

Parámetro	Dimensiones del ciclón si la corriente a tratar fuera la de salida de pirólisis	Dimensiones del ciclón si la corriente a tratar fuera la de salida de gasificación
Q (m ³ /s)	0,50	0,08
v _i (m/s)	26,75	24,50
Área conducto entrada (m ²)	0,019	0,003
D _c (m)	0,43	0,18
a (m)	0,22	0,09
b (m)	0,09	0,04
S (m)	0,22	0,09
D _s (m)	0,22	0,09
h (m)	0,65	0,26
H (m)	1,73	0,70
z (m)	1,08	0,44
B (m)	0,16	0,07
Nº ciclones en paralelo	1	1
Masa <i>char</i> (kg)	175,45	11,67
Masa catalizador (kg)	62,94	188,33
ρ _p (kg/m ³)	1579,21	1782,54
ρ (kg/m ³)	1,26	1,42
μ (Pa·s)	2,09·10 ⁻⁵	1,78·10 ⁻⁵
W (m/s)	0,65	0,59
v _s (m/s)	15,25	12,33
v _i /v _s	1,75	1,99
V _{sc} (m ³)	0,01	0,001
L (m)	1,07	0,44
L < H-S?	Sí	Sí
K _L (m)	0,27	0,1
V _R (m ³)	0,09	0,01
K _c (m ³)	0,69	0,69
K _a	0,50	0,50
K _b	0,20	0,20
G	551,22	551,22
n	0,59	0,52
T _i (s)		
<i>Char</i>	7,85·10 ⁻²	9,22·10 ⁻²
Catalizador	2,35	2,76
η _i		
<i>Char</i>	0,99	0,99
Catalizador	1,00	1,00
η _T	0,99	0,99
N _H	6,4	6,4
ΔP (Pa)	2876,36	2719,87

Todos los parámetros dimensionales del ciclón calculados son iguales o superiores para el caso de que la corriente gaseosa a tratar fuera la procedente de **pirólisis**, por lo que serán estas las seleccionadas para el diseño del ciclón.

3. DIMENSIONADO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

[18] (Sinnott R.K., “*Chemical Engineering Design*”, Volume 6, Fourth Edition, Coulson and Richardsons’s Chemical Engineering Series)

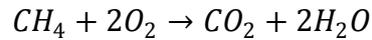
En este proceso, se ha de precalentar el gas nitrógeno utilizado en la etapa de pirólisis hasta una temperatura de 750°C, así como el agua que se emplea en la etapa de gasificación hasta 850°C. Lo que se ha propuesto en este proyecto es precalentar estos gases en dos etapas. De esta manera, el nitrógeno se calienta en una primera etapa hasta 700°C con los gases a la salida de pirólisis, cuya temperatura es de 750°C, y en una segunda etapa hasta 750°C, utilizando para ello los gases procedentes de una caldera de combustión de gas natural. Para el caso del agua empleada en gasificación, esta se calienta primeramente hasta 730°C con los gases procedentes de gasificación, y posteriormente hasta 850°C utilizando, también en este caso, los gases de la combustión de gas natural. De esta manera, en los dos casos, se aprovecha el calor de los gases a la salida de pirólisis/gasificación para precalentar los gases de entrada a cada una de las etapas, lo que supone una integración que disminuye los costes energéticos de la planta.

Calentamiento del N₂

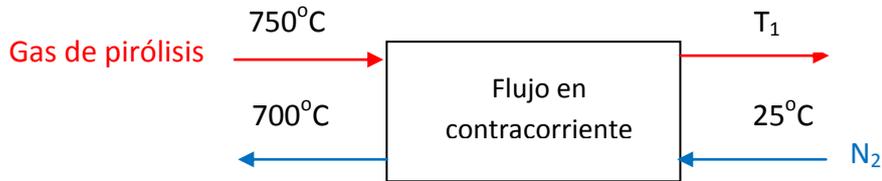
En el primer intercambiador, se imponen las temperaturas de entrada del nitrógeno (25°C) y de salida (700°C). Además, se sabe que los gases de pirólisis salen a una temperatura de 750°C. En ambos casos, se conocen los flujos de nitrógeno (0,25 kg/s) y de los gases a la salida de pirólisis (*ver balance de materia*). De ahí que, con todos estos datos, se pueda conocer la temperatura de salida del intercambiador de los gases de pirólisis (T_1).

En el segundo intercambiador, el nitrógeno aún debe ser calentado hasta 750°C, para lo que se empleará los gases de combustión de gas natural de una caldera. Las temperaturas de entrada y de salida de los gases de combustión son 1000 y 720°C, respectivamente, mientras que para el nitrógeno estas son igual a 700 y 750°C. La incógnita en este segundo intercambiador de calor es el flujo de los gases de combustión necesario para calentar el nitrógeno desde 700 hasta 750°C.

Se considera que el gas natural está compuesto por metano, de forma que la reacción de combustión del mismo será:

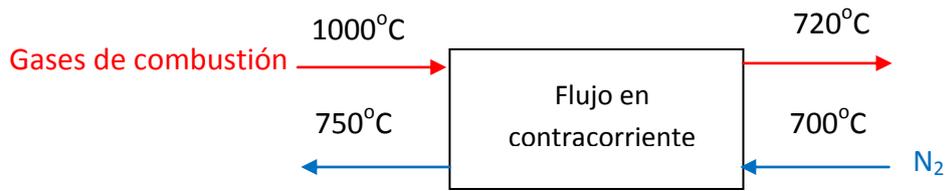


1^{er} intercambiador para el N₂



La temperatura de salida de los gases de pirólisis (T₁) es de 273°C.

2^o intercambiador para el N₂



El flujo másico de los gases de combustión necesario para alcanzar dichas temperaturas es de $2,95 \cdot 10^{-2}$ kg/s.

Las siguientes expresiones son las utilizadas para hallar cada una de las incógnitas en los dos intercambiadores:

$$\dot{q}_{N_2} = \dot{m}_{N_2} \cdot c_p(N_2) \cdot \Delta T_{N_2} \quad (4.4.3.3.1)$$

$$\dot{q}_{gas\ combustion} = \dot{m}_{CO_2} \cdot c_p(CO_2) \cdot \Delta T_{CO_2} + \dot{m}_{H_2O} \cdot c_p(H_2O) \cdot \Delta T_{H_2O} \quad (4.4.3.3.2)$$

$$\dot{q}_{N_2} = \dot{q}_{gas\ combustion} \quad (4.4.3.3.3)$$

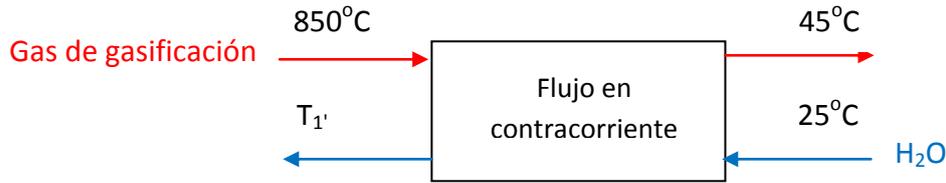
En la siguiente tabla se puede ver un resumen de las distintas variables para el intercambiador de N₂.

Tabla 4.4.3.3.1. Calentamiento del N_2 en la etapa de pirólisis.

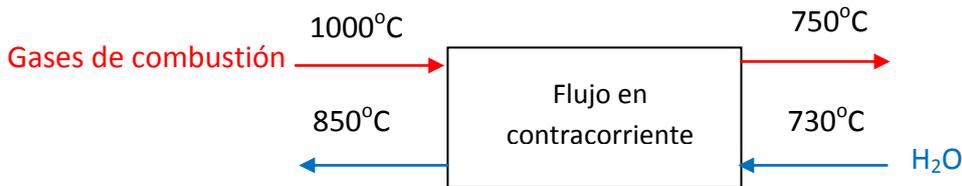
1^{er} intercambiador	N_2	Gas de pirólisis
T entrada ($^{\circ}C$)	25	750
T salida ($^{\circ}C$)	700	273
Flujo ($kg \cdot s^{-1}$)	-	-
N_2	0,25	0,25
CO_2	-	0,060
CO	-	0,11
H_2O	-	-
H_2	-	0,011
CH_4	-	0,0088
TOTAL	0,25	0,44
q (kW)	183,23	
2^o intercambiador	N_2	Gas de combustión
T entrada ($^{\circ}C$)	700	1000
T salida ($^{\circ}C$)	750	720
Flujo ($kg \cdot s^{-1}$)	-	-
N_2	0,25	-
CO_2	-	0,016
CO	-	-
H_2O	-	0,013
H_2	-	-
CH_4	-	-
TOTAL	0,25	0,030
q (kW)	14,63	

Calentamiento del H_2O

El calentamiento del agua para la etapa de gasificación también se ha realizado en dos etapas. En el primer intercambiador se empezó imponiendo las temperaturas de entrada y salida del agua, siendo estas 25 y 800 $^{\circ}C$, respectivamente. Además, se sabe que la temperatura de entrada de los gases de gasificación es de 850 $^{\circ}C$. Sin embargo, al calcular la temperatura de salida de estos gases, esta no estaba 20 $^{\circ}C$ por encima de la de entrada del agua, condición que debe imponerse para evitar cruces de temperatura en el intercambiador. De esta manera, lo que se impuso fue la temperatura de salida de los gases de gasificación del intercambiador (45 $^{\circ}C$) y calcular la temperatura de salida del agua, conocida tanto la temperatura de entrada del agua (25 $^{\circ}C$) como la de entrada de los gases de gasificación (850 $^{\circ}C$).

1^{er} intercambiador para el H₂O

La temperatura de salida del agua (T₁') es de 730°C.

2^o intercambiador para el H₂O

La temperatura de salida de los gases de combustión se ha fijado 20°C por encima de la temperatura de entrada del nitrógeno.

En este caso, el flujo de los gases procedentes de la combustión del metano ha de ser igual a $1,34 \cdot 10^{-2}$ kg/s.

Los cálculos realizados son análogos a los que se han hecho para el caso de los intercambiadores de N₂, teniendo en cuenta, en este caso, el calor latente del agua en el primer intercambiador debido a su calentamiento desde 25 hasta 730°C, lo que implica un cambio de estado.

Tabla 4.4.3.3.2. Calentamiento del H₂O en la etapa de gasificación.

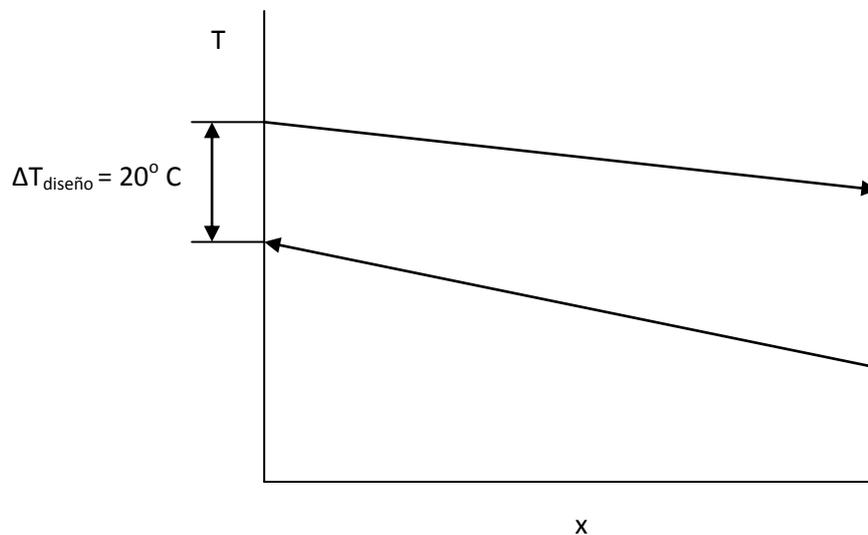
1^{er} intercambiador	H₂O	Gas de gasificación
T entrada (°C)	25	850
T salida (°C)	730	45
Flujo (kg·s ⁻¹)	-	-
N ₂	-	-
CO ₂	-	0,025
CO	-	0,014
H ₂ O	0,021	-
H ₂	-	0,0040
CH ₄	-	$4,8 \cdot 10^{-5}$
TOTAL	0,021	0,043
q (kW)	82,85	
2^o intercambiador	H₂O	Gas de combustión
T entrada (°C)	730	1000
T salida (°C)	850	750

2º intercambiador	H ₂ O	Gas de combustión
Flujo (kg·s ⁻¹)	-	-
N ₂	-	-
CO ₂	-	7,37·10 ⁻³
CO	-	-
H ₂ O	0,021	6,03·10 ⁻³
H ₂	-	-
CH ₄	-	-
TOTAL	0,021	0,013
q (kW)	5,95	

Los valores del calor específico (c_p) se han hallado a la temperatura intermedia de los gases con la base de datos del NIST (*REFPROP*).

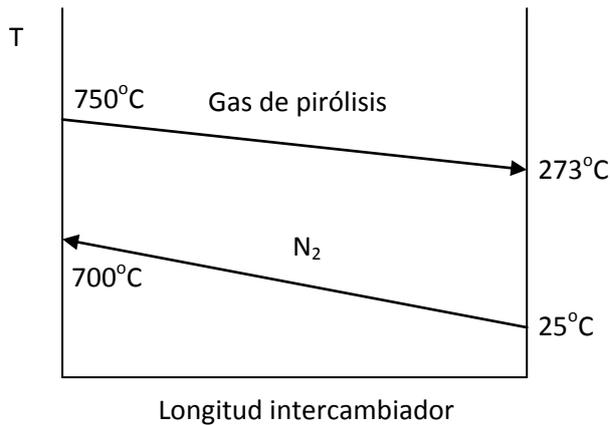
De estos cuatro intercambiadores de calor, se dimensionarán los correspondientes al calentamiento del nitrógeno necesario para la etapa de pirólisis.

Se emplearán dos intercambiadores de calor en los que los fluidos circulen a contracorriente para así conseguir un mayor intercambio de calor entre ambos. Para ambos casos, se ha de considerar, como mínimo, un $\Delta T_{\text{diseño}}$ igual a 20°C:

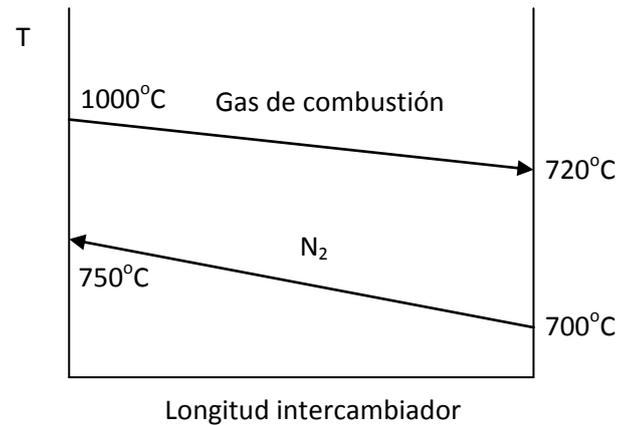


Es decir, la diferencia entre la temperatura de entrada del fluido caliente (gases de pirólisis/gases de combustión) y la temperatura de salida del fluido frío (nitrógeno) ha de ser, como mínimo, de 20°C.

