



Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza



**GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN DOBLE LECHO  
FLUIDIZADO. DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO  
EN ALQUITRANES MEDIANTE EL USO DE  
Fe-OLIVINA Y FILTROS CATALÍTICOS**

*Máster de Energías Renovables y Eficiencia Energética*

Febrero 2013

*Autor: Cristina Igado Gracia*

*Director: Dr. Francisco García Labiano*

*Codirector: Dra. Pilar Gayán Sanz*

*Ponente: Dr. Francisco Javier Royo Herrero*

El presente Trabajo Fin de Máster ha sido realizado dentro del grupo de investigación de “Combustión y Gasificación” del departamento de Energía y Medio Ambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC) en Zaragoza.

Me gustaría agradecer al director del trabajo, Dr. Francisco García Labiano, codirectora, Dra. Pilar Gayán Sanz, y al Dr. Luis F. de Diego todo lo que me han ayudado y enseñado para la elaboración de este trabajo. También me gustaría agradecer al director del grupo, Dr. Juan Adánez Elorza, por darme la oportunidad de realizar mi trabajo con ellos.

Por último, agradecer a todas las demás personas que forman el grupo de “Combustión y Gasificación” por su apoyo y colaboración.

**GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN DOBLE LECHO FLUIDIZADO. DISMINUCIÓN DEL  
CONTENIDO EN ALQUITRANES MEDIANTE EL USO DE Fe-OLIVINA Y FILTROS**

**CATALÍTICOS**

**RESUMEN**

La gasificación de biomasa es una tecnología con gran interés en el futuro desarrollo de un sistema de energía sostenible, que puede ayudar a disminuir la dependencia de los combustibles fósiles. El uso de un sistema de gasificación con doble lecho fluidizado ("dual fluidized bed", DFB) se ha utilizado para producir un gas de mayor calidad. La idea básica es separar las reacciones de gasificación y combustión con el fin de obtener un gas de gasificación libre de  $N_2$ . Ambos reactores (combustor y gasificador) están conectados térmicamente gracias a un material sólido que circula entre ambos reactores. La gasificación de la biomasa se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado con vapor (gasificador). Junto con el material sólido que circula entre ambos reactores, también se transporta el residuo carbonoso desde el gasificador hasta el reactor de combustión (combustor) donde es quemado con aire. El calor generado en dicha combustión es devuelto al reactor de gasificación a través del material sólido para satisfacer las necesidades energéticas de las reacciones endotérmicas de gasificación. En la gasificación no sólo se produce un gas combustible, sino que también se generan algunos productos no deseados, tales como los alquitranes, que deben limpiarse antes de la utilización del gas.

En este trabajo se han analizado diferentes alternativas para reducir el contenido en alquitranes del gas de gasificación. La planta de gasificación (1 kWt) utilizada en este trabajo, situada en el Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza, consta de un sistema de doble lecho fluidizado. En ella se ha analizado el efecto que sobre la composición de gases y formación de alquitranes presentan las principales variables de operación como son el material del lecho, temperatura de gasificación y relación  $H_2O$ /biomasa seca. En primer lugar, se ha probado un nuevo material preparado por impregnación de olivina con Fe (Fe-olivina) que resulta barato y con bajos costes medioambientales. Los resultados obtenidos con este material han sido muy buenos. Se ha observado que su utilización reduce apreciablemente la cantidad de alquitranes en el gas de síntesis en comparación con el uso de otros materiales como olivina o con

respecto a un material sin efecto catalítico como la arena. También se ha observado que dicho material, además del efecto catalítico sobre las reacciones de reformado y craqueo de alquitranes, funciona como oxidante quemando parte de ellos con el oxígeno que transporta el compuesto de hierro. Respecto a las variables de operación se ha observado que un aumento en la temperatura de gasificación produce una disminución de alquitranes, siendo menor el efecto de la relación  $H_2O$ /biomasa.

Por otro lado, también se ha analizado el efecto que sobre la composición de gases y formación de alquitranes tiene el uso de un filtro catalítico que opera a elevadas temperaturas, 800 °C. El objetivo de trabajar a elevadas temperaturas es mejorar la eficiencia energética del proceso con respecto a los métodos convencionales de limpieza del gas de síntesis a baja temperatura. En este trabajo se han utilizado diferentes segmentos correspondientes al filtro comercial desarrollado por la empresa alemana Pall Schumacher y que se basa en el uso de níquel como catalizador de las reacciones de reformado y craqueo de alquitranes. Durante los experimentos se ha observado que el uso del filtro catalítico producía una disminución muy apreciable del contenido de alquitranes en el gas de síntesis, llegando a obtener eficacias de reducción del  $\approx 75\%$ , con valores finales inferiores a  $1 \text{ mg/Nm}^3$ .



## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 La biomasa .....	1
1.1.1 Tipos de biomasa .....	2
1.1.2 Ventajas del uso energético de la biomasa .....	4
1.1.3 Inconvenientes del uso energético de la biomasa .....	4
1.2 Proceso de gasificación .....	5
1.2.1 Reacciones de gasificación .....	6
1.2.2 Reactores de gasificación .....	9
1.2.3 Subproductos del proceso de gasificación .....	14
1.2.3.1 Limpieza de partículas sólidas .....	15
1.2.3.2 Limpieza de alquitranes .....	16
<b>2. Método experimental .....</b>	<b>17</b>
2.1 Preparación Fe-olivina .....	17
2.2 Planta piloto de gasificación .....	18
2.2.1 Descripción de la planta piloto .....	18
2.2.2 Filtros catalíticos .....	21
2.2.3 Muestreo y análisis de alquitranes .....	22
2.3 Procedimiento de operación .....	25
<b>3. Resultados experimentales .....</b>	<b>27</b>
3.1 Efecto del material del lecho .....	27
3.2 Efecto de la temperatura de operación .....	31
3.2 Efecto de la relación H <sub>2</sub> O/biomasa en el gasificador .....	32
3.4 Efecto de la utilización de filtros catalíticos a la salida del gasificador .....	35
3.5 Efecto de la velocidad del gas a la entrada del filtro .....	40
<b>4. Caracterización de los materiales de lecho .....</b>	<b>44</b>
4.1 Determinación del contenido en hierro de la muestra original y en el reactor de combustión .....	45
4.2 Determinación del estado de oxidación de las muestras durante la operación en planta .....	45

4.3 Desprendimiento de Fe en el sólido catalítico por acumulación de horas de trabajo .....	46
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>48</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>50</b>
<b>ANEXO I. Estudios de termogravimetría .....</b>	<b>53</b>
1.1 Descripción de la instalación .....	54
1.2 Descripción del procedimiento experimental.....	57
1.3 Tratamiento de datos .....	57
1.4 Bibliografía Anexo I.....	58

## **1. INTRODUCCIÓN**

Teniendo en cuenta los problemas globales de sostenibilidad energética y emisiones de gases de efecto invernadero durante la combustión con fines energéticos, la biomasa se considera una fuente de energía renovable con un gran potencial de desarrollo aunque todavía no es competitiva frente a los combustibles fósiles. Los combustibles fósiles representan el mayor porcentaje de consumo total de energía a nivel mundial. De esta manera el 80% de la energía primaria consumida en el mundo se obtiene a partir de combustibles fósiles, el 14% se obtiene a partir de energías renovables (sobre este porcentaje la biomasa supone un 9,5%) y un 6% se obtiene a partir de energía nuclear [1]. El desarrollo de un futuro energético sostenible requiere la combinación de factores tales como los recursos renovables y las tecnologías energéticas avanzadas.

La biomasa se ha utilizado tradicionalmente en el pasado como fuente de energía para calentarse y cocinar, sobre todo en países en desarrollo. Entre todos los procesos de conversión de biomasa, la gasificación es uno de los más prometedores, ya que la eficiencia energética es mayor que en el proceso de combustión. Uno de los principales problemas a resolver en el proceso de gasificación es la formación de alquitranes. El alquitrán es un producto indeseable debido a diversos problemas asociados con su condensación y polimerización para formar estructuras más complejas que pueden causar dificultades en la operación de los equipos del proceso, así como en los motores y turbinas donde se utiliza el gas producido. [2]

### **1.1 La Biomasa**

La biomasa es toda sustancia orgánica renovable de origen tanto animal como vegetal. La energía de la biomasa proviene de la energía que almacenan los seres vivos. En primer lugar, los vegetales al realizar la fotosíntesis utilizan la energía del sol para formar sustancias orgánicas. Después los animales incorporan y transforman esa energía al alimentarse de las plantas. Los productos de dicha transformación, que se consideran residuos, pueden ser utilizados como recurso energético.

Desde principios de la historia de la humanidad, la biomasa ha sido una fuente energética esencial para el hombre. Este recurso energético perdió importancia en el

mundo industrial con la llegada de los combustibles fósiles. En la actualidad los principales usos que tiene son de tipo doméstico.

Los factores que condicionan el consumo de biomasa son:

- *Factores geográficos:* debido a las condiciones climáticas de la región, las cuales indicarán las necesidades de calor que requiera cada zona, y las cuales podrán ser cubiertas con biomasa.
- *Factores energéticos:* por la rentabilidad o no de la biomasa como recurso energético. Esto dependerá de los precios y del mercado energético en cada momento.
- *Disponibilidad del recurso:* este es el factor que hay que estudiar en primer lugar para determinar el acceso y la temporalidad del recurso.

### **1.1.1 Tipos de biomasa**

Existen diferentes tipos de biomasa que pueden ser utilizadas como recurso energético. Aunque se pueden hacer diferentes clasificaciones, en el presente trabajo se han distinguido cuatro categorías generales (ver Figura 1): [3,4,5]

#### **1. Residuos agrícolas, forestales y cultivos energéticos:**

Los residuos agrícolas se obtienen de la planta cultivada al separar la parte que no va a ser utilizada. No todo el residuo de la planta tiene valor desde el punto de vista energético.

El origen de los residuos forestales proviene de dos fuentes distintas: por una parte, los residuos que se obtienen en el proceso de mantenimiento y limpieza del bosque y del monte, y por otra, los que se producen en la explotación de los propios bosques para el uso industrial de la madera. Los residuos que se originan son ramas, cortezas, serrín y viruta.

Los cultivos energéticos se generan con la única finalidad de producir biomasa transformable en combustible. Los cultivos energéticos se clasifican en cultivos herbáceos, de madera y acuáticos. El cultivo de estas plantas para el aprovechamiento energético es bastante discutido porque la rentabilidad de estos cultivos no es muy grande y por la posible competencia que podrían ejercer sobre los cultivos tradicionales para usos alimenticios.

## 2. Residuos de industrias forestales y agroalimentarias

Son muchos los sectores industriales que pueden generar residuos de carácter orgánico, pero se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. Residuos industriales forestales, originados principalmente, en la industria maderera y papelera.
2. Residuos de la industria agroalimentaria y agrícola.
3. Otros residuos o subproductos industriales como, por ejemplo, la glicerina que se obtiene como subproducto en la creciente demanda de síntesis de biodiesel.

## 3. Residuos urbanos

Son los generados en los núcleos de población como consecuencia de la actividad diaria. Los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) tienen una composición muy variable, pero el contenido en materia orgánica suele ser del orden del 50%.

## 4. Residuos ganaderos

Son los derivados de la actividad ganadera. Compuestos por deyecciones líquidas, excrementos, sólidos (piel, pelos, plumas) y el agua utilizada en la limpieza de las granjas. Se denominan comúnmente purines. Tradicionalmente se han utilizado directamente como abono en campos de cultivo. Sin embargo, debido a su impacto medioambiental, es obligatorio un tratamiento biológico antes de ser utilizado para este fin. Dependiendo del tratamiento que se lleve a cabo se puede obtener una valoración energética del residuo.