Para el caso de los intercambiadores de calor del nitrógeno:



1^{er} Intercambiador para el N₂



2^o Intercambiador para el N₂

Así, en ambos intercambiadores, se puede ver cómo la diferencia de temperaturas a ambos lados del intercambiador es igual o superior a 20°C, lo cual es una exigencia del diseño.

A continuación se comienza con el dimensionado de los intercambiadores de calor propiamente dicho para el calentamiento del nitrógeno.

1^o) Recopilación de las **propiedades físicas de los fluidos** a la temperatura media entre su temperatura de entrada y salida (ρ , μ , c_p , k).

Todas las propiedades físicas de los gases se han recopilado a la temperatura media entre su temperatura de entrada y salida. El valor de las mismas se ha tomado de la base de datos del programa *REFPROP*.

Tabla 4.4.3.3.3. *Propiedades físicas de los gases en el primer intercambiador del N₂.*

	1 ^{er} Intercambiador para el N ₂					
	Fluido frío	Fluido caliente (Gas de pirólisis)				
	N ₂	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
T ^a media (°C)	362,5	511,5	511,5	511,5	511,5	511,5
P (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ρ (kg·m ⁻³)	5,30E-01	4,29E-01	6,75E-01	4,81E-01	3,09E-02	2,07E-01
μ (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	3,08E-05	3,54E-05	3,46E-05	3,20E-05	1,75E-05	2,65E-05
c_p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1083,00	1118,57	1163,18	1113,13	14693,03	4348,42
k (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	4,68E-02	5,47E-02	5,56E-02	5,14E-02	3,78E-01	1,63E-01

Tabla 4.4.3.3.4. Propiedades físicas de los gases en el segundo intercambiador del N₂.

	2º Intercambiador para el N ₂		
	Fluido frío	Fluido caliente (Gases de combustión)	
	N ₂	CO ₂	H ₂ O
T ^a media (°C)	725	860	860
P (MPa)	0,1	0,1	0,1
ρ (kg·m ⁻³)	3,37E-01	4,67E-01	1,91E-01
μ (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	4,15E-05	4,50E-05	4,27E-05
c _p (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1167,01	1266,64	2384,97
k (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	6,53E-02	7,91E-02	1,14E-01

2º) Elección del **tipo de intercambiador de calor y distribución de los fluidos.**

Se elegirán intercambiadores de carcasa y tubos para ambos casos, en los que el fluido caliente (gas de pirólisis/gases de combustión) circulará por los tubos para evitar el aislamiento de la carcasa y reducir los costes, mientras que el fluido frío (N₂) irá por la carcasa.

1^{er} intercambiador para el N₂

- Fluido por carcasa ⇒ N₂
- Fluido por tubos ⇒ Gas de pirólisis

2º intercambiador para el N₂

- Fluido por carcasa ⇒ N₂
- Fluido por tubos ⇒ Gases de combustión

MÉTODO DTML

a) Selección de un valor para el coeficiente global U (U_{supuesto}).

Para suponer un valor lógico inicial del coeficiente global, se utilizará la siguiente tabla encontrada en la bibliografía:

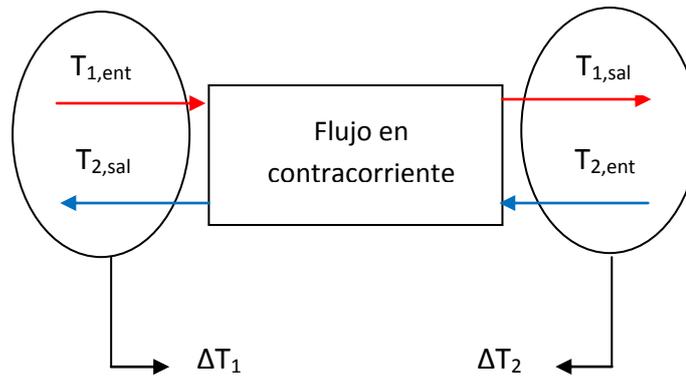
Tabla 4.4.3.3.5. Coeficientes globales típicos en función de los fluidos de trabajo.

Typical overall coefficients		
Shell and tube exchangers		
Hot fluid	Cold fluid	U ($\text{W}/\text{m}^2\text{°C}$)
<i>Heat exchangers</i>		
Water	Water	800–1500
Organic solvents	Organic solvents	100–300
Light oils	Light oils	100–400
Heavy oils	Heavy oils	50–300
Gases	Gases	10–50
<i>Coolers</i>		
Organic solvents	Water	250–750
Light oils	Water	350–900
Heavy oils	Water	60–300
Gases	Water	20–300
Organic solvents	Brine	150–500
Water	Brine	600–1200
Gases	Brine	15–250
<i>Heaters</i>		
Steam	Water	1500–4000
Steam	Organic solvents	500–1000
Steam	Light oils	300–900
Steam	Heavy oils	60–450
Steam	Gases	30–300
Dowtherm	Heavy oils	50–300
Dowtherm	Gases	20–200
Flue gases	Steam	30–100
Flue	Hydrocarbon vapours	30–100
<i>Condensers</i>		
Aqueous vapours	Water	1000–1500
Organic vapours	Water	700–1000
Organics (some non-condensables)	Water	500–700
Vacuum condensers	Water	200–500
<i>Vaporisers</i>		
Steam	Aqueous solutions	1000–1500
Steam	Light organics	900–1200
Steam	Heavy organics	600–900

En ambos intercambiadores de calor tanto el fluido caliente como el fluido frío son gases. El intervalo de U correspondiente a estos fluidos es de $10\text{--}50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{°C}^{-1}$ según la tabla anterior, por lo que se empezará a diseñar para un valor de U_{supuesto} intermedio entre esos dos valores.

b) Cálculo de la **diferencia de temperaturas logarítmicas** (ΔT_{ln}).

$$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \right)} \quad (4.4.3.3.4.a)$$



$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{1,ent} - T_{2,sal}) - (T_{1,sal} - T_{2,ent})}{\ln \left(\frac{T_{1,ent} - T_{2,sal}}{T_{1,sal} - T_{2,ent}} \right)} \quad (4.4.3.3.4.b)$$

c) Cálculo de la **diferencia media de temperaturas** (ΔT_m).

Este incremento se define como:

$$\Delta T_m = F \cdot \Delta T_{ln} \quad (4.4.3.3.5)$$

siendo F un factor que es función del tipo de fluidos, del número de pasos y de las temperaturas ($F \in (0,1)$).

Sólo en el caso en que el flujo sea *paralelo puro* o *contracorriente puro*, F será igual a 1, es decir:

$$\Delta T_m = \Delta T_{ln} \quad (4.4.3.3.6)$$

Se empieza suponiendo un **valor típico de F**, $F_{típico} = 0,75$, y después, una vez elegido el número de pasos por tubos y carcasa, este factor se corrige con una gráfica del tipo que se muestra a continuación. La mencionada aquí es para cuando hay un paso por

carcasa y dos o más pasos por tubos, aunque existen más gráficas en la bibliografía para distintas configuraciones de pasos:

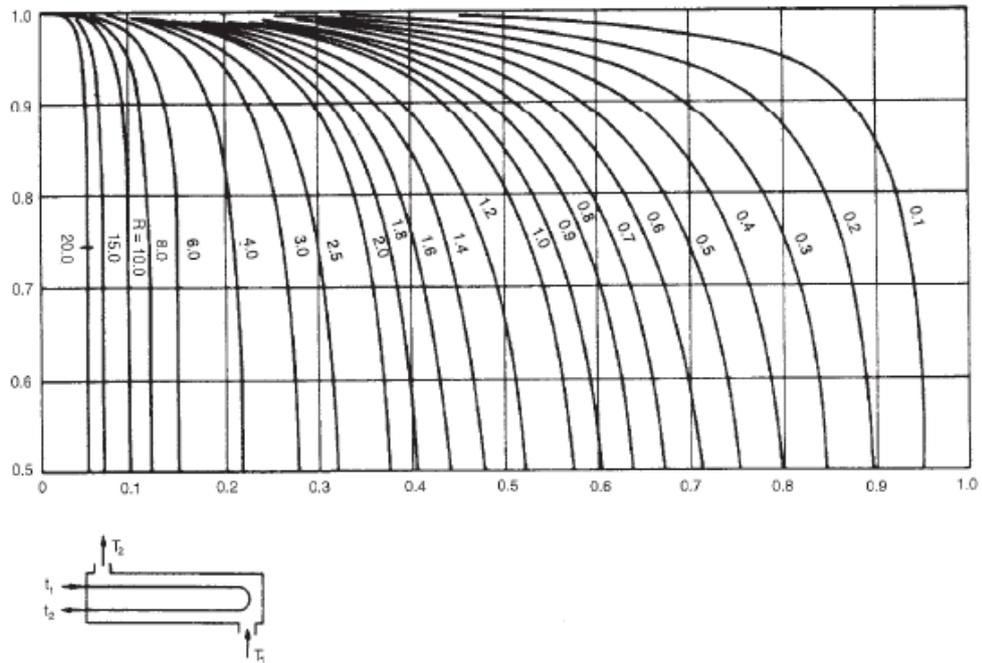


Figure 12.19. Temperature correction factor: one shell pass; two or more even tube passes

Los parámetros **R** y **S** se hallan con las siguientes expresiones:

$$R = \frac{T_{1,ent} - T_{1,sal}}{T_{2,sal} - T_{2,ent}} \quad (4.4.3.3.7)$$

$$S = \frac{T_{2,sal} - T_{2,ent}}{T_{1,ent} - T_{2,ent}} \quad (4.4.3.3.8)$$

d) Cálculo del **área supuesta** ($A_{supuesta}$) con el valor de $U_{supuesto}$.

$$A_{supuesta} = \frac{q}{U_{supuesto} \cdot \Delta T_m} \quad (4.4.3.3.9)$$

e) Elección de **dimensiones de los tubos** de entre los siguientes valores.

Tabla 4.4.3.3.6. Dimensiones standard para tubos de acero.

Standard dimensions for steel tubes					
Outside diameter (mm)	Wall thickness (mm)				
16	1.2	1.6	2.0	—	—
20	—	1.6	2.0	2.6	—
25	—	1.6	2.0	2.6	3.2
30	—	1.6	2.0	2.6	3.2
38	—	—	2.0	2.6	3.2
50	—	—	2.0	2.6	3.2

Las longitudes de los tubos de acero normalizadas son: 6 ft (1,83 m), 8 ft (2,44 m), 12 ft (3,66 m), 16 ft (4,88 m), 20 ft (6,10 m), 24 ft (7,32 m).

En primer lugar se empezará diseñando con valores típicos para tubos de intercambiadores como son:

Diámetro externo: $d_o = 20 \text{ mm}$

Espesor: $e = 1,6 \text{ mm}$

Longitud de tubo: $L = 4,88 \text{ m}$

f) Cálculo del **número de tubos (N_t)**.

Para hallar el número de tubos se emplearán los datos del área supuesta, el diámetro externo de tubo que se ha tomado y la longitud de los mismos.

$$N_t = \frac{A_{supuesta}}{\pi \cdot d_o \cdot L} \quad (4.4.3.3.10)$$

g) Cálculo de la **velocidad del fluido que circula por los tubos (u_{tubos})**.

$$u_{tubos} = \frac{\frac{\dot{m}_{fluido \text{ tubos}}}{\rho_{fluido \text{ tubos}}} / \frac{N_t}{N_p}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_i^2} \quad (4.4.3.3.11)$$

siendo d_i el diámetro interno del tubo que se calcula como $d_i = d_o - 2 \cdot e$ y N_p es el número de pasos por tubos.

Hay que tener en cuenta que las velocidades normales para fluidos son:

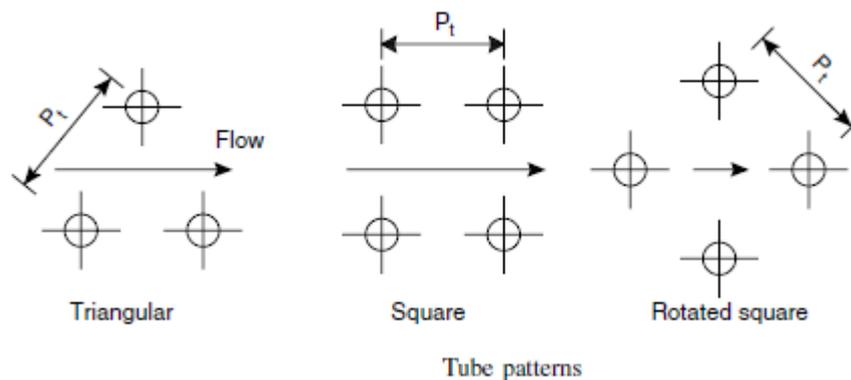
- Para líquidos: $u_{líquidos} = 1 - 3 \text{ m/s}$
- Para gases: $u_{gases} = 20 - 30 \text{ m/s}$

Si la velocidad por el interior de tubos es muy alta, se puede aumentar la sección de los tubos, lo que se consigue aumentando el diámetro de los mismos, de forma que disminuya el número de tubos manteniendo la longitud de los mismos constante.

Si la velocidad es, por el contrario, muy baja, se puede disminuir el diámetro de los tubos, o también reducir el número de tubos y aumentar su longitud manteniendo el diámetro constante, o también aumentar el número de pasos por tubos.

h) Cálculo de los parámetros K_1 y n_1 .

Estos dos parámetros son función de la distribución de los tubos. Esta distribución puede ser:



Y según esta distribución, los parámetros K_1 y n_1 son:

Tabla 4.4.3.3.7. Parámetros K_1 y n_1 para las distintas distribuciones de tubos.

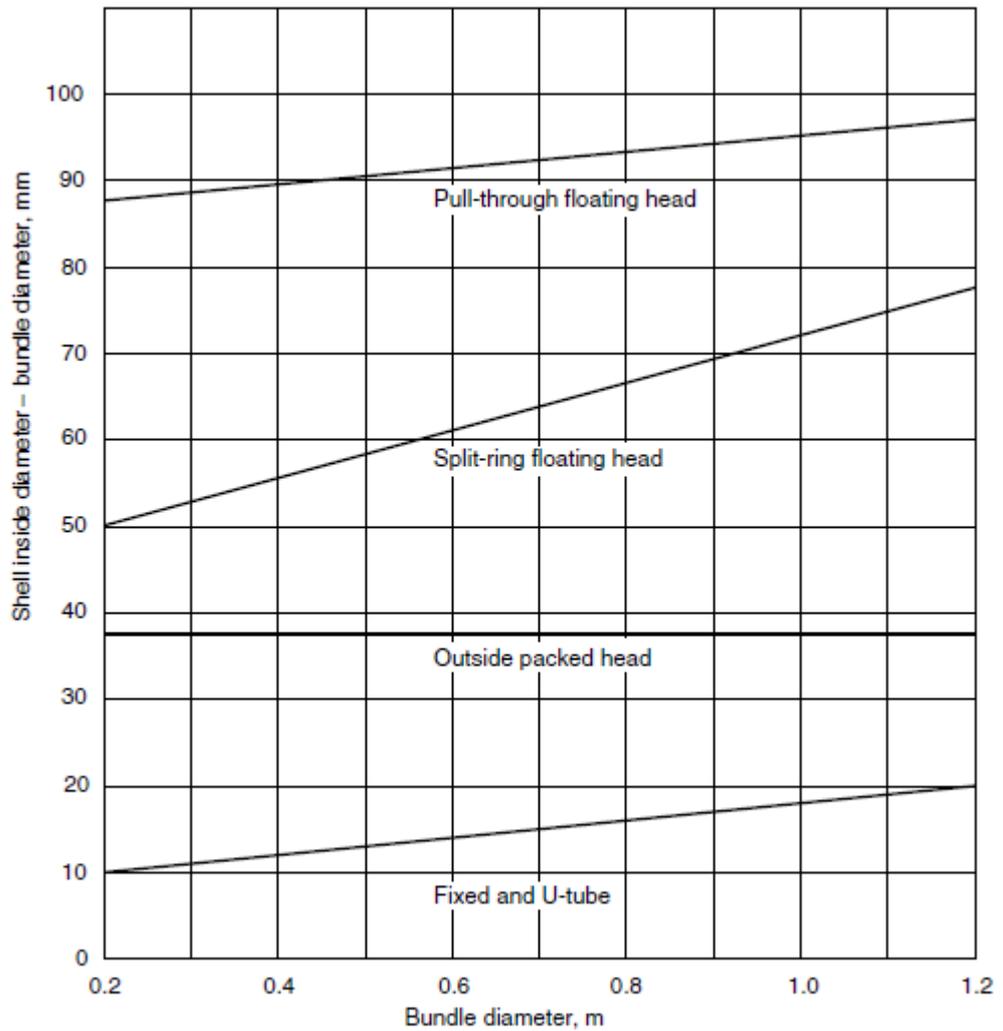
Triangular pitch, $p_t = 1.25d_o$					
No. passes	1	2	4	6	8
K_1	0.319	0.249	0.175	0.0743	0.0365
n_1	2.142	2.207	2.285	2.499	2.675
Square pitch, $p_t = 1.25d_o$					
No. passes	1	2	4	6	8
K_1	0.215	0.156	0.158	0.0402	0.0331
n_1	2.207	2.291	2.263	2.617	2.643

i) Cálculo del **diámetro de bancada (D_b)**.

La expresión es la siguiente:

$$D_b = d_o \cdot \left(\frac{N_t}{k_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \quad (4.4.3.3.12)$$

Con este diámetro de bancada, se comprueba que el mismo está dentro del rango de la siguiente gráfica:



Las diferentes rectas se refieren a distintas configuraciones relacionadas con la limpieza del cambiador.

Si este diámetro de bancada fuera menor que 0,2 m o mayor que 1,2 m, se modificarán los distintos parámetros de los que depende (d_o , N_t , k_1 y n_1), hasta conseguir que $D_b \in (0,2 \text{ m}-1,2 \text{ m})$.

j) Cálculo del **número de Reynolds del fluido de tubos (Re_{tubos})**.

$$Re_{\text{tubos}} = \frac{\dot{m}_{\text{fluido tubos}}}{n_{\text{tubos}}} \cdot \frac{4}{\pi \cdot d_i} \cdot \frac{1}{\mu} \quad (4.4.3.3.13)$$

Siendo \dot{m} ($\frac{\text{kg}}{\text{s}}$) el flujo másico y μ ($\frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}}$) la viscosidad del fluido que circula por los tubos, n_{tubos} el número de tubos y d_i diámetro interno de los mismos (m).

Se utiliza esta expresión para calcular el Re, porque por los tubos circulan gases, y como la temperatura varía a lo largo del cambiador, variará su densidad. De esta manera se expresa la densidad en función del flujo másico y, como este no varía, será más exacto el resultado obtenido con esta expresión que la que se obtendría por la expresión típica del Reynolds ($Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_i}{\mu}$).

k) Se calcula el **número de Prandtl del fluido de tubos (Pr_{tubos})**.

$$Pr_{\text{tubos}} = \frac{c_p \text{ fluido tubos} \cdot \mu_{\text{fluido tubos}}}{k_{\text{fluido tubos}}} \quad (4.4.3.3.14)$$

donde c_p es el calor específico del fluido de tubos ($\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$), μ su viscosidad ($\frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}}$) y k su conductividad térmica ($\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$).

l) Cálculo de la relación **L/d_i** .

Es decir, la longitud de los tubos dividida por el diámetro interno de los mismos.

$$\frac{L}{d_i} = \frac{L}{D} \quad (4.4.3.3.15)$$

m) Cálculo del **número de Nusselt para el fluido de tubos (Nu_{tubos})**.

En el caso de estar operando con gases, la expresión más correcta para calcular el número de Nusselt es la correlación de Sieder y Tate:

$$Nu_{tubos} = 0,021 \cdot Re_{tubos}^{0,8} \cdot Pr_{tubos}^{0,33} \quad (4.4.3.3.16)$$

Se trata de sustituir los valores de Re y Pr del fluido de tubos.

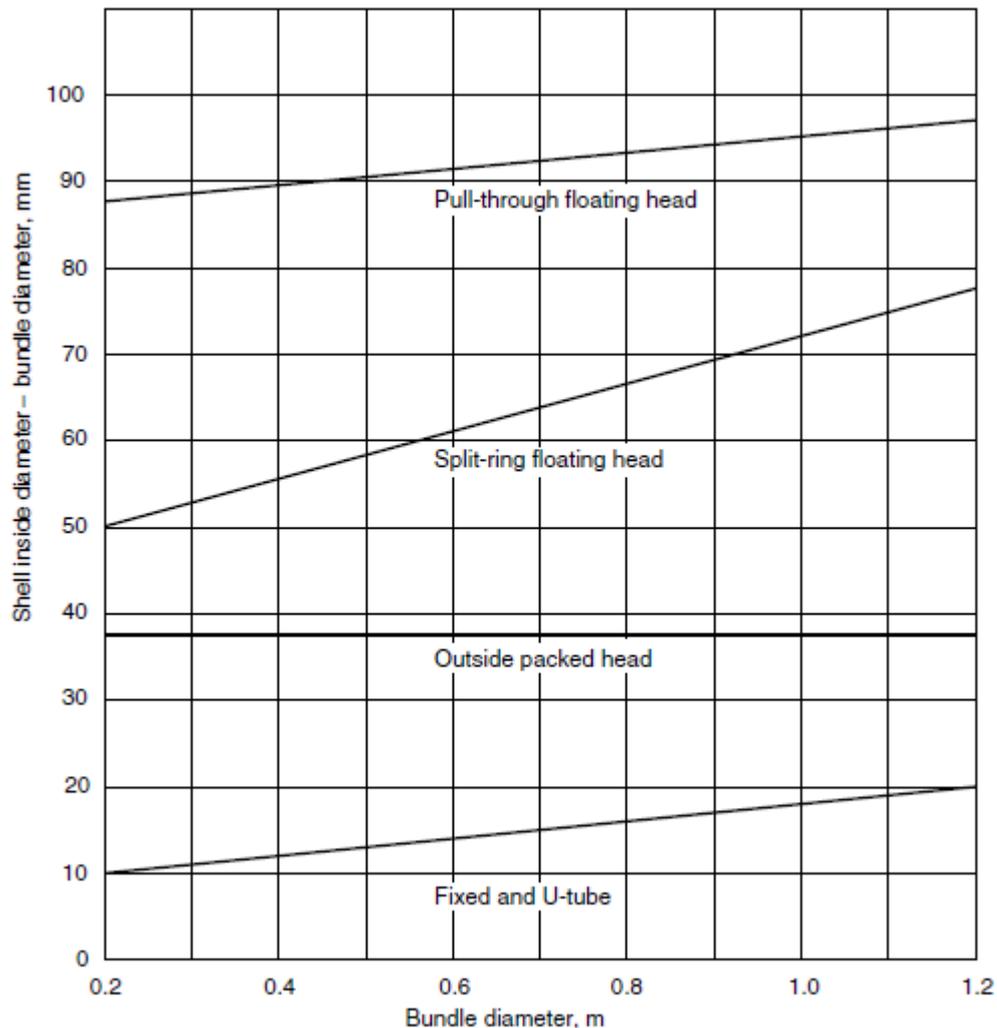
ñ) Cálculo del **coeficiente individual de transmisión de calor del fluido de tubos (h_{tubos})**.

$$h_{tubos} = \frac{Nu_{tubos} \cdot k_{fluido\ tubos}}{d_i} \quad (4.4.3.3.17)$$

n) Cálculo de la diferencia entre el diámetro de carcasa (D_s) y el de bancada (D_b).

$$D_s - D_b \quad (4.4.3.3.18)$$

Se emplea la siguiente gráfica, eligiendo una de las rectas en función de la limpieza de los tubos y de la carcasa:



Se entra por el eje de abscisas (D_b) hasta cortar con la recta considerada y se lee el valor de $D_s - D_b$ en el eje de ordenadas.

o) Cálculo del **diámetro de carcasa (D_s)**.

Se conocen los valores de D_b y $D_s - D_b$, por lo que el cálculo de D_s es inmediato.

p) Cálculo de la **distancia entre placas deflectoras (l_B)**.

$$l_B = \frac{D_s}{5} \quad (4.4.3.3.19)$$

q) Cálculo de **p_t (tube pitch)**.

Para las distribuciones triangular (triangular pitch) y cuadrada (square pitch), p_t es igual a:

$$p_t = 1,25 \cdot d_o \quad (4.4.3.3.20)$$

r) Cálculo del **área transversal de flujo (A_s)**.

$$A_s = \frac{(p_t - d_o) \cdot D_s \cdot l_B}{p_t} \quad (4.4.3.3.21)$$

s) Cálculo de la **velocidad másica del fluido de carcasa (G_s)**.

$$G_s = \frac{\dot{m}_{\text{fluido carcasa}}}{A_s} \quad (4.4.3.3.22)$$

t) Cálculo del **diámetro hidráulico equivalente (d_e)**.

Para una distribución de tubos cuadrada (square pitch):

$$d_e = \frac{1,27}{d_o} \cdot (p_t^2 - 0,785 \cdot d_o^2) \quad (4.4.3.3.23)$$

Y para una triangular (triangular pitch):

$$d_e = \frac{1,10}{d_o} \cdot (p_t^2 - 0,917 \cdot d_o^2) \quad (4.4.3.3.24)$$

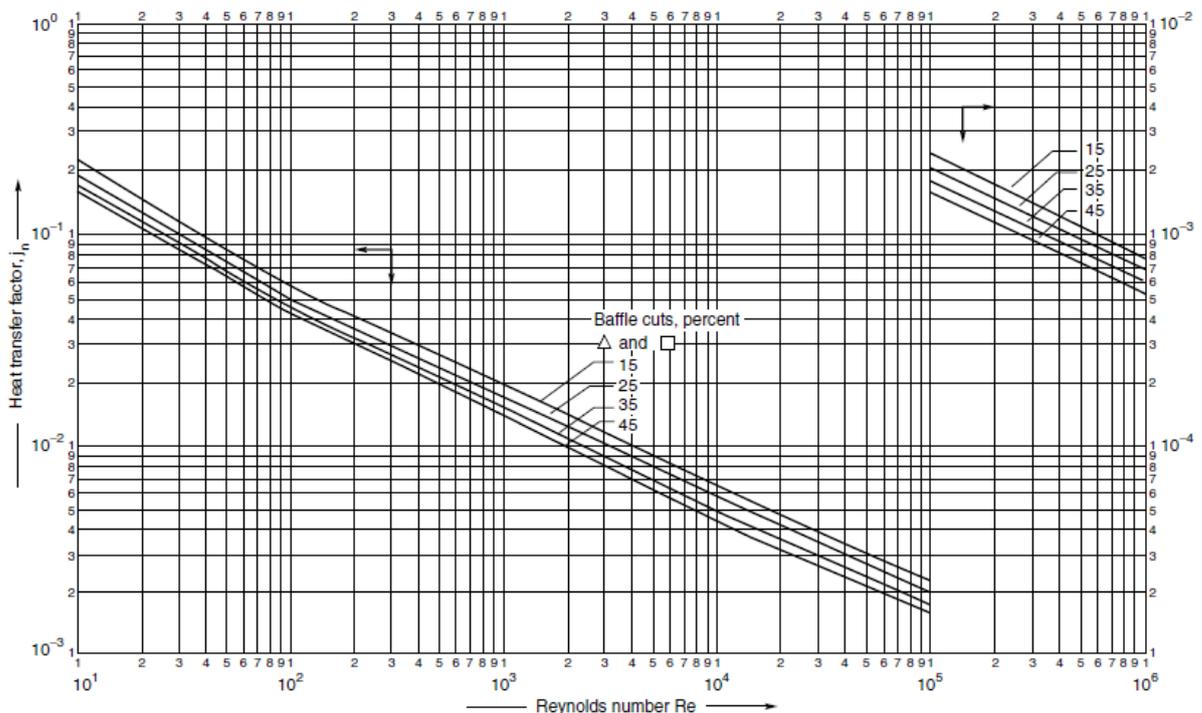
u) Cálculo del **número de Reynolds para el fluido de carcasa ($Re_{carcasa}$)**.

$$Re_{carcasa} = \frac{d_e \cdot G_s}{\mu_{fluido carcasa}} \quad (4.4.3.3.25)$$

v) Cálculo del **número de Prandtl para el fluido de carcasa ($Pr_{carcasa}$)**.

$$Pr_{carcasa} = \frac{c_{p \text{ fluido carcasa}} \cdot \mu_{fluido carcasa}}{k_{fluido carcasa}} \quad (4.4.3.3.26)$$

w) Cálculo del **factor de transferencia de calor para carcasa ($j_{h carcasa}$)**.



Se entra por el eje de abscisas con el valor del $Re_{carcasa}$ hasta una de las líneas (en este caso hasta la línea de 25%) y se lee el valor de j_h en el eje de ordenadas.

x) Cálculo del **coeficiente individual de transmisión de calor del fluido de carcasa ($h_{carcasa}$)**.

La expresión para calcular el coeficiente individual de carcasa será:

$$h_{carcasa} = j_{h carcasa} \cdot Re_{carcasa}^{0,33} \cdot Pr_{carcasa} \cdot \frac{k_{fluido de carcasa}}{d_E} \quad (4.4.3.3.27)$$

CÁLCULO DEL COEFICIENTE GLOBAL (U)

Para tubos de sección circular:

$$\frac{1}{U_o} = \frac{d_o}{d_i \cdot h_i} + \frac{d_o \cdot \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2 \cdot k_w} + \frac{1}{h_o} + \frac{d_o}{d_i \cdot h_{id}} + \frac{1}{h_{od}} \quad (4.4.3.3.28)$$

donde $h_i = h_{tubos}$, $h_o = h_{carcasa}$, h_{id} es el coeficiente de ensuciamiento de tubos y h_{od} el coeficiente de ensuciamiento de carcasa y k_w es la conductividad del material de que están hechos los tubos del cambiador.

Los valores típicos de los coeficientes de ensuciamiento vienen dados en la siguiente tabla:

Tabla 4.4.3.3.8. Coeficientes de ensuciamiento.