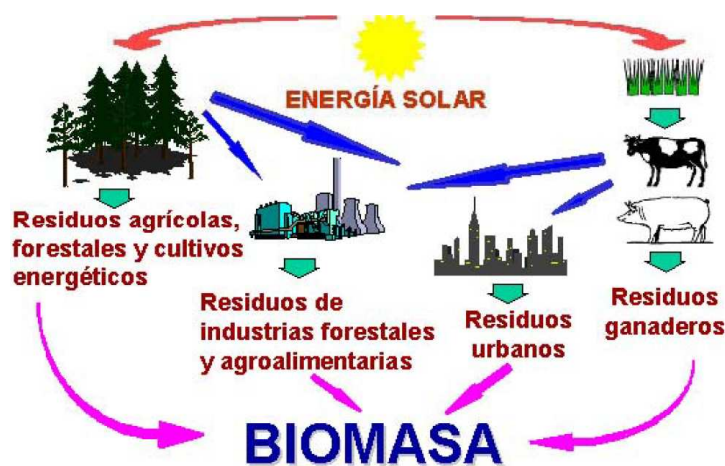


Figura 1. Tipos de biomasa. [5]

### 1.1.2 Ventajas del uso energético de la biomasa

La utilización de la biomasa con fines energéticos tiene las siguientes ventajas medioambientales:

- *Disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>.* Aunque para el aprovechamiento energético de esta fuente renovable se tenga que proceder a una combustión, y el resultado de la misma sea H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, la cantidad de este gas causante del efecto invernadero, se considera que es la misma cantidad que fue captada por las plantas durante su crecimiento. Es decir, que no supone un incremento neto de este gas a la atmósfera.
- *No emite contaminantes sulfurados o nitrogenados, ni apenas partículas sólidas.*
- Si se utilizan residuos de otras actividades como biomasa, esto se traduce en un *reciclaje y disminución de residuos*. Canaliza, por tanto, los excedentes agrícolas alimentarios, permitiendo el aprovechamiento de las tierras de retirada.
- *Los cultivos energéticos sustituirán a cultivos excedentarios* en el mercado de alimentos. Eso puede ofrecer una nueva oportunidad al sector agrícola.
- Permite la introducción de *cultivos de gran valor rotacional* frente a monocultivos cerealistas.
- Puede provocar un *aumento económico en el medio rural*.
- *Disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles fósiles.*

### 1.1.3 Inconvenientes del uso energético de la biomasa

Sin embargo, no todo son ventajas. Su uso presenta algunos inconvenientes técnicos respecto a otros combustibles: elevada humedad, heterogeneidad, baja densidad aparente y energética y baja concentración. A su vez, la biomasa se encuentra dispersa en el monte y alejada de la zona donde se va a utilizar, lo que también supone un mayor gasto de transporte. Si se hace un mal uso o abuso de la biomasa, le hace perder su carácter renovable ya que el resultado para el medio ambiente puede llegar a ser devastador, provocando deforestación, pérdida de hábitats, desertización, etc.

Para considerar a la biomasa una fuente de energía verdaderamente renovable, debe garantizarse la recuperación de los recursos naturales al mismo ritmo que se consumen. [3]

## 1.2 Proceso de gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que la materia con carbono es transformada en un gas combustible con cierto poder calorífico mediante una serie de reacciones que ocurren a elevadas temperaturas en presencia de un agente gasificante. El gas de gasificación resultante permite aprovechar la energía contenida en dicha biomasa en turbinas de gas, ciclos combinados o motores alternativos de combustión interna [3]. Un esquema básico se presenta en la Figura 2.

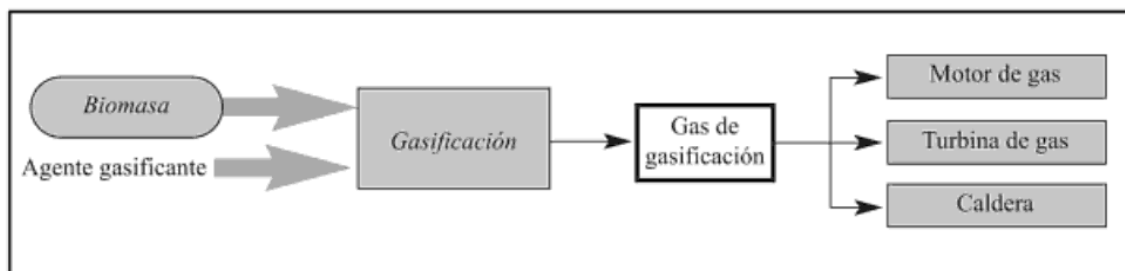


Figura 2. Esquema general del proceso de gasificación de biomasa. [3]

Existe una gran variedad de agentes gasificantes como por ejemplo: vapor de agua, oxígeno o aire. El gas de síntesis obtenido con cada uno de ellos difiere, evidentemente, en su composición final y en sus propiedades como combustible [6]. En la Tabla 1 aparece la composición tipo del gas obtenido en la gasificación de biomasa con diferentes agentes gasificantes.

Tabla 1. Composición del gas producto según el agente gasificante. [6]

Agente gasificante	Temperatura (°C)	Gas producto (%vol.)						
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2's</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Aire	780-830	5-16	10-22	9-19	2-6	0-3	42-62	11-34
Vapor	750-780	38-56	17-32	13-17	7-12	2	0	52-60
Vapor+O <sub>2</sub>	785-830	14-32	43-52	14-36	6-8	3-4	0	38-61

Como puede observarse en la Tabla 1, la gasificación con vapor de agua permite incrementar la proporción de  $H_2$  respecto de la proporción de  $CO$ , y consigue poderes caloríficos equivalentes a la gasificación con oxígeno aunque necesita aporte externo de energía.

### 1.2.1 Reacciones de gasificación

La Figura 3 resume el proceso que se produce durante la gasificación de biomasa. Una partícula de biomasa que entra a un gasificador sufre inicialmente un proceso de secado seguido de una descomposición térmica (pirólisis o desvolatilización). Posteriormente pueden tener lugar diversas reacciones sólido-gas o gas-gas entre todos los componentes presentes, agente gasificante y productos de las etapas de secado y descomposición térmica (sólidos, vapores y gases). La etapa de pirólisis es más rápida que la de gasificación, por lo que la etapa de gasificación controla el proceso global [7]. Finalmente se obtiene el gas producto compuesto por gases combustibles útiles que contribuyen al poder calorífico ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) junto con otros subproductos no deseados que es necesario eliminar antes de su uso final.

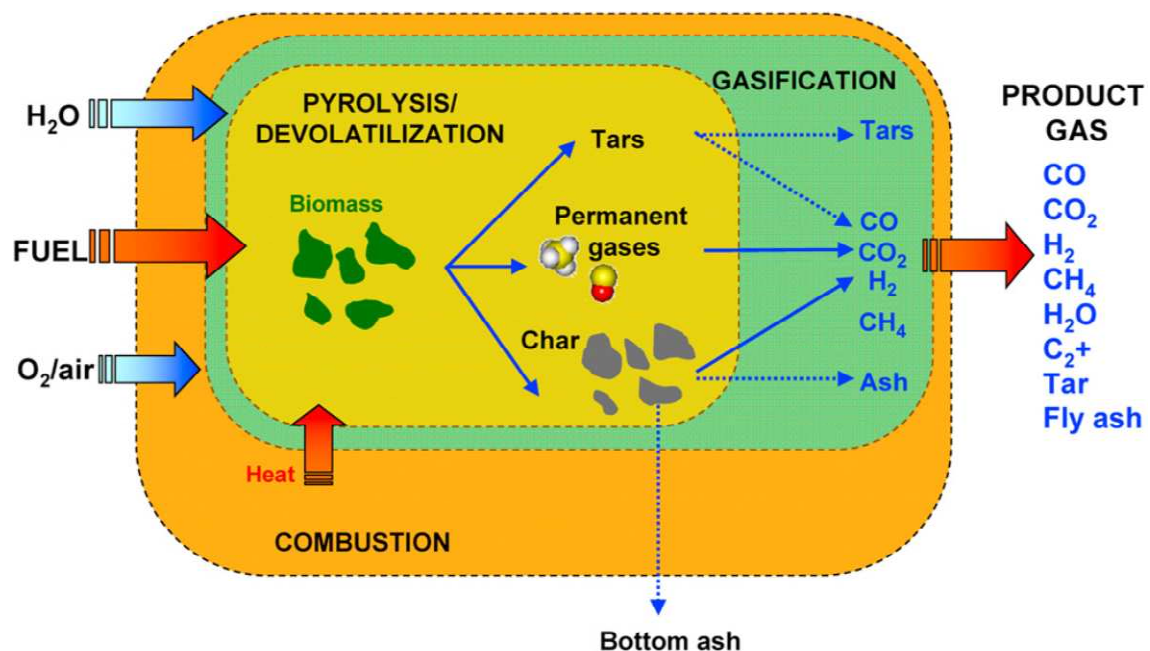


Figura 3. Proceso de gasificación. [8]

En la Tabla 2 se muestran las reacciones que tienen lugar durante el proceso de gasificación. La primera reacción que tiene lugar es la pirólisis o desvolatilización, donde se forma el residuo carbonoso (char) y los volátiles. Los volátiles incluyen los



gases no condensables, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , productos condensables (alquitrán) y agua. Tras la primera descomposición tienen lugar una serie de reacciones gas-gas o gas-sólido. Los hidrocarburos ligeros ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}^{2+}$ ) y otros gases combustibles ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) pueden reaccionar mediante las reacciones R6-R8, y el residuo carbonoso (char) puede reaccionar con  $\text{O}_2$  (R1 y R2),  $\text{CO}_2$  (R3),  $\text{H}_2\text{O}$  (R4) e  $\text{H}_2$  (R5).

Las reacciones de combustión R1 y R2 son exotérmicas y aportan el calor necesario para las reacciones endotérmicas de secado, pirólisis y gasificación. Las reacciones R3 y R4, son reacciones endotérmicas que aumentan el contenido de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  a altas temperaturas y bajas presiones. Las reacciones R6 y R7, aunque son reacciones exotérmicas, son reacciones no deseadas porque reducen el contenido de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  de la corriente del gas de síntesis. La R9 es conocida como reacción de equilibrio en fase gas, “Water Gas Shift (WGS)”.

Durante el proceso, el alquitrán producido durante la desvolatilización de la biomasa puede oxidarse (R10), reformarse (R11 y R12) y reaccionar por craqueo (R14). La conversión de alquitranes puede ser catalizada mediante el uso de diferentes sólidos en el lecho (dolomita, olivina, etc.) o simplemente por las superficies carbonosas de algunas partículas sólidas desprendidas durante la desvolatilización. [8]

Tabla 2. Reacciones que tienen lugar en el proceso de gasificación. [8]

Reacción	$\Delta H$ (kJ/mol)	Nombre	Número
<b>Pirólisis o desvolatilización</b>			
$Biomasa \longrightarrow char (C) + volátiles + H_2O$		Pirólisis	
<b>Combustión del char</b>			
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-123	Combustión parcial	R1
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394	Combustión completa	R2
<b>Gasificación del char</b>			
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+160	Reacción Boudouard	R3
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+119	Gasificación vapor	R4
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87	Gasificación hidrógeno	R5
<b>Oxidación de gases volátiles</b>			
$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	-283	Oxidación CO	R6
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	-242	Oxidación H <sub>2</sub>	R7
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802	Oxidación CH <sub>4</sub>	R8
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	WGS	R9
<b>Reacciones de los alquitranes</b>			
$C_nH_m + (1/2) O_2 \rightarrow n CO + (m/2) H_2$			R10
$C_nH_m + n CO_2 \rightarrow (m/2) H_2 + (2n)CO_2$	Muy		R11
$C_nH_m + n HO_2 \rightarrow (m/2 + n) H_2 + n CO_2$	endotérmicas		R12
$C_nH_m + (2n - m/2) H_2 \rightarrow n CH_4$	+(200-300)		R13
$C_nH_m \rightarrow (m/4) CH_4 + (n - m/4) C$			R14

### 1.2.2 Reactores de gasificación

Existen diferentes tipos de reactores de gasificación. A continuación se muestran diferentes clasificaciones atendiendo a varios parámetros [7,9]:

#### 1) Según el agente gasificante

- a. *Gasificadores con aire*: El aire es el agente gasificante más comúnmente utilizados a escala de demostración/comercial. El  $N_2$  contenido en el aire actúa como diluyente del gas generado, por lo que se genera un gas de bajo poder calorífico ( $< 6 \text{ MJ/m}^3\text{N}$ ). El gas obtenido se puede utilizar como sustituto del gas natural/gasóleo en calderas, motores y turbinas de gas pero no para su distribución debido a su baja densidad energética.
- b. *Gasificadores con oxígeno*: En este caso se evita el efecto de dilución con  $N_2$  y se produce un gas de mayor calidad que sería apropiado para su distribución o para gas de síntesis. El poder calorífico del gas producido suele ser del orden de  $10\text{-}12 \text{ MJ/m}^3\text{N}$ . El inconveniente es que el coste del oxígeno complica la viabilidad económica del proceso.
- c. *Gasificadores con vapor*: La gasificación con vapor de agua es un proceso endotérmico en el que se produce un gas de poder calorífico medio ( $10\text{-}12 \text{ MJ/m}^3\text{N}$ ) enriquecido en hidrógeno y monóxido de carbono, por lo que se puede utilizar como gas de síntesis para diversos compuestos (amoníaco, metanol, gasolinas, etc.) y para generación de electricidad en pilas de combustible. Sin embargo, necesita aporte de calor para las reacciones de gasificación.

#### 2) Según el calor de gasificación

- a. *Autotérmico o gasificador directo*: el aporte de calor necesario para el proceso se realiza directamente a éste mediante la combustión in situ de una parte del combustible.
- b. *Gasificador indirecto*: el calor proviene de una fuente externa como un intercambiador de calor o un proceso indirecto, por ejemplo, la separación de la zona de combustión de la de gasificación.