Fouling factors (coefficients), typical values		
Fluid	Coefficient (W/m ² °C)	Factor (resistance) (m ² °C/W)
River water	3000–12,000	0.0003–0.0001
Sea water	1000–3000	0.001–0.0003
Cooling water (towers)	3000–6000	0.0003–0.00017
Towns water (soft)	3000–5000	0.0003–0.0002
Towns water (hard)	1000–2000	0.001–0.0005
Steam condensate	1500–5000	0.00067–0.0002
Steam (oil free)	4000–10,000	0.0025–0.0001
Steam (oil traces)	2000–5000	0.0005–0.0002
Refrigerated brine	3000–5000	0.0003–0.0002
Air and industrial gases	5000–10,000	0.0002–0.0001
Flue gases	2000–5000	0.0005–0.0002
Organic vapours	5000	0.0002
Organic liquids	5000	0.0002
Light hydrocarbons	5000	0.0002
Heavy hydrocarbons	2000	0.0005
Boiling organics	2500	0.0004
Condensing organics	5000	0.0002
Heat transfer fluids	5000	0.0002
Aqueous salt solutions	3000–5000	0.0003–0.0002

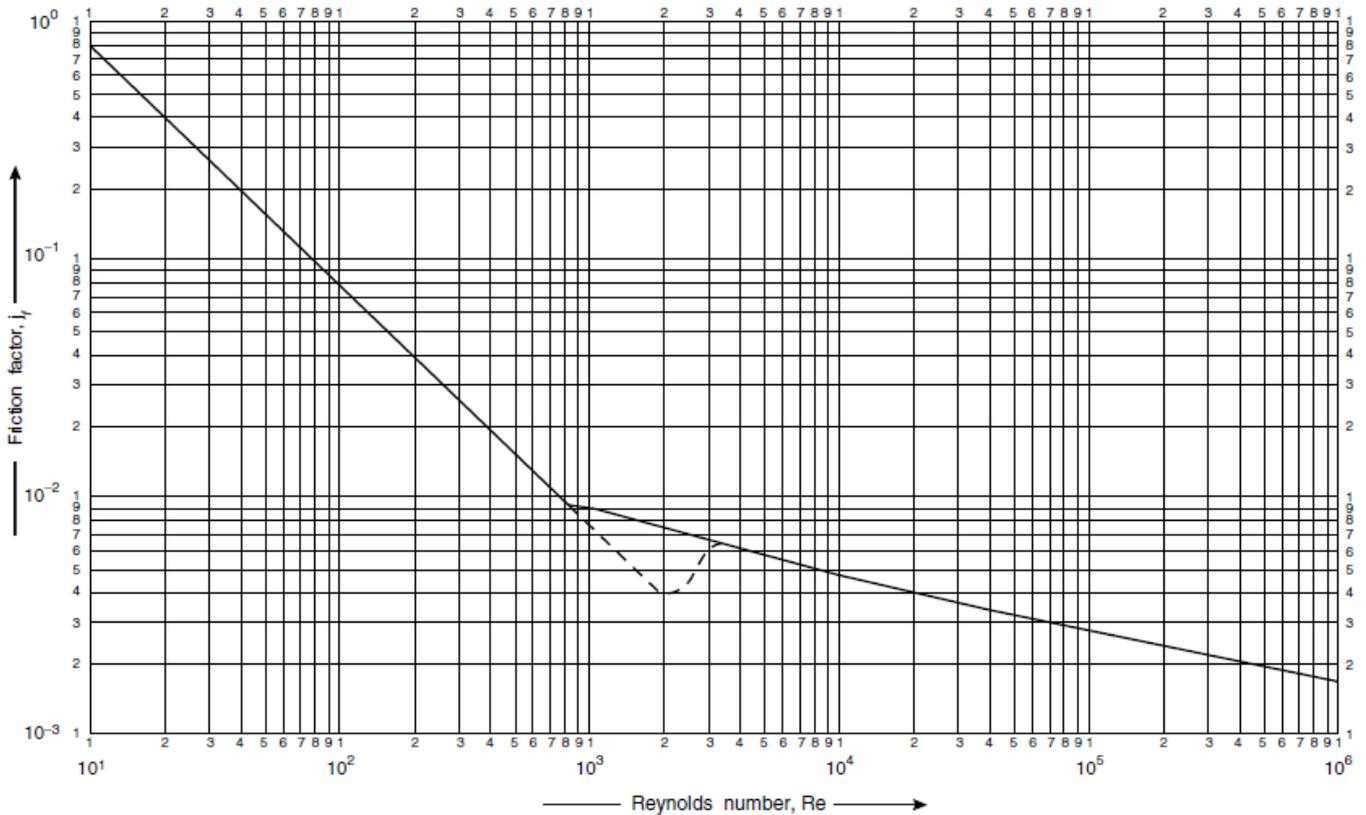
Para todos los casos se tomará un factor de ensuciamiento de 5000 W/m² °C (“flue gases”).

Si al calcular el valor del coeficiente global (U) es mayor o igual que el supuesto, el cálculo se da por finalizado. Si es menor, se deben variar los distintos parámetros hasta que sea mayor o igual.

CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN EN TUBOS (ΔP_{tubos})

a) Cálculo del factor de fricción en los tubos ($j_{f \text{ tubos}}$).

Para ello se emplea la siguiente gráfica:



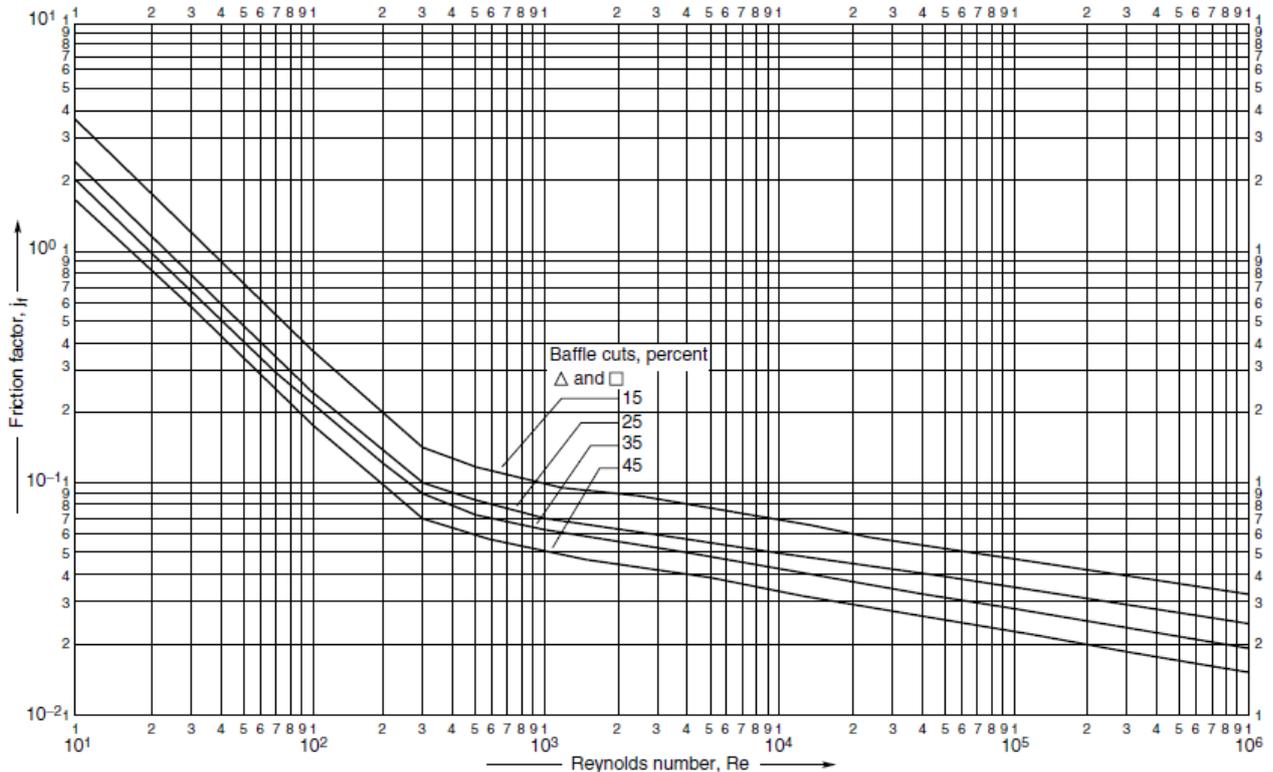
Se entra por el eje de abscisas con el valor obtenido para el Re_{tubos} hasta que corte a la gráfica y se lee el valor de j_f en el eje de ordenadas.

b) Cálculo de la caída de presión en los tubos (ΔP_{tubos}).

$$\Delta P_{\text{tubos}} = N_p \cdot \left(8 \cdot j_{f \text{ tubos}} \cdot \frac{L}{d_i} + 2,5 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{fluido tubos}} \cdot u_{\text{tubos}}^2}{2} \quad (4.4.3.3.29)$$

CÁLCULO DE LA CAÍDA DE PRESIÓN EN CARCASA ($\Delta P_{carcasa}$)

a) Cálculo del factor de fricción en la carcasa ($j_{f carcasa}$).



Se entra por el eje de abscisas con el valor obtenido para el $Re_{carcasa}$ hasta que corte a una de las líneas propuestas y se lee el valor de $j_{f carcasa}$ en el eje de ordenadas.

b) Cálculo de la caída de presión en la carcasa ($\Delta P_{carcasa}$).

$$\Delta P_{carcasa} = 8 \cdot j_{f carcasa} \cdot \left(\frac{D_s}{d_e}\right) \cdot \left(\frac{L}{l_B}\right) \frac{\rho_{fluido carcasa} \cdot u_{carcasa}^2}{2} \quad (4.4.3.30)$$

Si las caídas de presión fueran muy elevadas, se debe seleccionar otro tipo de intercambiador o cambiar sus dimensiones.

Si la caída de presión en carcasa es muy elevada, se puede reducir incrementando el paso por carcasa ("baffle pitch"). Doblando el paso, se reduce a la mitad la velocidad del fluido en la carcasa, lo cual supone una disminución de la caída de presión en un factor de $(1/2)^2$ aproximadamente.

Así quedaría que la caída de presión en la carcasa sería:

$$\Delta P_{carcasa} = \frac{1}{4} \cdot \Delta P_{carcasa} \text{ (obtenida inicialmente)} \quad (4.4.3.3.31)$$

Esta variación también supondrá un cambio en el coeficiente de transmisión de calor de carcasa, el cual deberá corregirse con un factor igual a $(1/2)^{0,8}$ ($h_{carcasa} \propto Re^{0,8} \propto u_{carcasa}^{0,8}$). Este coeficiente de carcasa sería:

$$h_{carcasa} = \left(\frac{1}{2}\right)^{0,8} \cdot h_{carcasa} \text{ (obtenido inicialmente)} \quad (4.4.3.3.32)$$

4. PURIFICACIÓN DE LOS GASES PROCEDENTES DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN

El objetivo de este proyecto es el dimensionado de una planta para la producción de gas de síntesis, es decir, mayoritariamente CO e H₂, a partir de biomasa. Sin embargo, las corrientes que se obtienen a la salida de las etapas de pirólisis y gasificación contienen otros gases, como son CO₂ y CH₄, que es necesario eliminar. Para ello, se van a proponer una serie de alternativas que permitan la purificación del gas de síntesis. El gas que se encuentra en mayor proporción es el CO₂, por lo que se buscarán métodos específicos para la eliminación del mismo [20].

a) ABSORCIÓN QUÍMICA

Se basa en la transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a purificar y un líquido, denominado absorbedor, que posee propiedades selectivas de absorción. En muchos casos la misma se produce conjuntamente con una reacción química que “absorbe” una sustancia seleccionada según las características químicas de ambos.

En este proceso el CO₂ reacciona con un líquido de absorción. Para ello se utilizan compuestos químicos (aminas y nuevos absorbentes en investigación) con gran afinidad de compuestos ácidos (CO₂) y se usan como solventes formulados, en una mezcla especial para atenerse a la tarea de separación. Algunos de ellos también contienen activadores para promover la transferencia de masa en la absorción. En la tabla 4.4.3.4.1 se muestran solventes usados comúnmente para llevar a cabo esta tarea.

Tabla 4.4.3.4.1. Solventes utilizados en el proceso de absorción de CO₂.

Tipo de solvente	Ejemplo
Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA) Diglicolamina (DGA)
Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA) Diisopropanoalmina (DIPA)
Aminas terciarias	Metildietanolamina (MDEA) Tietanolamina (TEA)
Soluciones de sal alcalina	Carbonato de potasio

Actualmente los siguientes procesos de solvente están comercialmente disponibles para el tratamiento del CO₂.

- Kerr-McGee/ABB Lummus Crest Process (Barchas and Davis, 1992).
- Fluor Daniel ECONAMINE Process (Sander and Mariz, 1992, Chapel et al., 1999).
- Kansai Electric Power Co., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Process (Mimura et al., 2000).

El detalle del proceso se observa en la figura 4.4.3.4.1. El sistema se descompone en dos etapas principales: absorción y regeneración (incremento de temperatura e consumo energía).

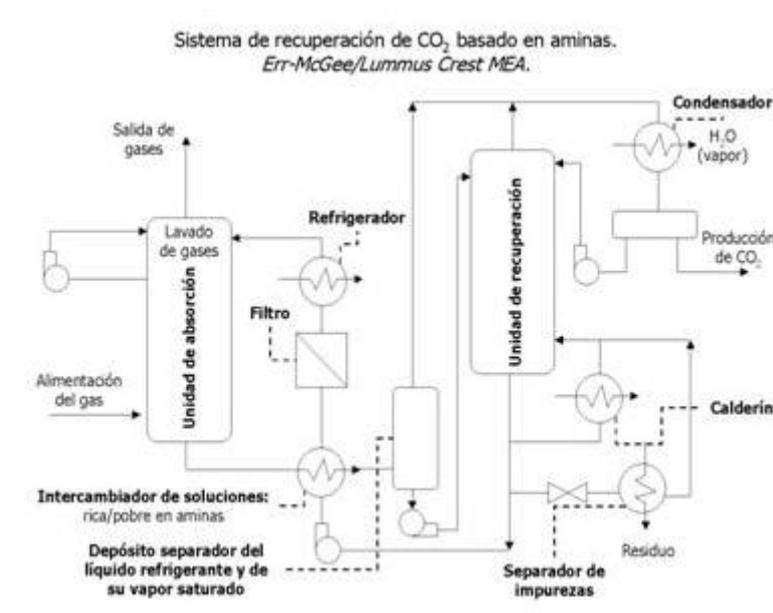


Figura 4.4.3.4.1. Detalle del proceso de absorción química.

Las etapas del proceso se describen básicamente en el esquema de la figura 4.4.3.4.2.

1. El gas que contiene el CO₂ se pone en contacto con un absorbente líquido capaz de capturar el CO₂.
2. El absorbente cargado con CO₂ se transporta a otra torre donde se regenera mediante cambios de temperatura o presión y libera el CO₂.
3. El absorbente regenerado se envía de nuevo al proceso de captura de CO₂.