### 3) Según la presión en el gasificador

- a. *Atmosférico*: si el gas obtenido se va a utilizar en una turbina de gas, es necesario que esté a una presión elevada (10-25 bar, dependiendo del diseño de la turbina de gas). Por lo tanto, el gas obtenido en el gasificador a presión atmosférica debe ser enfriado y posteriormente comprimido, lo que supone unos gastos adicionales elevados.
- b. *Presurizado*: la gasificación a presión supone un menor tamaño del reactor y una mayor eficiencia del proceso, pero también supone algunos inconvenientes como una mayor complejidad, un mayor coste de mantenimiento o la sofisticada tecnología del sistema de alimentación, por lo que puede llegar a ser rentable únicamente en procesos a gran escala.

### 4) Según el diseño del reactor

#### a. *Lecho fijo*

- i. *Contracorriente o "updraft"*: El sólido alimentado (biomasa) y el gas producto se mueven dentro del lecho en sentidos opuestos, normalmente el sólido en sentido descendente y el gas en sentido ascendente. Como se puede observar en la Figura 4 la biomasa al ir descendiendo va encontrando temperaturas cada vez más altas, de modo que inicialmente se seca y después sufre una pirólisis o descomposición térmica. El residuo carbonoso obtenido en la pirólisis sigue descendiendo, encontrándose con los gases de combustión y agente gasificante, y en la zona central sufre el proceso de reducción. Al seguir descendiendo hasta la zona inferior, el sólido remanente encuentra la corriente de agente gasificante (con oxígeno), llevándose a cabo la oxidación o combustión y haciendo que se alcancen temperaturas muy altas en esta zona. Las principales ventajas de este tipo de gasificador son su relativa sencillez de construcción y operación y su elevada eficacia térmica. Se pueden utilizar biomásas con alto contenido en humedad debido a que el sólido se seca en la parte superior del gasificador. Uno de los inconvenientes que presenta este tipo de gasificador es que el gas producto contiene una elevada cantidad de alquitranes e hidrocarburos. Esto no supone un problema si el gas es usado directamente en

aplicaciones de producción de calor, en las cuales los alquitranes son simplemente quemados. Sin embargo, si el gas va a ser alimentado a turbinas o motores será necesaria la instalación de un sistema de limpieza.

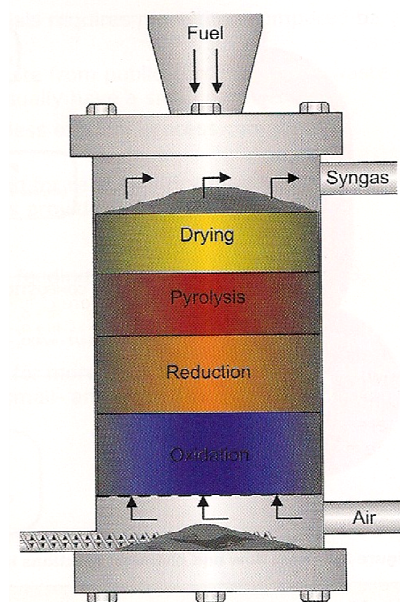


Figura 4. Gasificador de lecho fijo “updraft”. [9]

- ii. *Corrientes paralelas o “downdraft”*: El sólido (biomasa) y el gas se mueven en el mismo sentido, generalmente descendente. Si observamos la Figura 5 pueden distinguirse las mismas zonas que en el caso de corrientes paralelas o “updraft”, aunque el orden es diferente. Tras la etapa de pirólisis se produce la combustión de los productos de pirólisis (char y alquitranes) quedando parte del char sin quemar, que sigue descendiendo y sufre la etapa de reducción o gasificación al reaccionar con los productos de la combustión. El gas producto se obtiene por la parte inferior del gasificador. La principal ventaja de este diseño es la producción de un gas con bajo contenido en alquitranes, debido a que éstos son forzados a atravesar una zona de alta temperatura (zona de oxidación) donde son craqueados o quemados. Un inconveniente de este diseño es el alto contenido en cenizas y partículas de polvo en el gas producto debido a que éste tiene que atravesar la zona de oxidación donde las cenizas y partículas pequeñas son arrastradas.

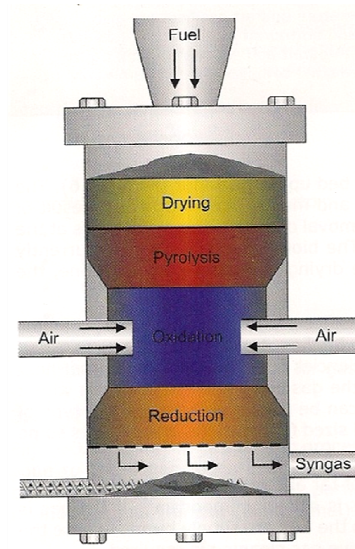


Figura 5. Gasificador de lecho fijo "downdraft". [9]

*b. Lecho fluidizado*

- i. Burbujeante (LFB): En el LFB se observa claramente la diferencia entre el "freeboard" por encima de la superficie del lecho y la zona del lecho fluidizado (ver Figura 6). Las ventajas que presenta son fácil escalado, buen control de temperatura y elevada capacidad de procesamiento.

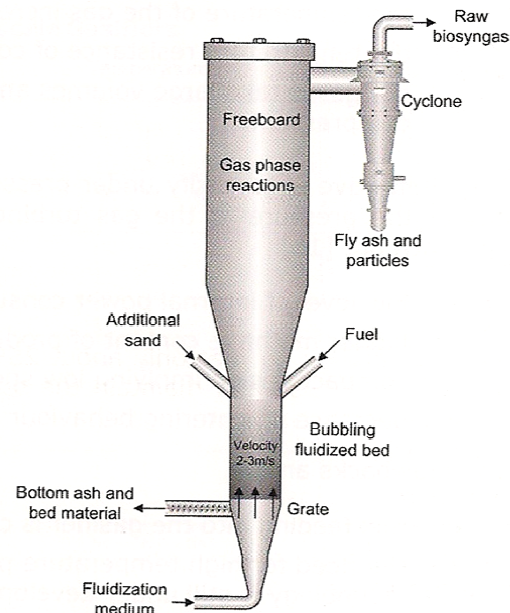


Figura 6. Gasificador de lecho fluidizado burbujeante. [9]

- ii. Circulante (LFC): A diferencia del LFB, en el LFC no se distingue la zona del "freeboard" del lecho fluidizado (ver Figura 7). La velocidad de fluidización es lo suficientemente alta como para arrastrar grandes

cantidades de sólido con el gas producto. El material del lecho circula entre el gasificador y un separador ciclónico, donde parte del sólido es eliminado, siendo el resto (sin convertir totalmente) recirculado al lecho. Las ventajas que presenta son la posibilidad de operar con altos caudales de biomasa, alta temperatura de gas y poca generación de alquitrán. Sin embargo, los materiales de construcción son más caros.

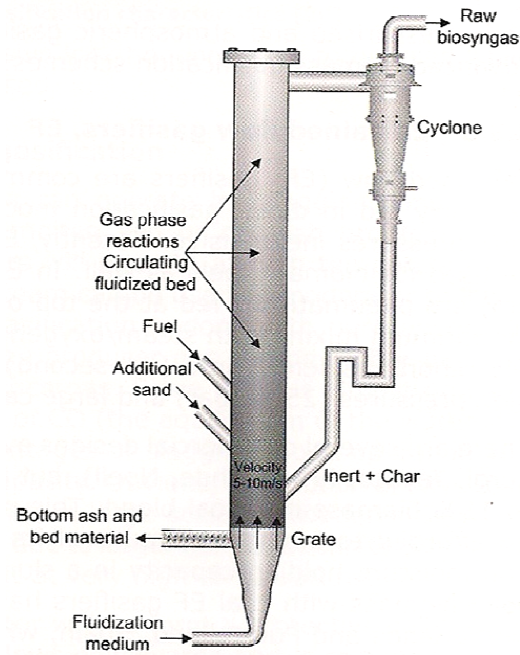


Figura 7. Gasificador de lecho fluidizado circulante. [9]

- c. *Lecho de arrastre*: No se suele utilizar con biomasa para generación de energía ya que se necesitan tamaños de partícula muy pequeños, lo que supone unos elevados costes de proceso.
- d. *Doble lecho*: La ventaja principal de la tecnología de doble lecho consiste en separar la zona de combustión y la de gasificación mediante la utilización de dos reactores de LFB interconectados, tal como se muestra en la Figura 8. En el gasificador se produce la gasificación de la biomasa con vapor. El material del lecho junto con el “char” producido en la desvolatilización se envía al combustor, donde se quema con aire. El calor producido en dicha combustión se transfiere al gasificador por el material del lecho que circula de forma continua entre los dos reactores. De esta manera se consigue un gas de síntesis puro, sin diluir por el  $N_2$  del aire, y por tanto con un elevado poder calorífico.

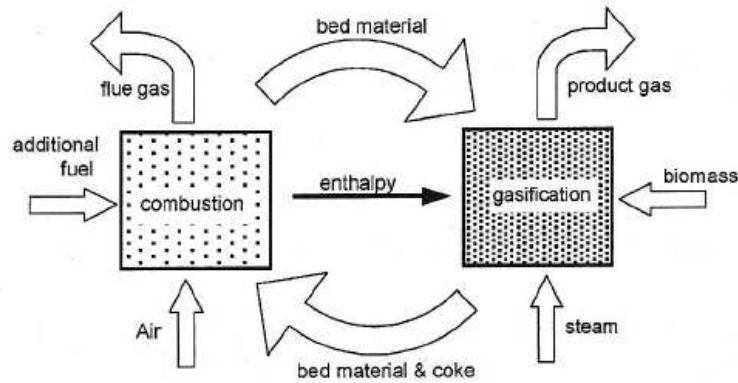


Figura 8. Principio de funcionamiento del doble lecho fluidizado interconectado. [10]

### 1.2.3 Subproductos del proceso de gasificación

La gasificación de biomasa no sólo produce gases combustibles útiles, sino que también genera algunos subproductos no deseados como las cenizas volantes,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y alquitranes. Generalmente, estos subproductos pueden provocar la erosión y corrosión de los metales que componen los reactores. En la Tabla 3 se recogen los tipos de contaminantes que pueden existir en el gas de síntesis obtenido y los posibles problemas que pueden generar.

Tabla 3. Subproductos de la gasificación y problemas que pueden ocasionar. [6]

Contaminante	Presencia	Problemas
Partículas	Cenizas, carbón inquemado, compuestos condensables y materiales del lecho en reactores de lecho fluidizado.	Erosión de componentes metálicos y contaminación ambiental.
Metales alcalinos	Especialmente Na y K, en fase vapor.	Corrosión del metal debido a la eliminación de la capa protectora de óxido.
Combustible con $\text{N}_2$	Formación de $\text{NO}_x$ durante la combustión.	Contaminación por $\text{NO}_x$ .
Azufre y Cloro	Normalmente el contenido de S y Cl en la biomasa es bajo.	Puede causar problemas medioambientales y corrosión ácida de metales.
Alquitrán	Aceite constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos existentes en fase vapor, difíciles de eliminar por condensación.	Obstrucción de filtros y válvulas. Corrosión metálica.



Tal y como muestra la Tabla 3, es evidente que el gas obtenido en la gasificación de biomasa, aunque proporciona beneficios como combustible alternativo para sustituir a los combustibles fósiles, también presenta algunos problemas causados por los subproductos. Los alquitranes son los contaminantes que generan mayor preocupación entre los investigadores.

Dependiendo del uso que vaya a tener el gas obtenido en el proceso de gasificación, será necesaria una limpieza más o menos exhaustiva. En la Tabla 4 se recogen los requisitos de calidad del gas para su uso en un motor de combustión interna (MCI) y en una turbina de gas (TG). Normalmente, es necesario limpiar los alquitranes y las partículas sólidas, procesos que se realizan de forma separada.

*Tabla 4. Requisitos del gas para su uso posterior. [6]*

	Unidad	Motor de combustión interna, MCI	Turbina de gas, TG
Partículas	mg/N m <sup>3</sup>	<50	<30
Tamaño partículas	μm	<10	<5
Alquitranes	mg/N m <sup>3</sup>	<100	<5
Metales alcalinos	mg/N m <sup>3</sup>	-	0.24

### 1.2.3.1 Limpieza de partículas sólidas

Las partículas sólidas que aparecen junto con el gas a la salida del gasificador (en sistemas de lecho fluidizado) se componen de cenizas, biomasa parcialmente gasificada y materiales procedentes del lecho. Las partículas deben ser eliminadas de la corriente gaseosa para evitar problemas de abrasión en equipos aguas abajo. Además, las regulaciones medioambientales limitan el contenido de cenizas volantes presentes en el gas. Partículas por encima de aproximadamente 10 μm pueden ser eliminadas mediante el empleo de ciclones convencionales, siendo el material separado recirculado al gasificador en caso de ser necesario. La separación de partículas volantes más finas requiere el uso de técnicas más eficaces como pueden ser

los filtros de mangas, los filtros cerámicos o los precipitadores electrostáticos, los cuales deben operar por encima del punto de condensación de los alquitranes. Normalmente, estos sistemas se sitúan a continuación de uno o varios ciclones consiguiendo una eficacia global de separación de hasta un 99,8%. [7,11]

#### **1.2.3.2 Limpieza de alquitranes**

La mezcla de compuestos orgánicos condensables generados durante la gasificación de biomasa recibe el nombre genérico de alquitranes o “tars”. Esta denominación incluye una amplia gama de productos que va desde el benceno hasta hidrocarburos poliaromáticos con más de 18 átomos de carbono. La cantidad y composición de los alquitranes depende fundamentalmente del tipo de biomasa gasificada, de las condiciones de gasificación y del tipo de reactor. El rendimiento de formación de alquitranes se reduce al aumentar la temperatura y/o la relación agente gasificante/biomasa o si se emplean catalizadores. Los alquitranes formados en gasificadores de lecho fluidizado suelen ser éteres heterocíclicos e hidrocarburos poliaromáticos. [7,11]

En la mayoría de aplicaciones del gas de gasificación, los alquitranes contenidos deben ser eliminados para evitar los problemas de ensuciamiento y taponamiento que surgen por su condensación cuando el gas es enfriado. Además, la eliminación de alquitranes es un proceso crítico en aquellos sistemas donde el gas debe ser comprimido antes de ser utilizado. [7,11]

Existen dos estrategias que pueden ser aplicadas para la reducción del contenido de alquitranes en la corriente gaseosa:

1. La limpieza de alquitranes mediante técnicas físicas, como el lavado, la adsorción o centrifugación, a baja temperatura.
2. Craqueo catalítico o térmico de alquitranes a temperaturas elevadas.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen todos los sistemas experimentales con los que se ha trabajado para la elaboración del presente Trabajo Fin de Máster.

### 2.1 Preparación Fe-olivina

La adición de algunos metales, como Ni o Fe, a la olivina puede ayudar a incrementar su actividad en el reformado de alquitranes [11]. Debido a los inconvenientes que presenta el uso de Ni (desactivación ante contaminantes sulfurados, contaminación del Medio Ambiente, toxicidad, etc.), en el presente trabajo se decidió utilizar un nuevo material basado en la adición de Fe a una olivina (Fe-olivina), y que presentaba menos problemas medioambientales que los basados en níquel.

La olivina usada como material de partida en este trabajo (ver Figura 9) procede de Austria (Magnolithe GmbH) y su resistencia mecánica ha sido incrementada mediante su calcinación durante 4 horas a 1600°C. La olivina es un silicato mineral que contiene hierro y magnesio,  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ . Su composición, determinada mediante un análisis de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), era de 30.5% en peso de Mg, 19.6% en peso de Si y 7.1% en peso de Fe. Con un análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD) se determinó que la mitad del Fe estaba presente como óxido de Fe (III) y la otra parte estaba presente como Fe (II). La proporción de Fe (III) y Fe (II) depende de las condiciones de calcinación.



*Figura 9. Olivina*

El catalizador de Fe-olivina (ver Figura 10) desarrollada para este trabajo se ha obtenido por impregnación de la olivina (100-250 $\mu\text{m}$ ) con nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). La disolución acuosa de nitrato de hierro se añade sobre la olivina y el

exceso de agua se evapora a vacío calentando a 90°C. La muestra se deja secar toda la noche antes de ser calcinada 4 horas a 1000°C (rampa de calentamiento de 3°C/min). Mediante un análisis ICP-MS se obtuvo que el porcentaje en peso total de hierro era del 16%, correspondiente tanto al hierro inicial presente en la olivina como al añadido mediante impregnación. [12]



*Figura 10. Fe-olivina*

## **2.2 Planta piloto de gasificación**

### **2.2.1 Descripción de la planta piloto**

En este trabajo se ha operado con una planta de gasificación (1 kW<sub>t</sub>) compuesta por dos lechos fluidizados interconectados, situada en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). La planta ha sido diseñada para operar en condiciones similares a la planta de gasificación de 120 kW<sub>t</sub> situada en la Universidad Técnica de Viena (Austria) [13].

En la Figura 11 se muestra el esquema y la fotografía de la planta de gasificación. La planta está compuesta por dos lechos fluidizados burbujeantes interconectados (gasificador y combustor). La biomasa (8) es alimentada al gasificador (1) por medio de dos tornillos sinfín (9), uno de los cuales controla la velocidad de entrada de biomasa (tornillo sinfín regulable) y el otro se encarga de introducirla en el gasificador lo más rápido posible (tornillo sinfín rápido) para evitar que pirolíce en la tubería.

Los sólidos del gasificador pasan al combustor a través de un reactor de lecho fluidizado que sirve de cierre de gas entre ambos reactores, “loop seal” (2). Este reactor está fluidizado con N<sub>2</sub> y evita el contacto directo entre el aire del combustor y el gas de síntesis producido en el gasificador. El sólido carbonoso que llega al

combustor (3) se quema completamente y calienta el sólido que posteriormente es arrastrado a través del “riser” (4) y retornado al gasificador (1).

La planta dispone de dos válvulas (6 y 7) para sólidos que sirven para medir y controlar la circulación de sólidos. Existen varios hornos alrededor de los reactores (10), utilizados para la puesta en marcha de la planta, así como para realizar un control más exhaustivo de la temperatura en los reactores.

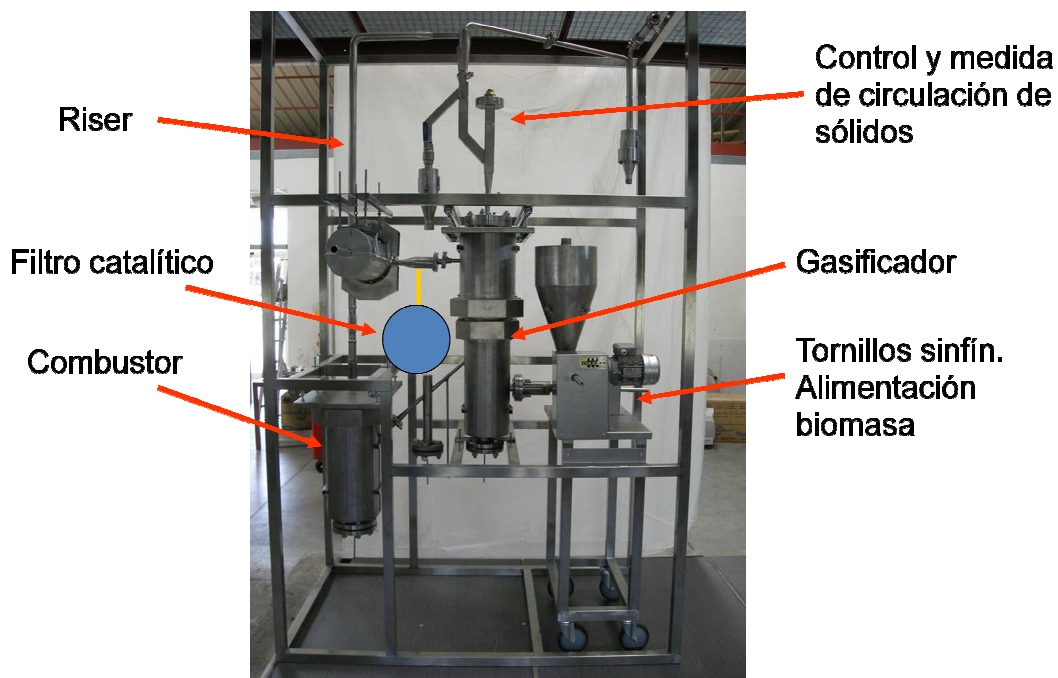
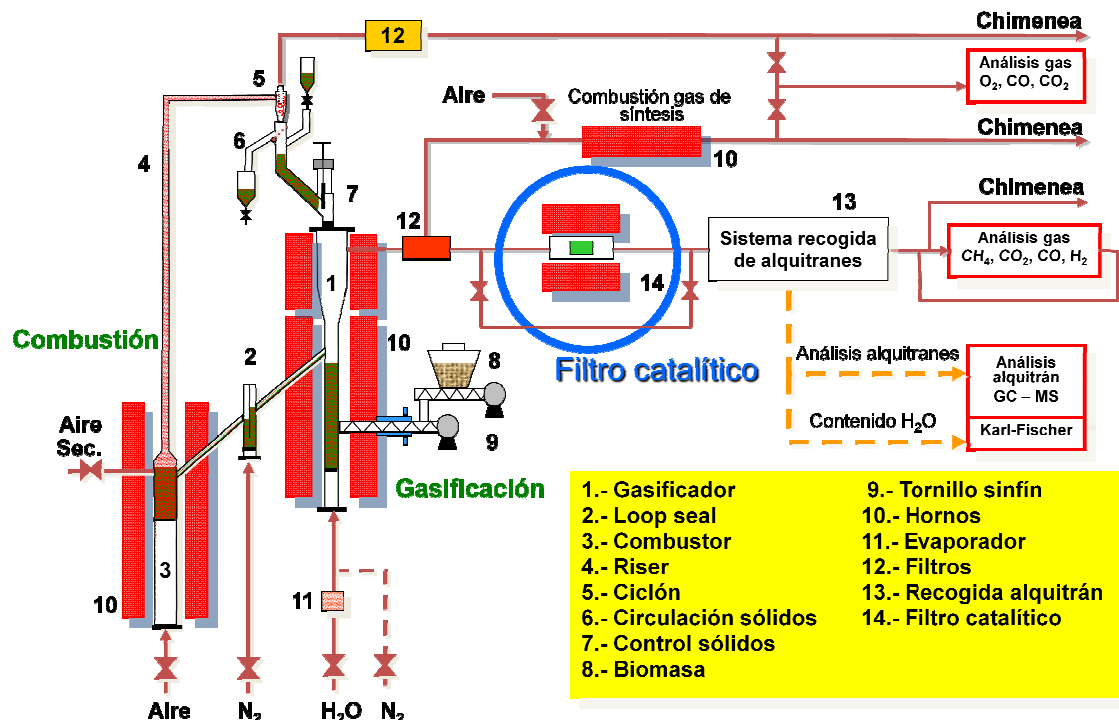


Figura 11. Esquema y fotografía de la planta de gasificación.

El gas de síntesis obtenido en el gasificador se envía a un reactor donde se quema completamente (combustión de gas de síntesis), para así conocer cuando se ha alcanzado el estado estacionario en el gasificador de forma sencilla. Una vez alcanzado el estado estacionario, una parte del gas de síntesis se envía al sistema de recogida de alquitranes (13), ya sea a través del filtro catalítico o sin atravesarlo.

Las corrientes gaseosas obtenidas en el gasificador y el combustor están conectadas a diferentes analizadores en continuo con el fin de determinar la composición de los gases. El CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son determinados mediante analizadores de infrarrojo no-dispersivos (NDIR), el O<sub>2</sub> es enviado a un analizador paramagnético y el H<sub>2</sub> mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Los valores suministrados por los analizadores se recogen mediante un registrador de datos conectado a un ordenador. Con el fin de analizar la presencia de hidrocarburos C1-C3 en el gas de síntesis, cuando la operación se encuentra en estado estacionario se recogen muestras de gases que se analizan en un cromatógrafo de gases (HP 5890) equipado con una columna Porapack N.

Para analizar el comportamiento del filtro catalítico desarrollado por la empresa alemana Pall Schumacher sobre el craqueo de alquitranes se ha construido un nuevo horno ubicado en la corriente de salida del gasificador (ver fotografía Figura 11). El filtro catalítico se encuentra en el interior de dicho horno para garantizar el perfecto control de la temperatura en el interior del filtro (ver Figura 12). La Figura 13 muestra algunas imágenes del dispositivo experimental.

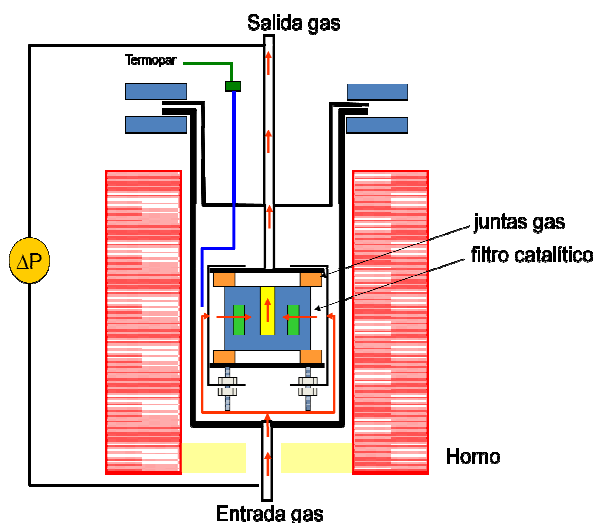


Figura 12. Esquema del filtro catalítico localizado en el interior del horno.