4. Para contrarrestar las pérdidas de actividad del absorbente, se introduce siempre nuevo absorbente.

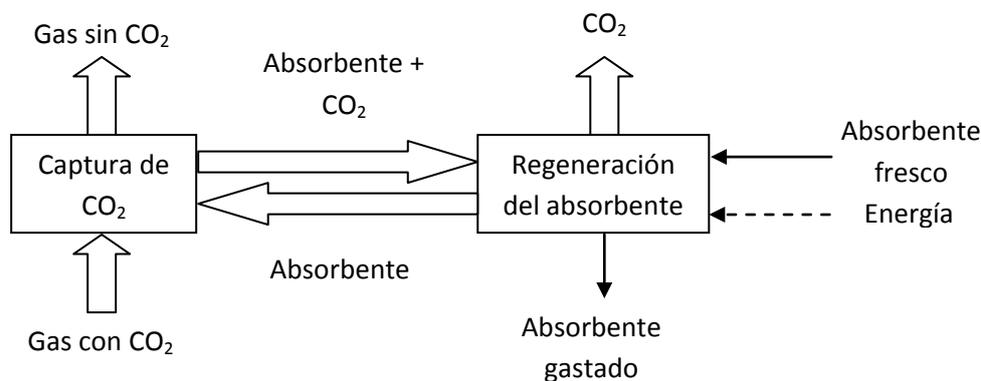


Figura 4.4.3.4.2. *Etapas del proceso de absorción química.*

Al utilizar este sistema no se pueden despreciar sus características básicas de operación, que pueden determinar su viabilidad. Dentro de ellas se mencionan las siguientes:

1. La reacción química del proceso se realiza a alta temperatura.
2. El sistema consta de un reactor a modo de absorbedor y otro que actúa de regenerador de la amina.
3. El proceso de regeneración requiere un considerable consumo de energía.
4. El sistema necesita de un tratamiento previo a los gases de combustión, debido a que las aminas son altamente atacables por los óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x y SO_x).

b) CICLO DE CALCINACIÓN/CARBONATACIÓN

Esta combinación de procesos se basa en la absorción química, usando caliza como sorbente. La carbonatación es una reacción exotérmica donde los reactivos CO_2 y CaO reaccionan para producir CaCO_3 . La energía que se desprende en esta reacción es de 430 kcal/kg CaCO_3 . La calcinación, sin embargo, es el proceso inverso, donde se produce la desorción del CO_2 y CaO mediante la descomposición de la caliza en presencia de calor.

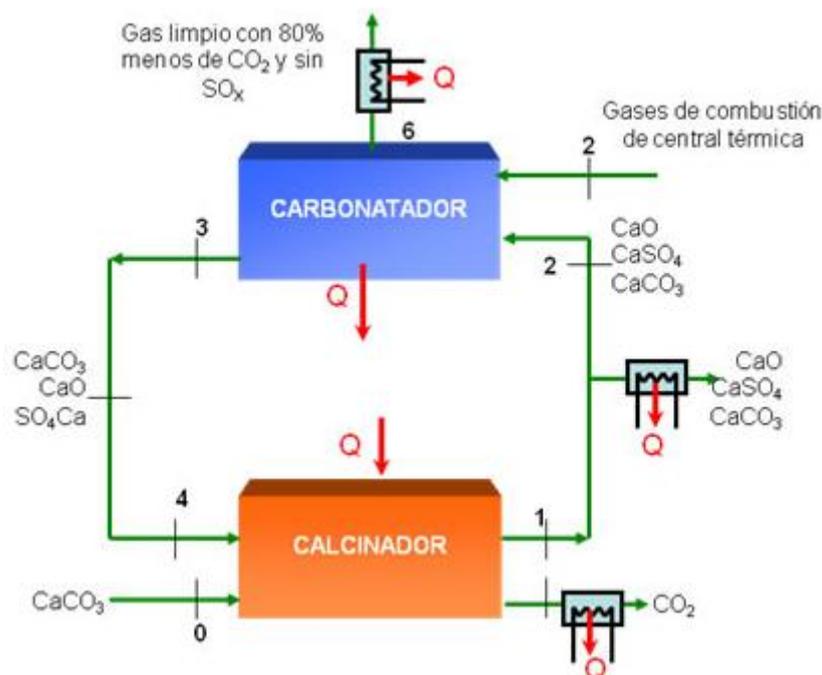


Figura 4.4.3.4.3. Esquema de funcionamiento de la tecnología calcinación/carbonatación.

Las etapas de este proceso son:

1. La corriente de gases a tratar se toma antes de la entrada a la desulfuradora (D.G.C.).
2. El proceso propuesto trabajará en dos lechos fluidizados circulantes interconectados, trabajando a una temperatura de 650°C el que actúa como carbonatador, y a 875°C el que trabaja como calcinador.
3. El calcinador trabajará en oxi-combustión, con el objetivo de generar una corriente alta de CO₂ en los gases de salida.
4. La recuperación de calor en el nuevo ciclo propuesto se realizará mediante un ciclo agua-vapor supercrítico.

Visualizando la implementación de una planta con este sistema de captura se pueden destacar tres puntos necesarios.

1. Oxi-combustión en lecho fluidizado circulante atmosférico (CFB).

2. Planta de carbonatación-calcinación en conexión con una planta de carbón existente.
3. Planta de carbonatación-calcinación para central de generación nueva.

El proceso en sí es complejo de integrar, sumado al hecho de que la oxi-combustión está en fase de desarrollo. Sin embargo, se extraen características importantes, como los bajos costos que lo hacen competitivo con las técnicas de absorción, el hecho de que la desulfuración sea parte del proceso, incluyendo la purga que tiene uso económico con las cementeras y finalmente, una generación extra de energía eléctrica que concentra bajas emisiones de CO₂ que es el objetivo perseguido.

c) ADSORCIÓN FÍSICA

Utiliza materiales capaces de adsorber el CO₂ generalmente a altas temperaturas, para luego recuperarlo mediante procesos de cambio de temperatura o presión (procesos TSA y PSA respectivamente).

Entre los adsorbentes se encuentran:

1. Carbón activo
2. Materiales mesoporosos
3. Zeolitas
4. Alúminas e hidrotalcitas

d) MEMBRANAS

Este proceso se utiliza para la captura de altas concentraciones de CO₂ en gas natural a alta presión, de lo contrario (a baja presión) la fuerza de separación necesaria para el gas sería muy baja. Dentro de las limitaciones de este sistema, cabe destacar un mayor gasto de energía y por tanto, una ineficiencia frente a la absorción química, así como el menor porcentaje de eliminación de CO₂. Esto indica principalmente que el sistema no está muy desarrollado y las membranas más eficientes aún no se han encontrado, pero como sistema es prometedor dado las ventajas operacionales que posee y que se mencionan a continuación.

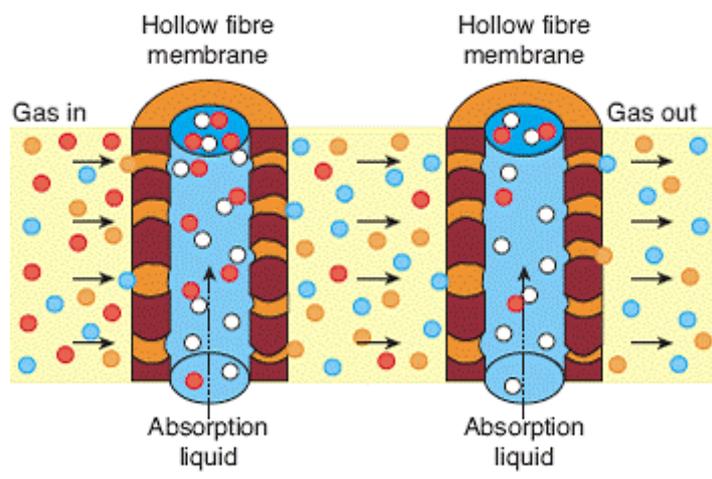


Figura 4.4.3.4.4. Esquema de funcionamiento del sistema de membranas.

1. Los flujos de gas y líquido son independientes, lo que evita problemas en las columnas, ya sea de inundación o espumado.
2. No se necesita un lavado posterior del absorbente para recuperar líquido de absorción.
3. Se opera en condiciones termodinámicamente óptimas, no condicionadas por las condiciones hidrodinámicas del equipo de contacto.
4. El equipamiento es compacto a través del uso de fibra porosa de membrana.

Para optimizar el uso de las membranas en el proceso, estas deben presentar algunas características particulares:

1. La permeabilidad determinará el área de membrana necesaria para el proceso.
2. La selectividad (ratio de permeabilidades) determinará la pureza del producto final. Si la selectividad es baja podrían ser necesarios procesos posteriores de reciclaje.
3. La permeabilidad y selectividad de la membrana están correlacionadas negativamente, por lo que se necesita encontrar un óptimo intermedio de rendimiento.

4. La estabilidad es un tema importante para este procedimiento, por lo que una solución para ello es utilizar soportes porosos como pueden ser el vidrio, la cerámica o el metal.

Las membranas se pueden clasificar en orgánicas e inorgánicas, destacando que las membranas orgánicas no son resistentes a altas temperaturas como lo son las inorgánicas.

Las membranas orgánicas utilizadas comercialmente son las poliméricas, las cuales se utilizan para los siguientes procesos:

1. Separación de CO_2 y CH_4 a alta presión.
2. Separación de CO_2 y N_2 , como parte del proceso de post-combustión. En este proceso tanto la presión del flujo de gas como la selectividad de la membrana deben ser bajas, por lo que requiere etapas posteriores de reciclaje haciendo el procedimiento no rentable.

En las membranas inorgánicas se encuentran más opciones en cuanto al tipo de membrana:

1. Membranas metálicas, utilizadas en la captura en pre-combustión, separando CO_2 e H_2 mediante compuestos con aleaciones Pd.
2. Membranas microporosas, también utilizadas en la captura en pre-combustión separando CO_2 y H_2 . Para este proceso la selectividad que se puede obtener actualmente no es suficiente para separar más de 99.99% de H_2 .
3. Membranas transportadoras de iones, las cuales pueden ser usadas tanto en captura en pre-combustión como captura en oxi-combustión. Para el primer caso se utilizan membranas conductoras de protones y para el segundo membranas conductoras de oxígeno.

e) DESTILACIÓN CRIOGÉNICA

Consiste en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las cuales los componentes del gas se pueden separar en una columna de destilación. Esta

tecnología se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO₂ de alta pureza. Un esquema básico se muestra en la figura 4.4.3.4.5.

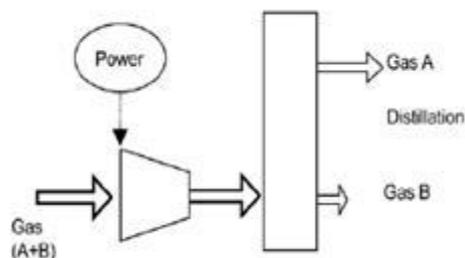


Figura 4.4.3.4.5. Esquema básico de la destilación criogénica.

Las aplicaciones de este sistema son:

1. Separación de CO₂ y CH₄ en gas natural, donde se puede obtener entre 1 y 80% del CO₂ a alta presión (hasta 200 bar).
2. Separación de CO₂ y H₂ en gas sintético. En este proceso se obtiene entre 20 y 40% con presiones entre 10 y 80 bar.
3. Purificación de los gases de la combustión en el proceso de oxi-combustión, donde se pueden obtener concentraciones de CO₂ entre 75 y 90%.

El método de destilación criogénica se ha simulado utilizando el programa *Aspen HYSYS*, tanto para el efluente gaseoso procedente de la etapa de pirólisis como para el obtenido tras la etapa de gasificación.

El medio con el que opera el sistema es nitrógeno líquido que se introduce al proceso a una temperatura de 230°C. A esta temperatura extremadamente baja, no sólo los vapores sino también las sustancias gaseosas, condensan o congelan casi completamente.

El objetivo del proceso es obtener una corriente gaseosa lo más rica posible en CO e H₂ (gas de síntesis). El mismo consta de las siguientes etapas:

1. Compresión de la corriente gaseosa a tratar.

2. Primera etapa de enfriamiento de la corriente gaseosa con un refrigerante. En este caso, se utiliza R-170 como refrigerante, puesto que es capaz de trabajar a temperaturas de hasta -150°C , al ser su temperatura de vaporización de $-88,6^{\circ}\text{C}$ a presión atmosférica.
3. Segunda etapa de enfriamiento de la corriente gaseosa a tratar, utilizando para ello nitrógeno criogénico.

Purificación de la corriente gaseosa procedente de la etapa de pirólisis

El diagrama de flujo de la etapa de purificación del gas de síntesis se muestra en la figura 4.4.3.4.6. La corriente número 1P es la que se obtiene a la salida del ciclón, una vez se han eliminado las posibles partículas sólidas que hayan podido ser arrastradas por la corriente gaseosa de pirólisis. Esta corriente a 25°C y 1 bar, se comprime hasta 20 bar en un compresor, en el cual la temperatura se eleva hasta $511,5^{\circ}\text{C}$ como consecuencia de dicha compresión (corriente 2P). A continuación, la corriente 2P se enfría en una primera etapa con refrigerante R-170, siendo sus temperaturas inicial y final igual a -150 (corriente 3P) y -90°C (corriente 4P), respectivamente. La corriente a la salida de este intercambiador se encuentra a una temperatura de $-83,32^{\circ}\text{C}$ (corriente 5P). Esta se vuelve a enfriar en un segundo intercambiador, donde se utiliza nitrógeno criogénico a -230°C (corriente 6P). Así, la temperatura a la que desciende la corriente gaseosa es de -180°C (corriente 8P). En estas condiciones de presión y temperatura (20 bar y -180°C), la corriente 8P se puede separar en dos corrientes, 9P y 10P. De esta manera, se obtiene una corriente gaseosa rica en CO e H_2 . La corriente líquida está formada por todo el CO_2 formado en el proceso de pirólisis, así como por la mayor parte de N_2 y CH_4 . Además, en ella habrá una cantidad de CO de forma que el ratio molar de H_2/CO en la corriente gaseosa sea en torno a 3,90, lo cual permita utilizar el gas de síntesis producido para un posterior proceso de Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos líquidos ligeros. En la tabla 4.4.3.4.2 aparecen reflejadas todas las condiciones de cada una de las corrientes descritas en este proceso de purificación del gas de síntesis.

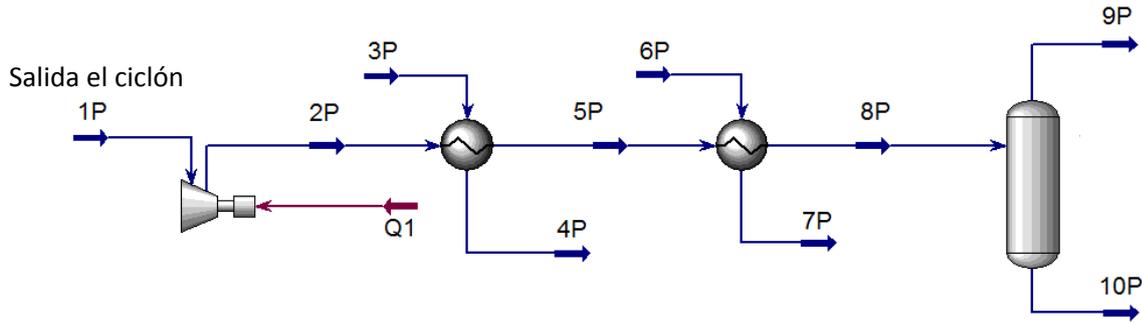


Figura 4.4.3.4.6. Diagrama de flujo para la purificación del syngas a la salida de la etapa de pirólisis.