*Figura 13. Imágenes del filtro catalítico y del horno.*

### 2.2.2 Filtros catalíticos

En este trabajo se ha analizado el comportamiento de varios segmentos correspondientes a varios filtros comerciales. La Figura 14 muestra el prototipo de filtro catalítico comercial desarrollado por la empresa alemana Pall Schumacher. El diseño de estos filtros [2, 14-16] se basa en la utilización de un catalizador basado en Ni en forma de lecho fijo situado en el interior del filtro.



*Figura 14. Prototipo de filtro catalítico de 1534 mm de longitud.*

En este trabajo se han utilizado varios segmentos cortados del filtro catalítico comercial con diferentes dimensiones: (60/40/20/12)x21 mm altura y (70/50/30/16)x21 mm altura (ver Figura 15).



*Figura 15. Filtro catalítico de dimensiones (70/50/30/16)x21mm.*

A los segmentos del filtro se le sellaron dos capas cerámicas en las zonas inferior y superior para asegurar que el flujo de gas pasa a través del catalizador (ver Figura 16).

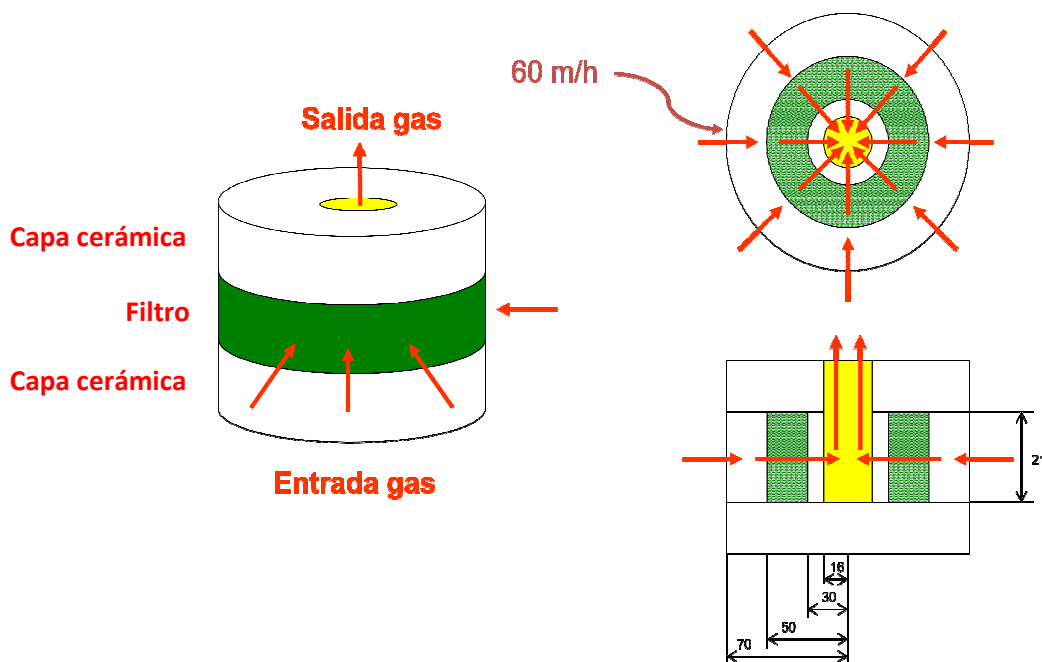


Figura 16. Esquema del filtro catalítico.

### 2.2.3 Muestreo y análisis de alquitrane

El muestreo y análisis de alquitrane obtenidos en la planta se lleva a cabo mediante un método fuera de línea basado en el Protocolo Europeo de alquitrane [17]. En la Figura 17 se representa el sistema de recogida y análisis de alquitrane utilizado en este trabajo.

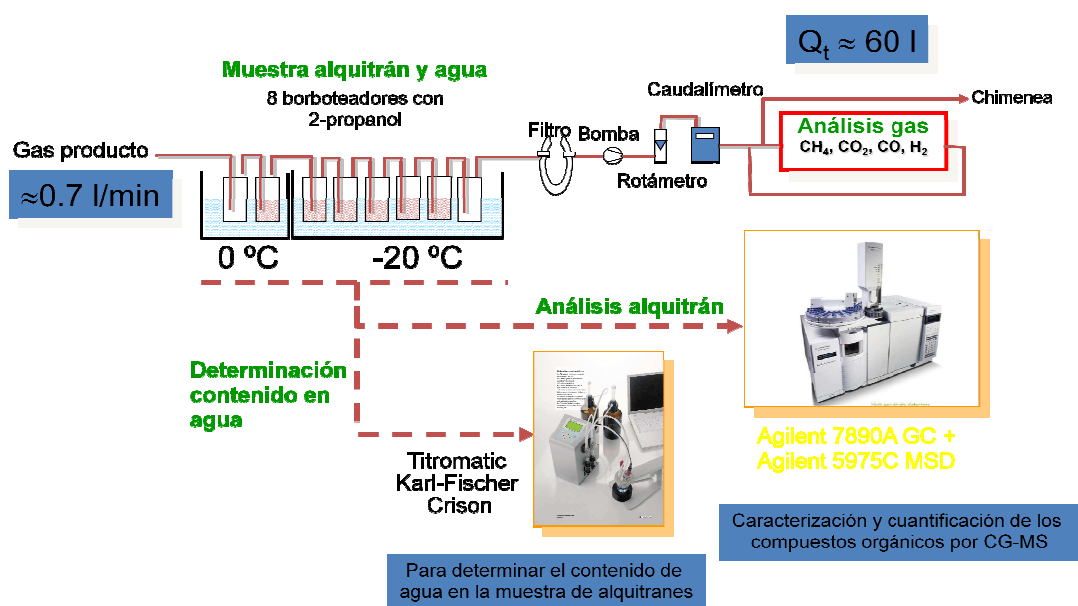


Figura 17. Esquema del sistema de recogida y análisis de alquitrane.



La recogida del agua y alquitranes presentes en el gas de síntesis se realiza en una serie de 8 frascos borboteadores por absorción en isopropanol colocados en dos baños (ver Figura 18). El primer baño es un baño de hielo a 0°C, donde son colocados los dos primeros frascos borboteadores. En estos frascos se recupera la mayoría del agua, compuestos aromáticos de alquitrán (estireno, indeno, benceno, etc.) y PAHs ligeros (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos) como naftaleno. El segundo baño consta de 6 frascos borboteadores a -18°C.



*Figura 18. Imagen del sistema de recogida de alquitranes.*

En la Tabla 5 se muestran los volúmenes de isopropanol que contiene cada frasco borboteador.

*Tabla 5. Volúmenes de isopropanol en los borboteadores.*

Volumen (mL)		
Baño 0°C	1	0
	2	50
Baño -18°C	3	100
	4	50
	5	50
	6	50
	7	50
	8	0

Tras el último frasco borboteador hay un filtro de algodón que retiene el posible escape de alquitranes (ver Figura 17). El flujo de gas de la muestra se obtiene con una bomba de succión y se mide con un medidor volumétrico tras el paso por el filtro de algodón. El caudal de gas de la muestra se controla con un rotámetro a valores de 0.4-

0.8 LN/min, según el valor deseado. Para cada experimento se recoge un volumen de muestra de aproximadamente 60 LN de gas seco.

Tras el experimento se recupera todo el líquido presente en los frascos borboteadores y se mezcla. Los frascos y la línea de toma de muestras de alquitranes se lavan con isopropanol y se añade a la mezcla anterior. Una vez filtrada toda la muestra, se agita para asegurar la homogeneidad y se almacena en botellas de color ámbar selladas a temperaturas inferiores a 5°C, para posteriormente analizarlas, siempre en períodos inferiores a dos semanas. Generalmente se recogen de 400 a 600 g de muestra en cada experimento.

El análisis de alquitranes fue realizado por personal del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza. El contenido de agua de las muestras se determina mediante el método de valoración de Karl-Fischer (CRISON TritoMatic KF1S). Para la determinación cuantitativa de las concentraciones de los diferentes compuestos de alquitranes de la muestra se utiliza un cromatógrafo de gases (Agilent 7890), junto con un espectrómetro de masa (Agilent 5975C). El cromatógrafo de gases (CG) está equipado con una columna capilar (FP-5) y un detector de ionización de llama (FID). Las muestras recuperadas de los frascos borboteadores se caracterizaron con el sistema Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masa (CG-MS). Se seleccionó el Naftaleno y el Fenantreno como compuestos patrón para la calibración externa del cromatógrafo. El análisis cuantitativo se lleva a cabo suponiendo un factor de respuesta similar al del naftaleno para los compuestos de 1 y 2 anillos y un tiempo de respuesta similar al del Fenantreno para los compuestos de 3 anillos.

### **2.3 Procedimiento de operación**

Durante el calentamiento de la planta se fluidizan con N<sub>2</sub> el gasificador y el loop seal, y el combustor con aire. Cuando el gasificador y el combustor se encuentran a ≈600°C de temperatura, se alcanzan las velocidades necesarias en el riser para que el sólido circule entre ambos reactores. Esta primera etapa suele durar aproximadamente un par de horas.

Una vez que se alcanzan las temperaturas de operación deseadas en ambos reactores y un estado estacionario de circulación de sólidos, se sustituye el  $N_2$  del gasificador por el vapor de agua utilizado como agente gasificante. A continuación, se empieza a alimentar la biomasa mediante un sistema de doble sinfín: uno regula el caudal de alimentación y otro que trabaja a mayores revoluciones introduce rápidamente la biomasa en la parte inferior del gasificador.

Antes de pasar el gas por el sistema de recogida de alquitranes es necesario asegurarse de que el comportamiento de la planta es estacionario, para lo cual se gasifica durante una hora haciendo pasar el gas de salida del gasificador por un horno auxiliar donde se quema con aire. El análisis en continuo del  $CO_2$  generado indica la estabilidad del sistema.

Una vez alcanzado el estado estacionario se procede a la recogida de alquitranes haciendo pasar el gas de síntesis por el interior de los frascos borboteadores:

- Cuando se trabaja sin filtro catalítico, la recogida de alquitranes nos sirve para conocer los alquitranes que se generan con diferentes condiciones de operación (temperatura de gasificación, tipo de material en el lecho, relación  $H_2O$ /biomasa, etc.).
- Cuando se trabaja con filtro catalítico, siempre se coge una primera muestra de referencia para conocer los alquitranes presentes en el gas de síntesis a la entrada del filtro y poderlos comparar con los alquitranes obtenidos a la salida del filtro catalítico. Esto nos sirve para comprobar el efecto del filtro en el craqueo de alquitranes.

El gas de síntesis debe estar pasando por el interior de los frascos borboteadores durante aproximadamente una hora, para recoger una cantidad de 60 LN totales de gas seco a 1 L/min aproximadamente. Los alquitranes recogidos se llevan al laboratorio para su posterior análisis, tal y como se ha explicado en el apartado anterior (apartado 2.2.3).

Cuando se termina el experimento y se deja de alimentar biomasa, se deja enfriar el sólido en atmósfera de  $N_2$  y de aire (como en el calentamiento) para que el sólido no se aglomere. Tras cada experimento es importante realizar la limpieza de las tuberías de salida de gases y de las líneas que van a los analizadores. Por último, es necesario vaciar la tolva de biomasa y pesar el agua restante para comprobar la cantidad de

biomasa y de agua que se ha alimentado durante el experimento y así poder realizar los balances de materia con mayor exactitud.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los resultados obtenidos durante la operación en la planta de gasificación. En ella se ha realizado el estudio del efecto de las principales variables de operación (temperatura del gasificador, material del lecho y relación  $H_2O$ /biomasa). Asimismo se ha estudiado el efecto que sobre la reducción de alquitranes en el gas de síntesis tendría la colocación de un filtro catalítico que operase a elevadas temperaturas en el “freeboard” del gasificador.

#### 3.1 Efecto del material del lecho

Existe un gran número de investigaciones sobre gasificación de biomasa en lecho fluidizado utilizando diferentes materiales de lecho como dolomita y olivina [18-27]. La olivina muestra menor actividad en la gasificación de biomasa y reformado de alquitrán pero mayor resistencia que la dolomita. La adición de algunos metales a la olivina, como Ni, puede ayudar a incrementar su actividad de reformado de alquitranes. Los materiales basados en níquel con diferentes soportes han sido muy estudiados y presentan una alta actividad y selectividad, pero son susceptibles de desactivación ante contaminantes. El principal inconveniente atribuido al uso de Ni es el coste, contaminación del Medio Ambiente y las medidas de seguridad que es necesario adoptar debido a su toxicidad.

Dado que la gasificación es un proceso térmico y catalizado, dos de las variables más importantes en el proceso de gasificación son el material del lecho y la temperatura de gasificación [28, 29, 18-22]. En este trabajo se han utilizado tres materiales del lecho. La *olivina*, ha sido ampliamente utilizada en el pasado por su actividad catalítica en el craqueo de alquitranes. También se utilizó el material de *Fe-olivina*, sobre el que pretendemos probar su comportamiento. Para cada uno de estos materiales se han utilizado tres temperaturas de gasificación (750°C, 800°C y 850°C). Finalmente la *arena*, material inerte sin actividad catalítica, nos permite tener un punto de referencia de los alquitranes generados por la biomasa. En la Tabla 6 se recogen las condiciones de operación y la composición de las corrientes gaseosas obtenidas a la salida del gasificador y del combustor para los tres materiales de lecho utilizados.

*Tabla 6. Condiciones de operación y composición de los gases para el estudio del efecto del material del lecho.*

Unidades		Arena	Olivina			Fe-olivina		
T <sup>g</sup> Gasificador	[°C]	800	750	800	850	750	800	850
T <sup>a</sup> Combustor	[°C]	900	900	900	900	900	900	900
Biomasa	[g/h]	250	250	250	270	250	250	250
Relación H <sub>2</sub> O/biomasa	[g/g <sub>bs</sub> ]	0.60	0.65	0.65	0.60	0.60	0.60	0.57
Composición del gas (base seca, libre de N <sub>2</sub> )								
<i>Gasificador</i>								
H <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	22.8	26.9	29.2	29.4	29.0	29.6	26.7
CO <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	13.2	24.5	27.9	23.3	34.6	29.6	41.8
CO	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	43.3	31.4	27.4	31.4	22.3	26.2	18.7
CH <sub>4</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	14.4	12.0	10.8	11.1	9.9	10.2	8.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	5.2	4.4	3.9	4.0	3.6	3.7	3.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
<i>Combustor</i>								
O <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	18.1	17.1	17.5	17.6	15.7	16.5	15.4
CO <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	1.6	2.8	2.4	1.9	3.4	2.4	1.8
CO	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cont. Alquitrane	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	16.8	8.3	5.5	5.1	5.5	3.7	2.6
Composición de alquitrane								
Estireno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.39	0.55	0.31	0.51	0.23	0.20	0.14
Benceno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.00	0.27	0.16	0.10	0.68	0.00	0.00
Fenol	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Benzofurano	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00
Indeno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	2.58	2.67	1.70	2.25	1.48	1.00	0.39
Naftaleno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	9.13	3.60	2.54	3.66	2.39	1.70	1.77
Bifenilo	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	1.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.16
Fluoreno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.57	0.12	0.09	0.14	0.06	0.07	0.00
Fenantreno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	1.12	0.26	0.20	0.30	0.25	0.12	0.11
Antraceno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Fluoranteno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03
Pireno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
Acenaftileno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.00	0.61	0.40	0.57	0.28	0.00	0.00

En este trabajo se va a analizar el comportamiento de la olivina impregnada con un 10% de hierro (Fe-olivina) y compararlo con otros dos materiales de lecho como son la olivina,  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ , para determinar la influencia del hierro, y la arena como material de referencia sin poder catalítico. El interés del material de Fe-olivina se basa en que es un material relativamente barato y medioambientalmente aceptable, en comparación con el material basado en níquel, Ni-olivina.

En la Figura 19 se representa el efecto que el material del lecho tiene sobre la composición del gas de síntesis y sobre el contenido de alquitranes. Observando la gráfica se puede comprobar que existen importantes diferencias entre el uso de arena como material del lecho y el uso de olivina o Fe-olivina. Cuando se trabaja con olivina o Fe-olivina como material del lecho se produce un aumento del contenido de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  y una disminución en el contenido de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ . Esto es debido al efecto que tanto la olivina como la Fe-olivina tienen en el reformado de hidrocarburos y de alquitranes en el proceso de gasificación así como sobre la reacción de equilibrio en fase gas (Water Gas Shift).

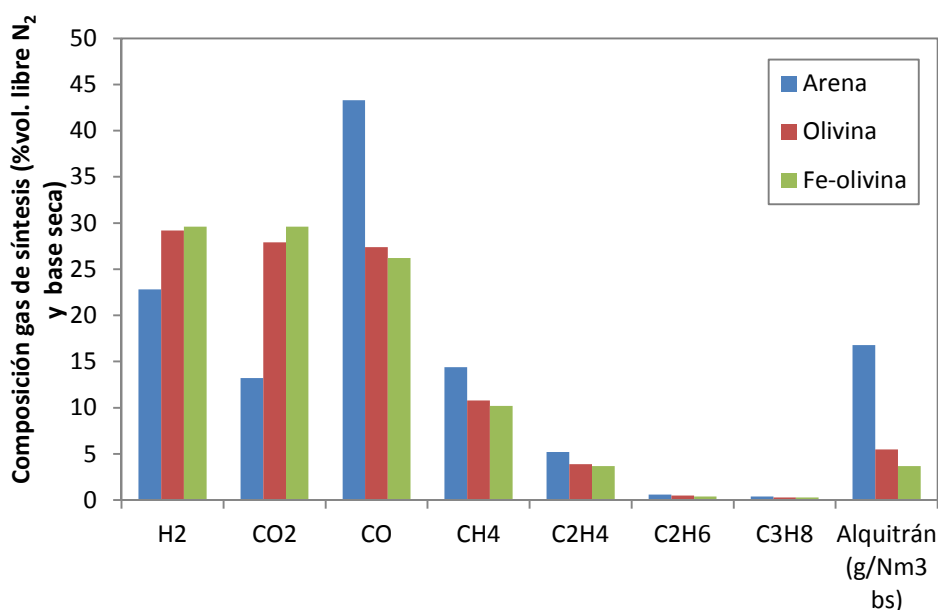


Figura 19. Efecto del material del lecho sobre la composición del gas de síntesis y sobre el contenido de alquitranes para una temperatura de gasificación de 800 °C.

En la Figura 20 se muestra el efecto que el material del lecho produce sobre la composición de alquitranes y sobre su contenido total. El naftaleno y el indeno son los principales compuestos presentes en los alquitranes. Cuando se trabaja con olivina como material del lecho el contenido de alquitranes disminuye notablemente debido a su actividad catalítica. Cuando se utiliza Fe-olivina, esta disminución es todavía mayor ya que además de actuar como catalizador de las reacciones de reformado de alquitranes, actúa como transportador de oxígeno desde el combustor al gasificador, de forma que parte de este oxígeno se utiliza para quemar hidrocarburos ligeros y otros compuestos volátiles disminuyendo así el contenido de alquitranes. Estos resultados se comprueban también visualmente en la Figura 21.

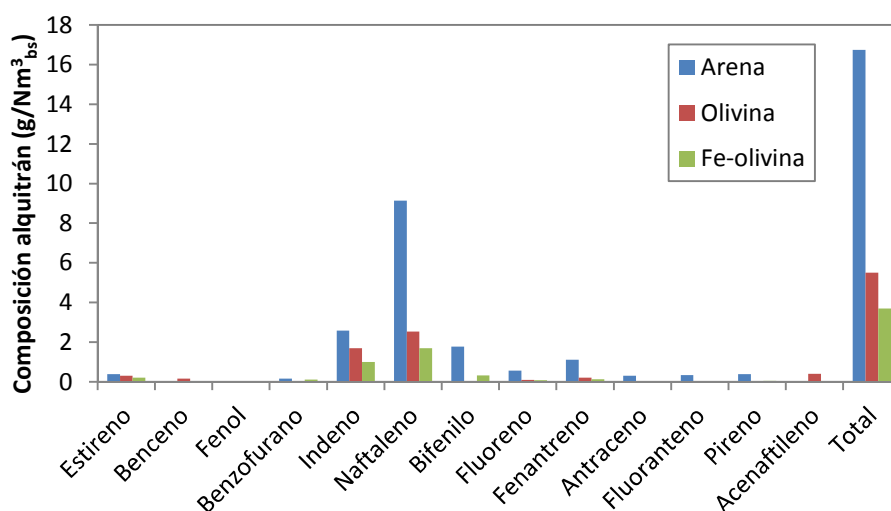


Figura 20. Efecto del material del lecho sobre la composición de alquitranes y contenido total para una temperatura de gasificación de 800 °C.

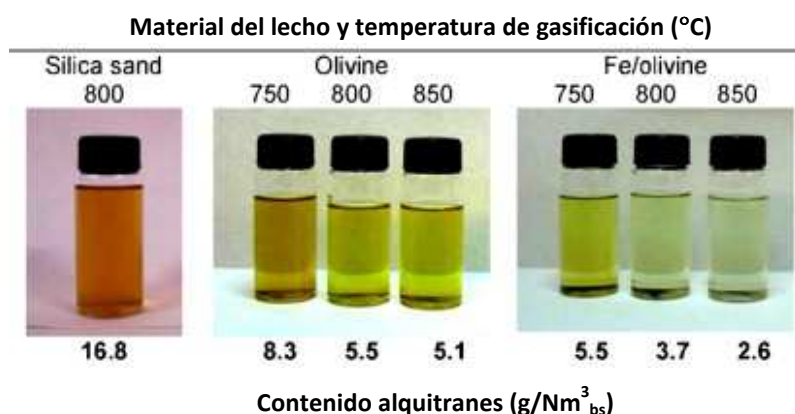


Figura 21. Efecto del material del lecho y temperatura sobre el contenido de alquitranes.



### 3.2 Efecto de la temperatura de operación

Otra de las variables estudiadas fue la temperatura de gasificación. Se realizaron experimentos a tres temperaturas de gasificación diferentes, 750°C, 800°C y 850°C, tanto para olivina como Fe-olivina como materiales del lecho.

En la Figura 22 se muestra el efecto de la temperatura de operación sobre la composición del gas de síntesis trabajando con olivina o Fe-olivina respectivamente.

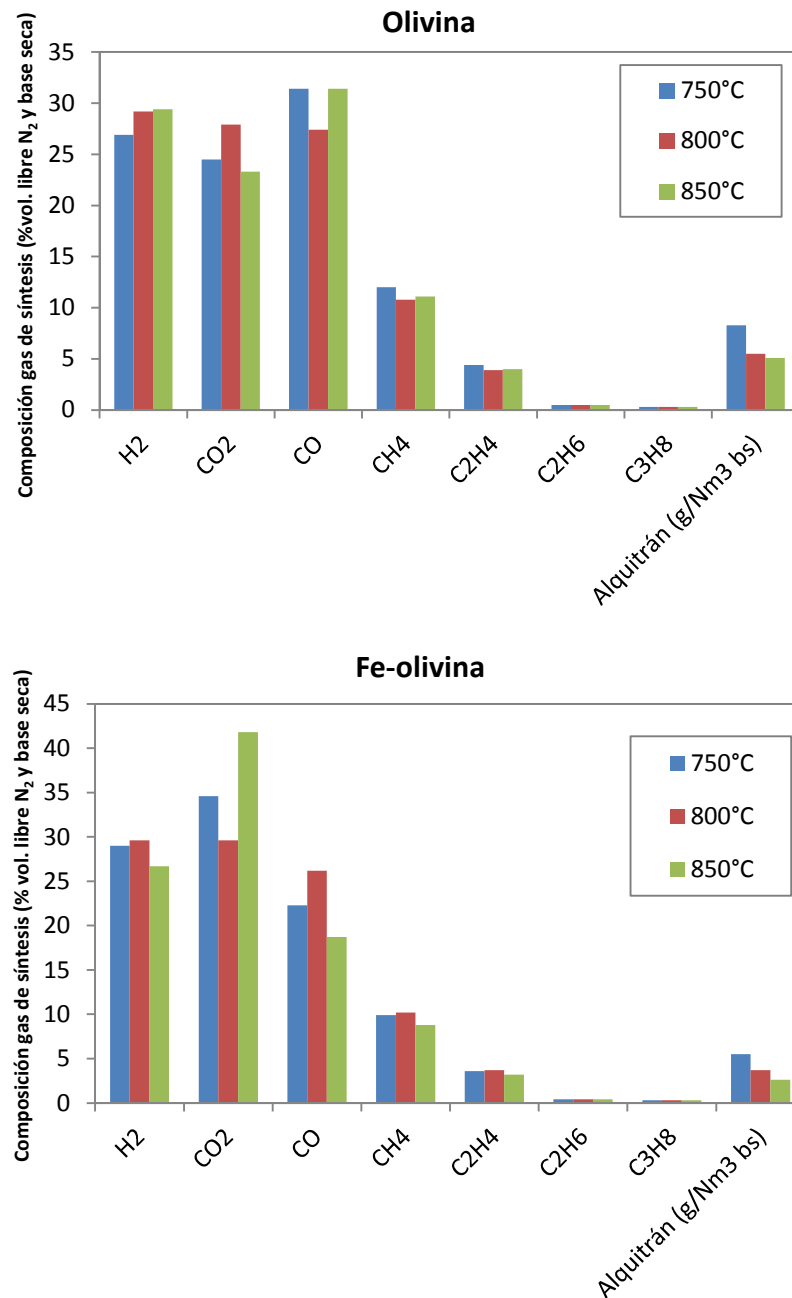


Figura 22. Efecto de la temperatura de gasificación sobre la composición del gas de síntesis, trabajando con olivina.