La tabla de las distintas corrientes obtenidas en este proceso se muestra a continuación:

Tabla 4.4.3.4.2. Tabla de corrientes para el proceso de purificación del syngas a la salida de la etapa de pirólisis.

Flow Summary Table for Purification Syngas in Pyrolysis Process

Stream nº	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	10P
Temperature (°C)	25	511,5	-150	-90	-83,32	-230	-190	-180	-180	-180
Pressure (bar)	1	20	1	1	20	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	20	20	20
Vapor fraction	1	1	0	0	1	0	1	0,45	1	0
Mass flow (kg/h)	1573	1573	8801	8801	1573	1818	1818	1573	402,8	1170
Mole flow (kmol/h)	72,43	72,43	292,68	292,68	72,43	64,90	64,90	72,43	32,74	39,69
Component mole flow (kmol/h)										
Nitrogen	32,13	32,13	-	-	32,13	64,90	64,90	32,13	7,64	24,49
Carbon dioxide	4,92	4,92	-	-	4,92	-	-	4,92	-	4,92
Carbon monoxide	13,76	13,76	-	-	13,76	-	-	13,76	5,17	8,59
Hydrogen	19,66	19,66	-	-	19,66	-	-	19,66	19,66	-
Methane	1,97	1,97	-	-	1,97	-	-	1,97	0,26	1,70
R-170	-	-	292,68	292,68	-	-	-	-	-	-

Purificación de la corriente gaseosa procedente de la etapa de gasificación

El proceso para el tratamiento del efluente gaseoso procedente de la etapa de gasificación es análogo al descrito anteriormente para el caso de la etapa de pirólisis. En este caso, la corriente 1G es la que procede de la etapa de gasificación tras haber pasado por el ciclón. Esta corriente a 25°C y 1 bar, se comprime hasta 20 bar, alcanzando una temperatura de 495,7°C tras dicha compresión (corriente 2G). En la primera etapa de enfriamiento con el refrigerante R-170, la temperatura de esta corriente desciende hasta -63,44°C (corriente 5G). En la segunda etapa de enfriamiento, en este caso utilizando nitrógeno criogénico, la temperatura de la corriente a tratar alcanza -130°C. En estas condiciones, 20 bar y -130°C, se puede

obtener una corriente gaseosa rica en CO e H₂, siendo las cantidades de CO₂ y CH₄ en la misma despreciables (corriente 9G). La otra corriente obtenida, la corriente líquida (corriente 10G), está formada por todo el CO₂ formado en la etapa de gasificación.

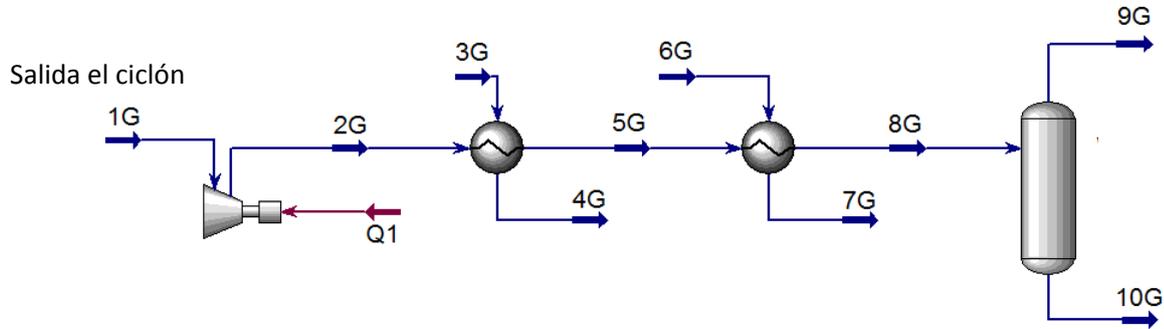


Figura 4.4.3.4.7. Diagrama de flujo para la purificación del syngas a la salida de la etapa de gasificación.

La tabla de corrientes se muestra a continuación:

Tabla 4.4.3.4.3. Tabla de corrientes para el proceso de purificación del syngas a la salida de la etapa de gasificación.

Flow Summary Table for Purification Syngas in Gasification Process

Stream nº	1G	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G	9G	10G
Temperature (°C)	25	495,7	-150	-90	-63,44	-230	-190	-130	-130	-130
Pressure (bar)	1	20	1	1	20	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	20	20	20
Vapor fraction	1	1	0	0	1	0	1	0,81	1	0
Mass flow (kg/h)	155,8	155,8	1286	1286	155,8	225,0	225,0	155,8	65,20	90,59
Mole flow (kmol/h)	10,99	10,99	42,75	42,75	10,99	8,03	8,03	10,99	8,93	2,06
Component mole flow (kmol/h)										
Nitrogen	-	-	-	-	-	8,03	8,03	-	-	-
Carbon dioxide	2,08	2,08	-	-	2,08	-	-	2,08	$1,79 \cdot 10^{-2}$	2,06
Carbon monoxide	1,78	1,78	-	-	1,78	-	-	1,78	1,78	-
Hydrogen	7,12	7,12	-	-	7,12	-	-	7,12	7,12	-
Methane	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	-	-	$1,09 \cdot 10^{-2}$	-	-	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	-
R-170	-	-	42,75	42,75	-	-	-	-	-	-

Por tanto, con este enfriamiento criogénico en dos etapas, se ha hecho una simulación en Aspen HYSYS que permite obtener un gas de síntesis con una pureza lo suficientemente elevada y con unas proporciones H₂/CO adecuadas para poder ser utilizado en un posterior proceso de Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos líquidos ligeros.

5. DIMENSIONADO DE TUBERÍAS

Los pasos para el dimensionado de tuberías se describen en los siguientes apartados.

a) Cálculo del **diámetro interior mínimo** ($D_{int\ mín}$).

Para diseñar una tubería, se parte del caudal que va a circular por la misma (Q) y se supone una velocidad típica en la misma en función del tipo de fluido que circule por ella.

Líquido $\Rightarrow u = 1-3\text{ m/s}$

Gas y vapor a baja presión $\Rightarrow u = 15-30\text{ m/s}$

Gas a presión $> 8\text{ atm} \Rightarrow u = 30-60\text{ m/s}$

Con estos datos de Q y $u_{supuesta}$ se halla el diámetro interior mínimo ($D_{int\ mín}$):

$$D_{int\ mín} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot u_{supuesta}}} \quad (4.4.3.5.1)$$

b) Selección del **diámetro nominal y del diámetro externo** (D_o).

Con el diámetro calculado, se recurre a la siguiente tabla, donde se seleccionará el diámetro nominal (y por tanto, el externo D_o) al cual pertenezca dicho diámetro interno. Esta tabla continúa.

Nominal pipe size (in.)	Outside diameter (in.)	Schedule no.	Wall thickness (in.)	Inside diameter (in.)	Cross-sectional area		Circumference (ft) or surface (ft/ft of length)		Capacity at 1 ft/s velocity	
					Metal (in. ²)	Flow (ft ²)	Outside	Inside	U.S. min	lb/h water
1/8"	0.405	10S	0.949	0.307	0.055	0.00051	0.106	0.0804	0.231	115.5
		40St, 40S	1.068	0.269	0.072	0.00040	0.106	0.0705	0.179	89.5
		80XS, 80S	0.095	0.215	0.093	0.00025	0.106	0.0563	0.113	56.5
1/4"	0.540	10S	0.065	0.410	0.097	0.00092	0.141	0.107	0.412	206.5
		40St, 40S	0.088	0.364	0.125	0.00072	0.141	0.095	0.323	161.5
		80XS, 80S	0.119	0.302	0.157	0.00050	0.141	0.079	0.224	112.0
3/8"	0.675	10S	0.065	0.545	0.125	0.00162	0.177	0.143	0.727	363.5
		40ST, 40S	0.091	0.493	0.167	0.00133	0.177	0.129	0.596	298.0
		80XS, 80S	0.126	0.423	0.217	0.00098	0.177	0.111	0.440	220.0
1/2"	0.840	5S	0.065	0.710	0.158	0.00275	0.220	0.186	1.234	617.0
		10S	0.083	0.674	0.197	0.00248	0.220	0.176	1.112	556.0
		40ST, 40S	0.109	0.622	0.250	0.00211	0.220	0.163	0.945	472.0
		80XS, 80S	0.147	0.546	0.320	0.00163	0.220	0.143	0.730	365.0
		160	0.188	0.464	0.385	0.00117	0.220	0.122	0.527	263.5
XX	0.294	0.252	0.504	0.00035	0.220	0.066	0.155	77.5		

Se toma el diámetro nominal correspondiente

23:

Se busca en esta columna entre qué valores se encuentra el diámetro interior mínimo calculado

c) Cálculo del **espesor mínimo de la tubería (t)**.

$$t = \left(\frac{P \cdot D_o}{2 \cdot S \cdot E} + C \right) \cdot M \quad (4.4.3.5.2)$$

siendo t el espesor mínimo del tubo (in), P la presión interna de diseño (psig), D_o el diámetro externo de la tubería (in), S la tensión máxima admisible del material a la temperatura de diseño (lb/in^2), E eficiencia de la soldadura (valor típico: $E=0,8$), C el sobreespesor por corrosión (se da en función del diámetro externo de la tubería) y M la tolerancia de fabricación (valor típico: $M=1,125$).

Cálculo de la presión de diseño:

En general:

$$P_{\text{diseño}} = 1,1 \cdot P_{\text{máx. operación}} \quad (4.4.3.5.3)$$

Cálculo de la temperatura de diseño:

$$T_{\text{diseño}} = T_{\text{máx. operación}} + 30^\circ C \quad (4.4.3.5.4)$$

Es necesario calcular la temperatura de diseño, puesto que la tensión máxima admisible (S) es función de la misma y se calcula a partir de la siguiente tabla:

TABLE 1-3 Typical Allowable Stresses (lb/in^2 and MPa) based on ASME B31.1

Material	lb/in^2					
	Temperature, $^\circ\text{F}$					
	to 650	700	800	900	1000	1100
Carbon steel	15,000	14,400	13,000	10,800	—	—
1¼% Cr/½% Mo	15,000	15,000	14,400	13,600	6,300	2,800
2¼% Cr/1% Mo	15,000	15,000	15,000	13,100	7,800	4,200
9%Cr/1%Mo/V	20,500	20,000	18,700	16,700	14,300	10,300
Type 304 Stainless	11,300	11,100	10,600	10,200	9,800	8,900
Type 316 Stainless	11,600	11,300	11,000	10,800	10,600	10,300
Material	MPa					
	Temperature, $^\circ\text{C}$					
	to 343	371	427	482	538	593
Carbon steel	103.4	99.3	89.6	74.5	—	—
1¼% Cr/½% Mo	103.4	103.4	99.3	93.8	43.4	19.3
2¼% Cr/1% Mo	103.4	103.4	103.4	90.3	53.8	28.9
9%Cr/1%Mo/V	141.3	137.9	128.9	115.1	98.6	77.0
Type 304 Stainless	77.9	76.5	73.1	70.3	67.6	61.4
Type 316 Stainless	80.0	77.9	75.83	74.5	73.1	71.0

d) Selección del **espesor normalizado** ($t_{\text{normalizado}}$).

En la primera tabla presentada en este epígrafe, dentro del diámetro nominal ya seleccionado, se busca un espesor, como mínimo, igual al espesor mínimo del tubo calculado.

e) Cálculo del **diámetro interno real del tubo** ($D_{\text{int real}}$).

Con el valor del espesor normalizado, se halla el diámetro interior real del tubo ($D_{\text{int real}}$). Este valor también se encontrará en la tabla.

f) Cálculo de la **velocidad real** (u_{real}).

$$u_{\text{real}} = \frac{Q}{\frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{int real}}^2} \quad (4.4.3.5.5)$$

4.5 Lista de tuberías

Pipe	Fluid	Nº pipes	From pyrolysis or gasification?	Flow (m ³ /s)	T _{op} (°C)	T _{design} (°C)	P _{op} (bar)	P _{design} (psig)	D _{nom} (in)	D _o (in)	S (lb/in ²)	E	M	C (in)	t _{norm} (in)	D _{int} (in)	Type	Schedule nº	u (m/s)
5-03-1-SS-N ₂ -NI	N ₂	1	-	2,21·10 ⁻¹	25	55	1	15,95	5	5,563	11300	0,8	1,125	0,1181	0,258	5,047	304 stainless	40ST, 40S	17,14
8-04-2-SS-N ₂ -ET	N ₂	1	-	7,22·10 ⁻¹	700	730	1	15,95	8	8,625	11300	0,8	1,125	0,1181	0,148	8,329	304 stainless	10S	20,55
8-05-3-SS-N ₂ -ET	N ₂	1	-	7,59·10 ⁻¹	750	780	1	15,95	8	8,625	11300	0,8	1,125	0,1181	0,148	8,329	304 stainless	10S	21,60
14-06-4-SS-Pyrolysis gas-ET	N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Pyrolysis	1,71	750	780	1	15,95	14	14	11300	0,8	1,125	0,1181	0,156	13,688	304 stainless	5S	18,03
1/2-07-5-SS-H ₂ O-NI	H ₂ O	1	-	2,14·10 ⁻⁵	25	55	1	15,95	1/2	0,840	11300	0,8	1,125	0,1181	0,147	0,546	304 stainless	80XS, 80S	0,14
3-08-6-SS-H ₂ O-ET	H ₂ O	1	-	9,86·10 ⁻²	730	760	1	15,95	3	3,500	11300	0,8	1,125	0,1181	0,216	3,068	304 stainless	40ST, 40S	20,67
3-09-7-SS-H ₂ O-ET	H ₂ O	1	-	1,10·10 ⁻¹	850	880	1	15,95	3	3,500	11300	0,8	1,125	0,1181	0,216	3,068	304 stainless	40ST, 40S	23,14
5-10-8-SS-Gasification gas-ET	CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Gasification	2,85·10 ⁻¹	850	880	1	15,95	5	5,563	11300	0,8	1,125	0,1181	0,258	5,047	304 stainless	40ST, 40S	22,10
8-11-9-SS-Pyrolysis gas-I	N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Pyrolysis	9,14·10 ⁻¹	273	303	1	15,95	8	8,625	11300	0,8	1,125	0,1181	0,148	8,329	304 stainless	10S	26,00
3-12-10-SS-Gasification gas-NI	CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Gasification	8,08·10 ⁻²	45	75	1	15,95	3	3,500	11300	0,8	1,125	0,1181	0,216	3,068	304 stainless	40ST, 40S	16,93
6-13-11-SS-Pyrolysis gas-NI	N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Pyrolysis	4,99·10 ⁻¹	25	55	1	15,95	6	6,625	11300	0,8	1,125	0,1181	0,280	6,065	304 stainless	40ST, 40S	26,75
2 1/2-14-12-SS-Gasification gas-NI	CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Gasification	7,57·10 ⁻²	25	55	1	15,95	2 1/2	2,875	11300	0,8	1,125	0,1181	0,203	2,469	304 stainless	40ST, 40S	24,50
6-15-13-SS-Pyrolysis gas-NI	N ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Pyrolysis	4,99·10 ⁻¹	25	55	1	15,95	6	6,625	11300	0,8	1,125	0,1181	0,280	6,065	304 stainless	40ST, 40S	26,75
2 1/2-16-14-SS-Gasification gas-NI	CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂	1	Gasification	7,57·10 ⁻²	25	55	1	15,95	2 1/2	2,875	11300	0,8	1,125	0,1181	0,203	2,469	304 stainless	40ST, 40S	24,50
3-17-15-SS-Flue gas-I	CO ₂ , H ₂ O	1	-	1,17·10 ⁻¹	1000	1030	1	15,95	3	3,500	11300	0,8	1,125	0,1181	0,216	3,068	304 stainless	40ST, 40S	24,56
3-18-16-SS-Flue gas-I	CO ₂ , H ₂ O	1	-	9,14·10 ⁻²	720	750	1	15,95	3	3,500	11300	0,8	1,125	0,1181	0,216	3,068	304 stainless	40ST, 40S	19,15
2-19-17-SS-Flue gas-I	CO ₂ , H ₂ O	1	-	5,32·10 ⁻²	1000	1030	1	15,95	2	2,375	11300	0,8	1,125	0,1181	0,154	2,067	304 stainless	40ST, 40S	24,56
2-20-18-SS-Flue gas-I	CO ₂ , H ₂ O	1	-	4,27·10 ⁻²	750	780	1	15,95	2	2,375	11300	0,8	1,125	0,1181	0,154	2,067	304 stainless	40ST, 40S	19,74