En el caso de la olivina no hay una relación clara entre la composición del gas de salida y la temperatura de gasificación. Esto puede ser debido a que le estén afectando de manera simultánea otros parámetros como por ejemplo el tiempo de residencia del sólido en el gasificador. Cuando se trabaja con Fe-olivina se observa que para una temperatura de gasificación de 800°C se obtienen las mayores concentraciones de  $H_2$ , CO y  $CH_4$ .

Si nos fijamos en la influencia de la temperatura de gasificación sobre el contenido de alquitranes, podemos observar que al aumentar la temperatura de gasificación se produce una disminución en el contenido de alquitranes. Esto es debido a que al aumentar la temperatura se produce un aumento en la velocidad de las reacciones de craqueo y reformado de hidrocarburos.

### **3.3 Efecto de la relación $H_2O$ /biomasa en el gasificador**

En este trabajo también se ha analizado la influencia de la relación  $H_2O$ /biomasa seca que se introduce en el gasificador. En la Tabla 7 aparecen las condiciones de operación y resultados obtenidos para dos experimentos con diferentes relaciones  $H_2O$ /biomasa seca, pero manteniendo las temperaturas de los reactores y el material del lecho (Fe-olivina) constantes.

*Tabla 7. Condiciones de operación y composición del gas de síntesis para diferentes relaciones H<sub>2</sub>O/biomasa utilizando Fe-olivina como material de lecho.*

Unidades			
T <sup>a</sup> Gasificador	[°C]	800	800
T <sup>a</sup> Combustor	[°C]	900	900
Biomasa	[g/h]	234	229
Relación H <sub>2</sub> O/biomasa	[g/g <sub>bs</sub> ]	<b>0.59</b>	<b>0.88</b>
Composición del gas (base seca, libre de N <sub>2</sub> )			
<i>Gasificador</i>			
CO	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	26.2	20.3
CO <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	29.6	37.7
H <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	29.6	31.6
CH <sub>4</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	10.2	9.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	3.7	1.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	0.4	0.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	0.3	0.1
<i>Combustor</i>			
O <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	16.4	16.4
CO <sub>2</sub>	[vol.-% <sub>bs</sub> ]	2.4	1.97
Contenido alquitranes	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	3.69	4.22
Composición alquitranes			
Estireno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.20	0.20
Benceno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.00	0.00
Fenol	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.03	0.04
Benzofurano	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.11	0.12
Indeno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	1.00	1.04
Naftaleno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	1.70	2.23
Bifenilo	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.33	0.29
Fluoreno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.07	0.06
Fenantreno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.12	0.14
Antraceno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.03	0.02
Fluoranteno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.04	0.04
Pireno	[g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> ]	0.04	0.04

En la Figura 23 se muestra la composición del gas de síntesis para las dos relaciones H<sub>2</sub>O/biomasa seca estudiadas, 0.6 y 0.9.

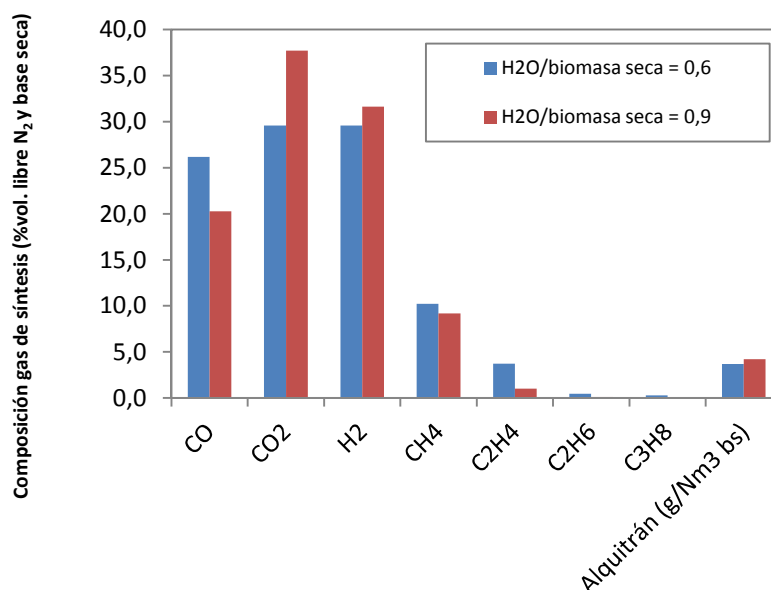


Figura 23. Efecto de la relación H<sub>2</sub>O/biomasa seca sobre la composición del gas de síntesis y el contenido de alquitranes.

Un aumento en la relación H<sub>2</sub>O/biomasa seca implica un aumento de la cantidad de vapor en el proceso de gasificación, lo cual hace que la reacción de equilibrio en fase gas “Water Gas Shift” se desplace en el sentido en que disminuye la concentración de CO y aumenta la concentración de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

En la Figura 24 se muestra el efecto de la relación H<sub>2</sub>O/biomasa seca sobre la composición de alquitranes y su contenido total. Se puede observar que la variación de la relación H<sub>2</sub>O/biomasa tiene un efecto pequeño sobre ambos parámetros.

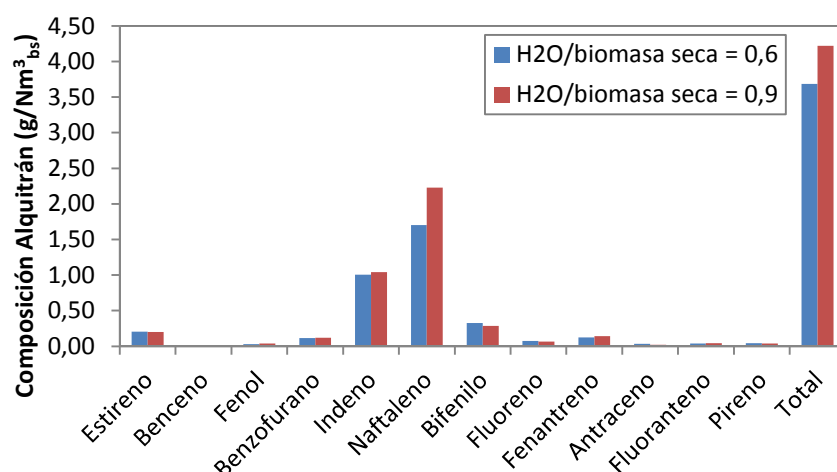


Figura 24. Efecto de la relación H<sub>2</sub>O/biomasa sobre la composición de alquitranes.

### 3.4 Efecto de la utilización de filtros catalíticos a la salida del gasificador

El uso de filtros catalíticos que operan a elevadas temperaturas [14,15] implica un importante ahorro energético en el proceso de gasificación ya que se evitan las pérdidas energéticas que supone en la actualidad el enfriamiento del gas de síntesis para poder llevar a cabo la limpieza de alquitranes.

El uso de estos filtros catalíticos tiene un doble objetivo: retener los sólidos finos elutriados fuera del lecho fluidizado y ayudar a reformar los alquitranes para así disminuir su cantidad a la salida. De esta manera se obtendría un gas de síntesis limpio de sólidos y alquitranes a elevada temperatura.

En este trabajo se ha analizado el comportamiento de dos filtros catalíticos desarrollados por la empresa Pall Schumacher. Las dimensiones de los segmentos cortados del filtro comercial son las siguientes:

1. Filtro A: (60/40/20/12)x21 mm altura
2. Filtro B: (70/50/30/16)x21 mm altura

La diferencia entre ambos filtros es el tamaño del lecho fijo relleno de catalizador. El filtro B dispone de más contenido de catalizador así como más tiempo de residencia de paso de gas, para el mismo caudal (ver Figura 25).

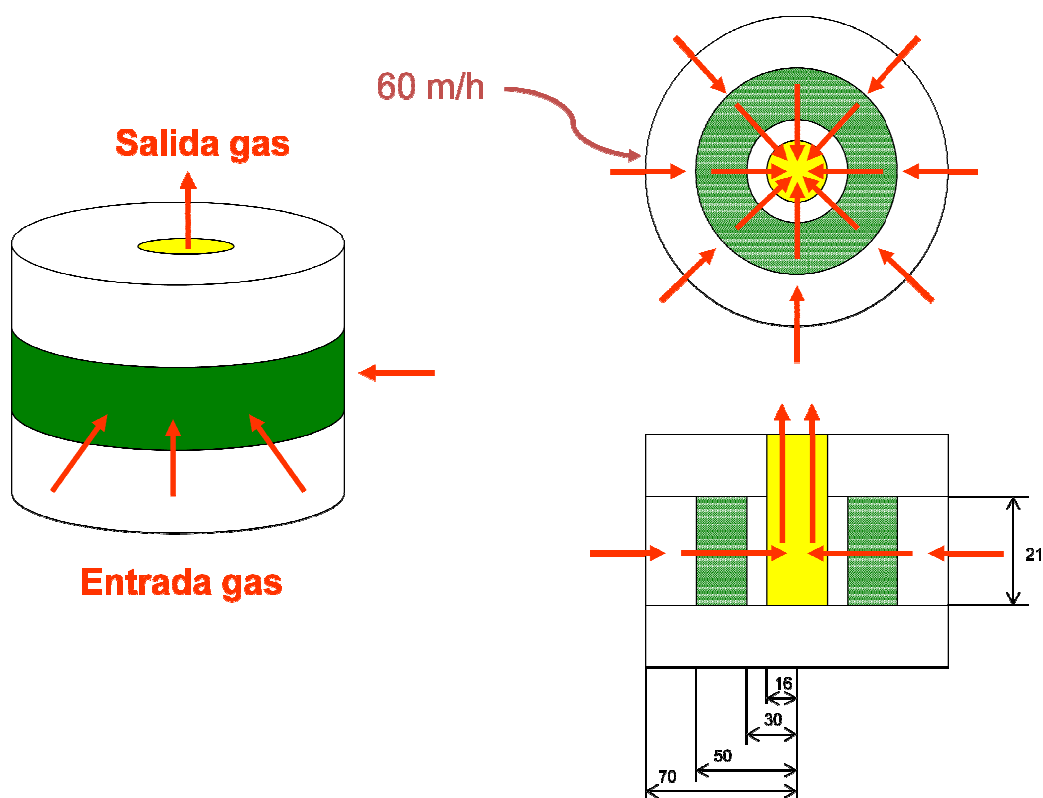


Figura 25. Esquema del filtro catalítico.

En la Tabla 8 y 9 se recogen todas las condiciones de operación y resultados obtenidos en los diferentes experimentos.