EVALUACIÓN ECONÓMICA

5. EVALUACIÓN ECONÓMICA	239
5.1 Coste de equipos	239
5.2 Reparto de costes de la planta	240
5.3 Balance de materias empleadas.....	241
5.4 Cuenta de resultados	242

5. EVALUACIÓN ECONÓMICA

En este apartado, se ha estudiado la viabilidad económica del proyecto, teniendo en cuenta el coste de implantación de la planta, así como el precio de los equipos y materias primas necesarias, los beneficios recaudados y varios factores económicos que puedan influir sobre el proceso.

5.1 Coste de equipos

En primer lugar, la estimación del coste de los equipos se ha realizado con ayuda del programa informático CapCost, con un índice CEPCI igual a 572.8 para el año 2014.

En la siguiente tabla se recogen los precios base de cada equipo, así como su presupuesto final teniendo en cuenta los costes de materiales, de puesta en marcha e indirectos relacionado con los equipamientos necesarios para su correcto funcionamiento.

Tabla 5.1. Costes de equipos

IDENTIFICATION	EQUIPMENT	QUANTITY	COSTE BASE (€)	COSTE TOTAL (€)
W-101	Heat exchanger	1	45.100	269.000
W-102	Heat exchanger	1	8.100	48.400
C-100	Reactor	1	6.890	54.500
F-102	Cyclone	1	35.000	80.000
Z-101	Ball mill	1	60.000	105.000
F-101	Biomass screen	1	90.000	130.000
T-101	Biomass dryer	1	100.000	120.000
TOTAL			345.090	806900

5.2 Reparto de costes de la planta

A partir de los costes de equipos correspondientes a los costes fijos de inversión (los cuales engloban el coste de la instalación, montaje y puesta en marcha), se empleó el método ISBL-OSBL para la determinación del resto de costes: tanto los variables de operación asociado al consumo de energía y servicios, así como los costes fijos relacionados con los sueldos de los trabajadores y mantenimiento:

- Los **costes directos** de la planta incluyen el precio de los equipos estimado mediante CapCost (**806,9 M€**) más el resto de equipos, instrumentación y planta fuera de los límites de batería del proceso (**363,1 M€**), haciendo un total de casi **1170,0 M€**.
- Los **costes indirectos** se estiman en **292,5 M€**, contabilizando gastos de ingeniería, diseño, administrativos, inspecciones (**58,5 M€**) y un cierto porcentaje para contingencias (**234,0 M€**)
- La suma de ambos, representan la inversión en capital fijo de la planta (**1462,5 M€**), es decir, el valor de la infraestructura de la planta.
- Se estiman unos gastos en operarios y trabajadores de **292,5 M€** y un coste inicial en la puesta en marcha de la planta de **146,3 M€**.

Por tanto, el presupuesto total sería de **1901,3 M€**, tal y como se muestra en la siguiente tabla resumen, con los datos de los costes explicados con anterioridad:

Tabla 5.2. Capital en la inversión de la planta (fijos y totales) en MM€

DIRECT COST	1170,0 M€
ISBL	806,9 M€
OSBL	363,1 M€
INDIRECT COST	292,5 M€
OWC	58,5 M€
CO	234,0 M€
FIXED CAPITAL INVESTMENT	1462,5 M€
WORKING CAPITAL	292,5 M€
START-UP CAPITAL	146,3 M€
TOTAL CAPITAL INVESTMENT	1901,3 M€

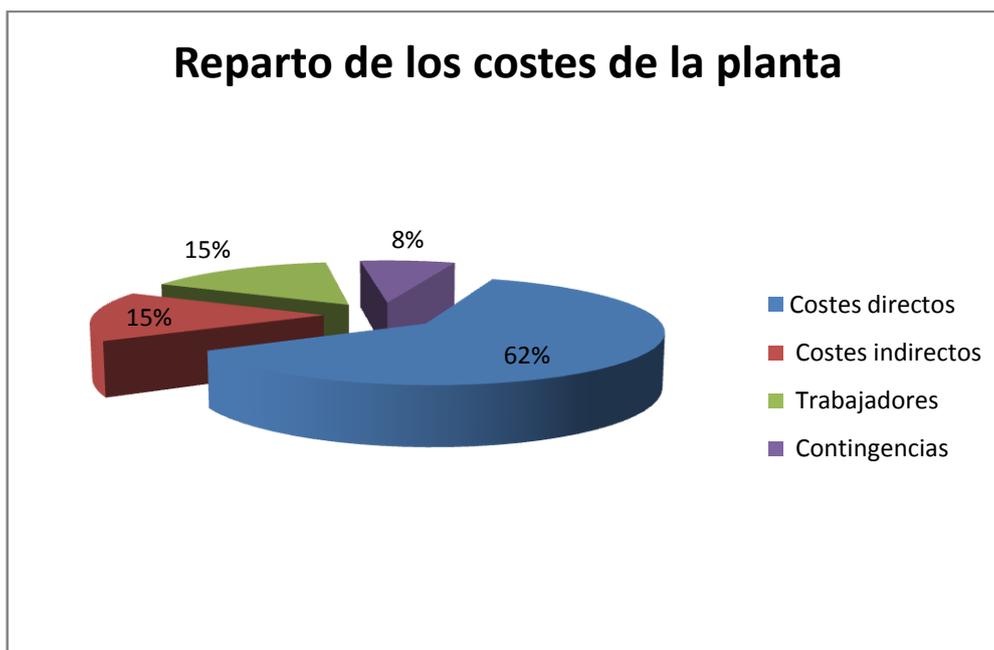


Figura 5.1. Reparto porcentual de los costes totales de la planta

5.3 Balance de materias empleadas

A continuación, se detalla el balance a las materias empleadas, con los precios de las materias primas y productos, con el fin de poder realizar posteriormente un balance de costes e ingresos y un flujo de caja.

Tabla 5.3. Balance de costes para las materias primas y productos

	Caudal (kg/h)	Coste (€/kg)	Coste (€/h)	Coste (M€/año)
MATERIAS PRIMAS				
Madera	80,00	0,30	24,00	100,800
N ₂	900,00	5,50	4950,00	1.159,79
PRODUCTOS				
CO (pirólisis)	385,51	6,50	2.505,82	587,86
H ₂ (pirólisis)	39,64	26,00	1.030,64	241,24
CO (gasificación)	49,89	6,50	324,29	1.264,97
H ₂ (gasificación)	19,66	26,00	511,16	1.997,58

Indicar que los precios aquí seleccionados se han buscado y comparado por Internet, a partir de las páginas de las empresas suministradoras como son *Carburos Metálicos*, *“Sigma Aldrich”* y *“Panreac”*.

5.4 Cuenta de resultados

Con todo ello, la cuenta de resultados, fijando una amortización de los equipos y de la planta a los 10 años desde su inicio e imponiendo un impuesto del 30%, es la siguiente:

Tabla 5.4. Balance de cuentas de la propuesta del proyecto

Cuenta de Resultados	Año										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Descripción (MM€)											
A1. Capital Inmovilizado	0.29	1.17	1.46								
A2. Capital Circulante			0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
A. FI - Fondos Invertidos	-0.29	-1.17	-1.56	-0.10							
B1. Ingresos por Ventas			4.09	4.09	4.09	4.09	4.09	4.09	4.09	4.09	4.09
B2. Costes			-2.88	-2.88	-2.88	-2.88	-2.88	-2.88	-2.88	-2.88	-2.88
B. Margen Bruto			1.20								
C1. Amortización			-0.19	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19
C. BAI - Beneficio antes de Impuestos			1.01								
D1. Impuestos			-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30
D. BDI - Beneficio después de Impuestos			0.71								
E. FGO - Fondos Generados por las operaciones	-0.29	-1.17	-0.85	0.61							
F. FGO-R - Movimiento de Fondos Cash Flow Acumulado	-0.29	-1.46	-2.31	-1.70	-1.09	-0.47	0.14	0.75	1.37	1.98	2.59

A la vista de estos resultados, estamos en disposición de señalar que este proyecto cuenta con una rentabilidad viable, amortizando la inversión inicial en su **casi sexto** año desde el arranque de la planta, tal y como queda representado en el siguiente flujo de caja:

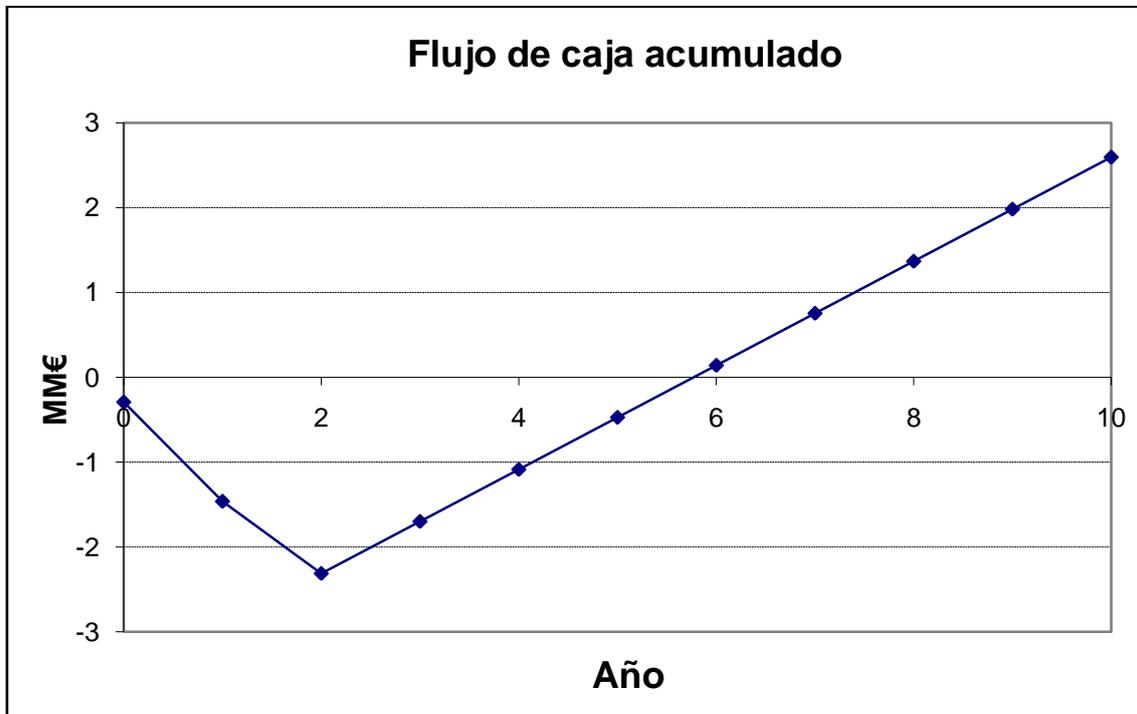


Figura 5.2. Representación del tiempo de amortización de la inversión inicial

Además, la oferta, cuenta con un **VAN positivo de 849,5 M€**, lo que en principio, la oferta es aceptable, con una **rentabilidad del 45%** respecto de la inversión inicial (VAN/Inversión), lo que supone una ganancia de 0,45€ por cada uno invertido.

Por otra parte, el valor del **TIR es del 17%**, por encima de la tasa de descuento del 10% exigible a proyectos de este tipo de riesgos.

Por todo esto, se concluye que el análisis económico del proyecto es **viable**.

IMPACTO AMBIENTAL

6. IMPACTO AMBIENTAL	249
- CAMBIO CLIMÁTICO Y EFECTO INVERNADERO	249
- LLUVIA ÁCIDA.....	250
- EROSIÓN DE SUELOS Y CONTAMINACIÓN DE AGUAS	250
- CONTAMINACIÓN POR BASURA URBANA	250
- INCENDIOS FORESTALES	251
6.1 Identificación y valoración de los impactos	251
- SUELO.....	251
- ATMÓSFERA	251
- RESIDUOS SÓLIDOS	251
- AGUAS SUBTERRÁNEAS	252
- VEGETACIÓN CIRCUNDANTE	252
- FAUNA.....	252
- PAISAJE.....	253

6. IMPACTO AMBIENTAL

El planteamiento de la utilización de la biomasa como fuente de energía está basado en la importancia del consumo que tiene lo que a partir de ella se puede obtener. Esta nueva forma de materia prima introduce nuevas ideas para evitar dañar el medio ambiente, como por ejemplo, evitar perder la biodiversidad, desertificar selvas o degradar fuentes de agua.

Su aprovechamiento energético contribuye a disminuir el efecto invernadero, ya que las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera son menores. En efecto, el CO₂ generado en la combustión de la biomasa es reabsorbido por las plantas mediante la fotosíntesis, el cual es necesario para su crecimiento y, por tanto, no contribuye al aumento de la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera. Por el contrario, en el caso de los combustibles fósiles, el carbono liberado es el que ha permanecido en la tierra durante miles de años.

El aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía ofrece un amplio rango de beneficios ambientales: puede contribuir a mitigar el cambio climático y el efecto invernadero, reducir la lluvia ácida, prevenir la erosión de los suelos y la contaminación de las fuentes de agua, reducir la presión provocada por la basura urbana, enriquecer el hábitat de la vida silvestre y ayudar a mantener la salud humana y estabilidad de los ecosistemas.

- CAMBIO CLIMÁTICO Y EFECTO INVERNADERO

La actividad humana, principalmente el uso de combustibles fósiles y la destrucción de los bosques, tiene como consecuencia la emisión de millones de toneladas de los denominados “gases de efecto invernadero” a la atmósfera, es decir, de dióxido de carbono y metano. Asimismo, el cambio climático se debe también al aumento de la actividad solar, lo cual es independiente de la actividad humana. La emisión de gases de efecto invernadero acelera el calentamiento de la atmósfera. Las estrategias a utilizar se centran en controlar y estabilizar las emisiones de estos gases, cobrando importancia las energías renovables.

Por un lado, la combustión de la biomasa produce más o menos la misma cantidad de CO₂ que antes consumió, dejando al sistema en “equilibrio”. Además, se utiliza como sustitutivo de otros combustibles que limitan a la liberación del dióxido de carbono. Por otro lado, una potenciación de la bioenergía ayudaría a la reforestación del planeta, aumentando así la cantidad de CO₂ absorbida por las plantas.

Hay estudios que apuntan que para conseguir estabilizar las concentraciones equivalentes de CO₂ en la atmósfera a niveles que no se conocen desde los años 30 del siglo pasado, se necesitaría que el 40% de la energía eléctrica producida en el mundo se obtuviera a partir de la biomasa.

- **LLUVIA ÁCIDA**

La lluvia ácida es causada principalmente por las emisiones de óxido de nitrógeno y de azufre provenientes de la combustión de hidrocarburos y de carbón, lo que provoca la muerte de cultivos y la contaminación de las aguas, además de ser nocivo para la vida humana y silvestre. Dado que la biomasa tiene contenidos en azufre inferiores al 0,1%, su conversión en energía apenas produce lluvia ácida.

- **EROSIÓN DE SUELOS Y CONTAMINACIÓN DE AGUA**

Los cultivos y plantaciones energéticos ayudan a estabilizar los suelos, reduciendo los problemas de erosión, impacto de lluvia y transporte de sedimentos. Además, el aprovechamiento de la biomasa sin explotar y el establecimiento de plantaciones y cultivos energéticos pueden paliar el problema de la desertización en el sur de Europa. Las tierras deforestadas se pueden rehabilitar como plantaciones bioenergéticas.

- **CONTAMINACIÓN POR BASURA URBANA**

El aprovechamiento de los residuos urbanos y agrícolas reduce el volumen de los vertederos y la generación de metano en los mismos. Esto permite convertir un producto contaminante en energía libre de emisiones nocivas para el medio ambiente.

- INCENDIOS FORESTALES

En el sur de Europa, los incendios forestales amenazan gravemente su sostenibilidad. Durante el año 2005 sólo en Portugal ardieron cerca de 250.000 ha y en el conjunto de los países del sur de Europa 500.000 ha.

El progresivo abandono de las actividades agrosilvopastorales que se ha producido en la última mitad del siglo XX debido al éxodo rural ha provocado un incremento de la biomasa en los ecosistemas. Parte de esta biomasa se puede utilizar para la generación de energía [14].

6.1 Identificación y valoración de los impactos

A continuación, se van a describir los distintos impactos sobre los distintos elementos durante la fase de funcionamiento de la planta.

- SUELO

El efecto más importante sobre el suelo es la excavación necesaria para la construcción de las instalaciones. Sin embargo, en la fase de funcionamiento no se genera ningún impacto sobre el mismo.

- ATMÓSFERA

En la fase de funcionamiento de la planta, la calidad del aire sufrirá un impacto ambiental moderado como consecuencia de las emisiones a la atmósfera en distintos puntos de la planta. Las emisiones de gases más importantes a la atmósfera se producen en la etapa de purificación del gas de síntesis, donde se eliminan el CO₂ y CH₄ que este pueda contener y que, finalmente, se quemarán en antorcha.

- RESIDUOS SÓLIDOS

Residuos industriales

Los residuos industriales que se generan en la planta proceden del propio proceso productivo y se generan en el reactor de gasificación y en el ciclón de retención de partículas. Los residuos de los catalizadores empleados en las etapas de pirólisis y gasificación se almacenarán en contenedores hasta su entrega a Gestor Autorizado.

Los residuos de las cenizas resultantes de la gasificación son inertes y podrán tener una utilidad posterior como corrector de suelos agrícolas e incluso como abono mineral.

Residuos urbanos

Para la gestión de los residuos sólidos urbanos se dispondrá de contenedores suficientes para su almacenamiento hasta su recogida periódica. Se garantizará la estanqueidad de estos contenedores para evitar malos olores, lixiviados, y la presencia de insectos y roedores.

Los residuos reciclables como papel, cartón, plásticos, envases ligeros y vidrios, se conservarán en contenedores selectivos para su posterior reciclado por empresas especializadas.

- **AGUAS SUBTERRÁNEAS**

El impacto más importante que se podrá producir se debe a la captación de agua en la parcela o en las proximidades para garantizar el abastecimiento de la misma.

- **VEGETACIÓN CIRCUNDANTE**

En la fase de funcionamiento, el efecto más importante que puede sufrir la vegetación circundante será el debido a las emisiones a la atmósfera. Teniendo en cuenta que las emisiones estarán por debajo de los parámetros de vertido permitidos, no se debería producir ninguna afección a la vegetación.

- **FAUNA**

El impacto que se produce sobre la fauna es escaso. La instalación se produce en una zona donde no existen asentamientos de fauna. Las molestias que se producen son las inherentes a la actividad humana e industrial que se va a llevar a cabo. Estas molestias de ruido y emisiones, posibles olores, y la ocupación volumétrica de las instalaciones, podría desplazar a algunas especies a zonas colindantes más alejadas, pero no existe un perjuicio para su desarrollo vital.

- PAISAJE

Como consecuencia de la instalación de la planta, la calidad del paisaje disminuirá por la altura de los distintos equipos. El impacto que se produce es moderado teniendo en cuenta el análisis realizado del paisaje y la calidad baja del mismo.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA 259

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Peres, A. P., et al., "*Application of biomass to hydrogen and syngas production*". Chemical Engineering Transactions, 2013. 32: p. 589-594.
- [2] "*What is synthesis gas?*", <http://www.wisegeek.com/what-is-synthesis-gas.htm> (11 de septiembre de 2013).
- [3] Rostrup-Nielsen, J.R., "*Syngas in perspective*". Catalysis today, 2002. 71: p. 243-247.
- [4] Van der Drift, A., et al., "*Bio-syngas: key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals*". 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection, 2004. P: 2155-2157.
- [5] "*¿Qué es la biomasa?*", http://www.appa.es/04biomasa/04que_es.php (11 de septiembre de 2013).
- [6] "*Historia de la biomasa*", <http://www.ecoloquia.com> (12 de septiembre de 2013).
- [7] Pérez Sánchez, J.T., "*¿La producción de hidrógeno a partir de biomasa via gasificación es una alternativa ambientalmente viable para reemplazar la energía de los combustibles fósiles?*", Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2010. <http://repositorio.uis.edu.co> (18 de septiembre de 2013).
- [8] "*Biomasa, tipos de biomasa*", <http://www.asturbiomasa.es/index.php?id=14> (13 de septiembre de 2013).
- [9] "*Procesos termoquímicos de gasificación y pirolisis*" <http://www.cps.unizar.es/~proter/Gasificaci%F3n.htm> (13 de septiembre de 2013).
- [10] "*La gasificación de biomasa*", <http://energia12.com/2012/10/26/la-gasificacion-de-biomasa/> (13 de septiembre de 2013).
- [11] Khodakov, A.Y., et al., "*Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels*". Chem. Rev, 2007. 107: p. 1692-1744.
- [12] Moulijn, J.A., et al., "*Chemical Process Technology*". Second Edition, 2013.
- [13] Sutton, D., et al., "*Review of literature on catalysts for biomass gasification*". Fuel Processing Technology, 2001. 73: p. 155-173.
- [14] Nassoy, E., "*Obtención de biocarburantes por síntesis de CO e H₂*", Universidad Pontificia Comillas (Madrid), 2009.

- [15] Xie, W., et al., "*Syngas production by two-stage method of biomass catalytic pyrolysis and gasification*". *Bioresource Technology*, 2012. 110: p. 603-609.
- [16] Díaz, I., et al., "*Biomass pyrolysis kinetics through thermogravimetric analysis*". *Computer Aided Chemical Engineering*, 2013. 32: p. 1-6.
- [17] Adrados, A., et al. "*Optimization of the biomass-based reducing agents production process by the combined effect of heating rate and catalyst*". RRB-10 Conference, Valladolid (Spain), 2014.
- [18] Sinnott, R.K., "*Chemical Engineering Design*", Volume 6, Fourth Edition, Coulson and Richardsons's Chemical Engineering Series, 2005.
- [19] Zakzeski, J., et al., "*The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*". *Chem. Rev.*, 2010. 110: p. 3552-3599.
- [20] "*Distintos métodos para la purificación del gas de síntesis*", <http://web.ing.puc.cl/> (5 Julio, 2014)
- [21] Umdu, E.S., et al., "*Transesterification of sunflower oil on single step sol-gel made Al_2O_3 supported CaO catalysts: effect of basic strength and basicity on turnover frequency*". *Bioresource Technology*, 2012. 106: p.178-181.
- [22] Ishiguro, K., et al., "*Characterization of alumina prepared by sol-gel methods and its application to MoO_3 - CoO - Al_2O_3 catalyst*". *Journal of Catalysis*, 1990. 123: p: 523-533.
- [23] Akia, M., et al., "*Optimizing the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline γ - Al_2O_3* ". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 122: p. 72-78.

ANEXOS

8. ANEXOS	265
DATOS NECESARIOS PARA EL BALANCE DE ENERGÍA AL REACTOR	265
DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL REACTOR DE GASIFICACIÓN.....	265
DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL REACTOR DE PIRÓLISIS.....	265
DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL CICLÓN (CORRIENTE PROCEDENTE DE PIRÓLISIS)	266
DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL CICLÓN (CORRIENTE PROCEDENTE DE GASIFICACIÓN)	266
DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR DE N ₂ CON LOS GASES DE SALIDA DE PIRÓLISIS	267
DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR DE N ₂ CON LOS GASES DE COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL	267

8. ANEXOS

DATOS NECESARIOS PARA EL BALANCE DE ENERGÍA AL REACTOR

Tabla 8.1. Calor de formación y constantes para el cálculo del calor específico de los distintos compuestos.

	ΔH_f° (J/mol)	c_p (J/(mol·K))						Intervalo de T (K)
		Estado	a	b	c	d	e	
C (s)	0,00	Sólido	21,1751	-0,812428	0,448537	-0,043256	-0,013103	298-6000
CO ₂ (g)	-393520	Gas	24,99735	55,18696	-33,69137	7,948387	-0,136638	298-1200
H ₂ O (g)	-241830	Gas	30,092	6,832514	6,793435	-2,53448	0,082139	500-1700
CO (g)	-110530	Gas	25,56759	6,09613	4,054656	-2,671301	0,131021	298-1300
CH ₄ (g)	-74850	Gas	-0,703029	108,4773	-42,52157	5,862788	0,678565	298-1300
H ₂ (g)	0	Gas	33,066178	-11,363417	11,432816	-2,772874	-0,158558	298-1000

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL REACTOR DE GASIFICACIÓN

Diámetro de las partículas de serrín de pino $d_{biomasa} = 0,3 \text{ mm}$

Densidad de las partículas de serrín de pino $\rho_{biomasa} = 275 \text{ kg/m}^3$

Densidad de las partículas de char de pirólisis $\rho_{char \text{ pirólisis}} = 1500 \text{ kg/m}^3$

Diámetro de las partículas de char de pirólisis $d_{char \text{ pirólisis}} = 0,14 \text{ mm}$

Diámetro de las partículas de catalizador $d_{catalizador} = 0,7 \text{ mm}$

Densidad de las partículas de catalizador $\rho_{catalizador} = 1800 \text{ kg/m}^3$

Densidad del H₂O a T=850°C y P=1 bar $\rho_{H_2O} = 1,93 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^3$

Viscosidad del H₂O a T=850°C y P=1 bar $\mu_{H_2O} = 4,23 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL REACTOR DE PIRÓLISIS

Diámetro de las partículas de serrín de pino $d_{biomasa} = 0,3 \text{ mm}$

Diámetro de las partículas de catalizador $d_{catalizador} = 0,7 \text{ mm}$

Porosidad mínima de fluidización $e_{mf} = 0,4$

Densidad de las partículas de serrín de pino $\rho_{biomasa} = 275 \text{ kg/m}^3$

Densidad de las partículas de catalizador $\rho_{catalizador} = 1800 \text{ kg/m}^3$

Densidad del N₂ a T=750°C y P=1 bar $\rho_{N_2} = 3,29 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^3$

Viscosidad del N₂ a T=750°C y P=1 bar $\mu_{N_2} = 4,22 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$

Aceleración debida a la gravedad $g = 9,8 \text{ m/s}^2$

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL CICLÓN (CORRIENTE PROCEDENTE DE PIRÓLISIS)

Tabla 8.2. Densidad y viscosidad de los gases a la entrada del ciclón en la corriente de salida de pirólisis.

	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (μPa·s)
T (°C)	25	
P (bar)	1	
N ₂	1,13	17,80
CO ₂	1,78	14,93
CO	1,13	25,54
H ₂	8,13E-02	8,90
CH ₄	6,47E-01	19,99

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL CICLÓN (CORRIENTE PROCEDENTE DE GASIFICACIÓN)

Tabla 8.3. Densidad y viscosidad de los gases a la entrada del ciclón en la corriente de salida de gasificación.

	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (μPa·s)
T (°C)	25	
P (bar)	1	
CO ₂	1,78	14,93
CO	1,13	25,54
H ₂ O	997,05	890,02
H ₂	8,13E-02	8,90
CH ₄	6,47E-01	19,99

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR DE N₂ CON LOS GASES DE SALIDA DE PIRÓLISIS

Tabla 8.4. *Propiedades de los fluidos en el intercambiador de N₂ y los gases de salida de pirólisis.*

	N ₂ (Fluido frío)	Gas de pirólisis (Fluido caliente)				
		N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
T media (°C)	362,5	511,5	511,5	511,5	511,5	511,5
P (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ρ (kg/m ³)	5,30E-01	4,29E-01	6,75E-01	4,81E-01	3,09E-02	2,07E-01
μ (kg/(m·s))	3,08E-05	3,54E-05	3,46E-05	3,20E-05	1,75E-05	2,65E-05
c _p (J/(kg·K))	1083,00	1118,57	1163,18	1113,13	14693,03	4348,42
k (W/(m·K))	4,68E-02	5,47E-02	5,56E-02	5,14E-02	3,78E-01	1,63E-01

DATOS NECESARIOS PARA EL DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR DE N₂ CON LOS GASES DE LA COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL

Tabla 8.5. *Propiedades de los fluidos en el intercambiador de N₂ y los gases de combustión.*

	N ₂ (Fluido frío)	Gases de combustión (Fluido caliente)	
		CO ₂	H ₂ O
T media (°C)	725	860	860
P (MPa)	0,1	0,1	0,1
ρ (kg/m ³)	3,37E-01	4,67E-01	1,91E-01
μ (kg/(m·s))	4,15E-05	4,50E-05	4,27E-05
c _p (J/(kg·K))	1167,01	1266,64	2384,97
k (W/(m·K))	6,53E-02	7,91E-02	1,14E-01