*Tabla 8. Condiciones de operación y composición del gas de síntesis y de los alquitranes con el filtro catalítico A.*

Sólido del lecho Filtro catalítico	Fe-Olivina No	Fe-Olivina Si	Fe-Olivina No	Fe-Olivina Si	Fe-Olivina No	Fe-Olivina Si
Dimensiones del filtro		60x40x20x12		60x40x20x12		60x40x20x12
Tª filtro (°C)		800		800		800
Velocidad del gas en el filtro (m/h)						
Diseño		60		60		60
Experimental		66		68		65
ΔP filtro (mbar)		8		11		11
Condiciones de operación						
Gasificador (°C)	750	750	800	800	850	850
Combustor (°C)	900	900	900	900	900	900
Biomasa (g/h)	250	250	250	250	250	250
H <sub>2</sub> O/biomasa (g/g <sub>bs</sub> )	0.62	0.62	0.64	0.64	0.63	0.63
Composición del gas (%vol, base seca, libre de N <sub>2</sub> )						
<i>Gasificador</i>						
CO	23.3	17.2	17.1	15.5	18.0	18.0
CO <sub>2</sub>	36.1	34.2	45.7	40.5	44.2	37.2
H <sub>2</sub>	30.3	39.9	28.1	36.1	28.6	36.5
CH <sub>4</sub>	10.3	8.6	9.1	7.9	9.2	8.3
<i>Combustor</i>						
O <sub>2</sub>	15.7	15.7	14.9	14.9	16.2	16.2
CO <sub>2</sub>	3.2	3.2	2.7	2.7	1.3	1.3
Alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> )	5.5	1.75	2.36	0.86	2.68	1.47
Conversión alquitranes (%)	-	68	-	64	-	45
Composición de alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> )						
Estireno	0.22	0.00	0.07	0.00	0.12	0.01
Benceno	0.68	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00
Indeno	1.48	0.15	0.42	0.06	0.29	0.03
Naftaleno	2.39	1.48	1.43	0.70	2.02	1.36
Acenaftileno	0.28	0.00	0.11	0.00	0.08	0.02
Fluoreno	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fenantreno	0.25	0.07	0.19	0.04	0.13	0.02
Otros	0.14	0.04	0.06	0.06	0.04	0.03

**Tabla 9. Condiciones de operación y composición del gas de síntesis y de los alquitranes con el filtro catalítico B.**

Sólido del lecho	Fe-Olivina	Fe-Olivina	Fe-Olivina	Fe-Olivina	Fe-Olivina	Fe-Olivina
Filtro catalítico	No	Si	No	Si	No	Si
Dimensiones del filtro		70x50x30x16		70x50x30x16		70x50x30x16
Tª filtro (°C)		800		800		800
Velocidad del gas en el filtro (m/h)						
Diseño		60		60		60
Experimental		60		67		62
ΔP filtro (mbar)		15		16		11
Condiciones de operación						
Tª Gasificador (°C)	750	750	800	800	850	850
Tª Combustor (°C)	900	900	900	900	900	900
Biomasa (g/h)	261	261	258	258	241	241
H <sub>2</sub> O/biomasa (g/g <sub>bs</sub> )	0.52	0.52	0.52	0.52	0.57	0.57
Composición del gas (%vol, base seca, libre de N <sub>2</sub> )						
<b>Gasificador</b>						
CO	23.9	18.5	22.7	19.8	19.5	19.0
CO <sub>2</sub>	37.0	32.6	39.4	33.6	43.5	35.7
H <sub>2</sub>	28.8	38.8	28.4	39.0	27.8	37.7
CH <sub>4</sub>	10.3	8.3	9.6	7.8	9.2	8.0
<b>Combustor</b>						
O <sub>2</sub>	14.5	14.7	15.5	15.6	15.4	15.8
CO <sub>2</sub>	3.8	3.6	2.7	2.6	1.8	1.6
Alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> )	5.7	1.39	3.88	1.12	2.62	0.65
Conversión Alquitranes (%)	-	75	-	71	-	75
Composición de alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> )						
Estireno	0.33	0.00	0.21	0.00	0.14	0.00
Fenol	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzofurano	0.24	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00
Indeno	1.45	0.10	0.96	0.00	0.39	0.00
Naftaleno	2.41	1.16	1.94	1.11	1.77	0.65
Bifenilo	0.51	0.06	0.24	0.00	0.16	0.00
Fluoreno	0.13	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Fenantreno	0.28	0.04	0.15	0.00	0.11	0.00
Antraceno	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Fluoranteno	0.07	0.02	0.05	0.01	0.03	0.00
Pireno	0.07	0.01	0.05	0.00	0.02	0.00

Con ambos filtros se ha trabajado a diferentes temperaturas de gasificación (750, 800 y 850°C) y con Fe-olivina como material del lecho. La temperatura de gasificación se variaba para comprobar el comportamiento del filtro catalítico con alquitranes producidos in-situ que variaban tanto en cantidad como en composición. Las condiciones de operación en el filtro fueron siempre las mismas, temperatura 800°C y una velocidad lineal aproximada de 60 L/h en la parte exterior del filtro. Para tener un valor de referencia, en cada experimento se tomaba una muestra sin pasar por el filtro catalítico que serviría para calcular los alquitranes a la entrada del mismo.

En las Figuras 26 y 27 se representan los resultados obtenidos con el filtro A y B, respectivamente, para dos temperaturas de gasificación diferentes.

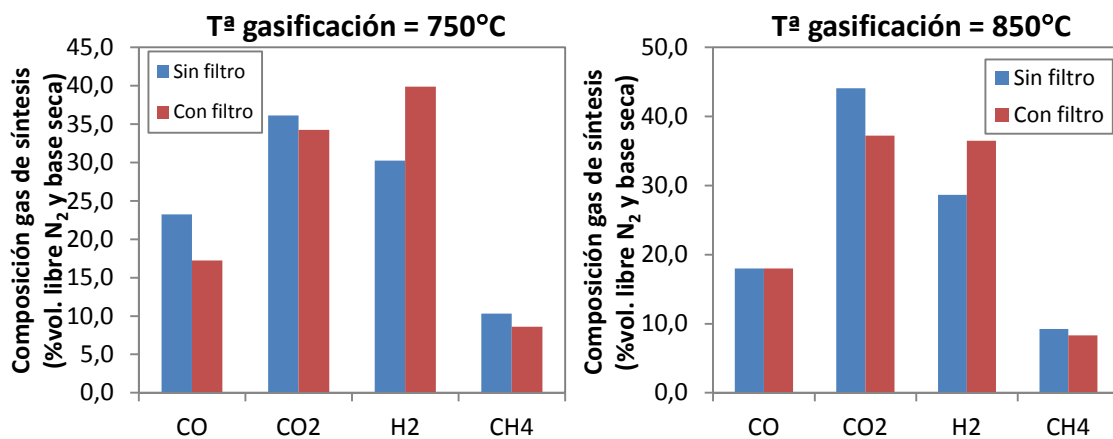


Figura 26. Efecto del filtro catalítico A sobre la composición del gas de síntesis.

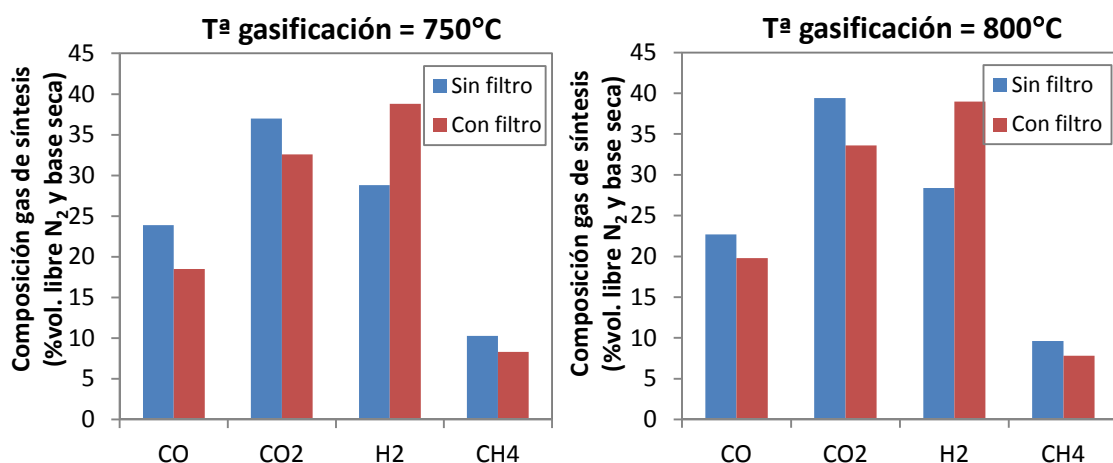


Figura 27. Efecto del filtro catalítico B sobre la composición del gas de síntesis.



En los experimentos llevados a cabo con filtro catalítico se produce una disminución del contenido de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, debido al reformado de los hidrocarburos a su paso por el filtro, y un aumento del contenido de H<sub>2</sub>, gas con alto poder calorífico.

En las Figuras 28 y 29 se representa la composición de los alquitranes trabajando con y sin filtro para comprobar el efecto de los filtros A y B, respectivamente, en el craqueo de alquitranes con una temperatura de gasificación de 800°C.

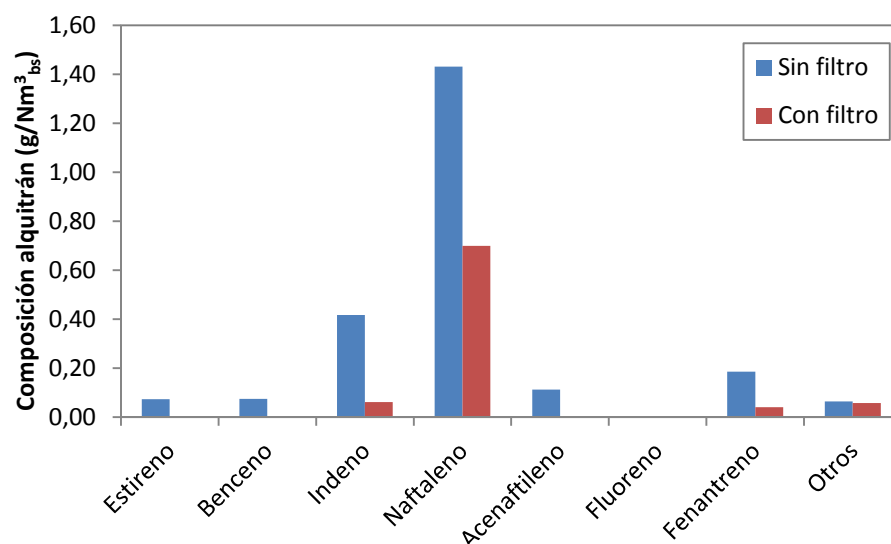


Figura 28. Efecto del filtro catalítico A sobre la composición de los alquitranes.

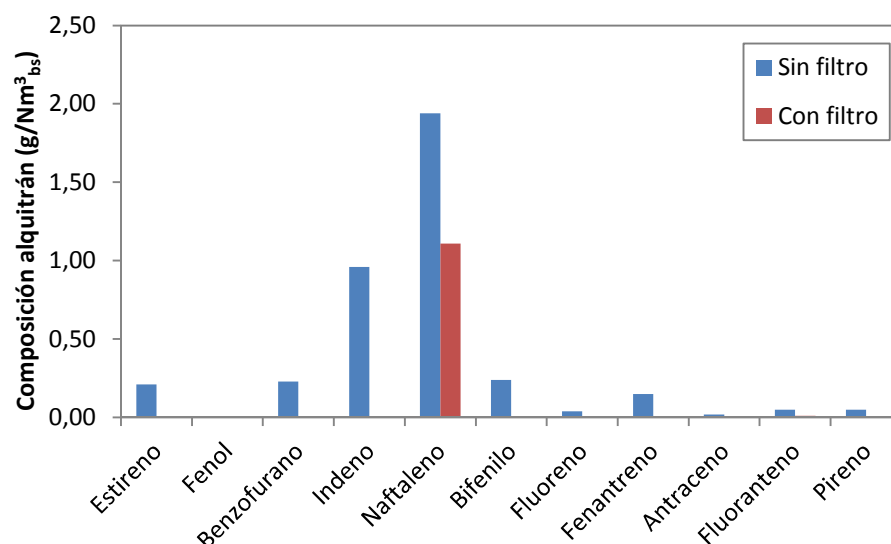


Figura 29. Efecto del filtro catalítico B sobre la composición de los alquitranes.

Observando las Figuras 28 y 29 se puede afirmar que el empleo de filtros catalíticos disminuye ampliamente la cantidad de alquitranes presentes en el gas de síntesis obtenido, debido a las reacciones de reformado que tienen lugar en el interior del

filtro. Esta disminución se observa especialmente en los compuestos mayoritarios, naftaleno e indeno. Los resultados obtenidos fueron muy buenos. Se llegaron a obtener elevadas conversiones de alquitrán con valores de hasta un 70% para el filtro A y un 75% para el filtro B.

### **3.5 Efecto de la velocidad del gas a la entrada del filtro**

La velocidad de paso del gas por el filtro catalítico afecta al tiempo de residencia del gas en el lecho fijo de catalizador. Si la velocidad de paso del gas es baja el tiempo de residencia aumenta, y por tanto, el contenido en alquitranes disminuye. El inconveniente es que si la velocidad de paso del gas es baja la superficie de limpieza aumenta para una misma potencia de planta, aumentando así el número de filtros que es necesario colocar en el gasificador y el coste total. Por tanto, la velocidad de gas a su paso por el filtro debe optimizarse.

Para analizar dicho efecto, se trabajó siempre a una temperatura de operación en el filtro de 800°C y se varió la velocidad del gas a la entrada del filtro.

Las velocidades de gas utilizadas fueron 40, 67, 75 y 87 m/h. En los cuatro casos se trabajó con el filtro catalítico B, Fe-olivina como material del lecho y con una temperatura de gasificación constante (800 °C).

En la Figura 30 aparece representada la composición del gas a la salida del gasificador para los cuatro casos propuestos. Se puede observar que el efecto de la velocidad del gas a la entrada del filtro catalítico sobre la composición del gas de síntesis es pequeño.

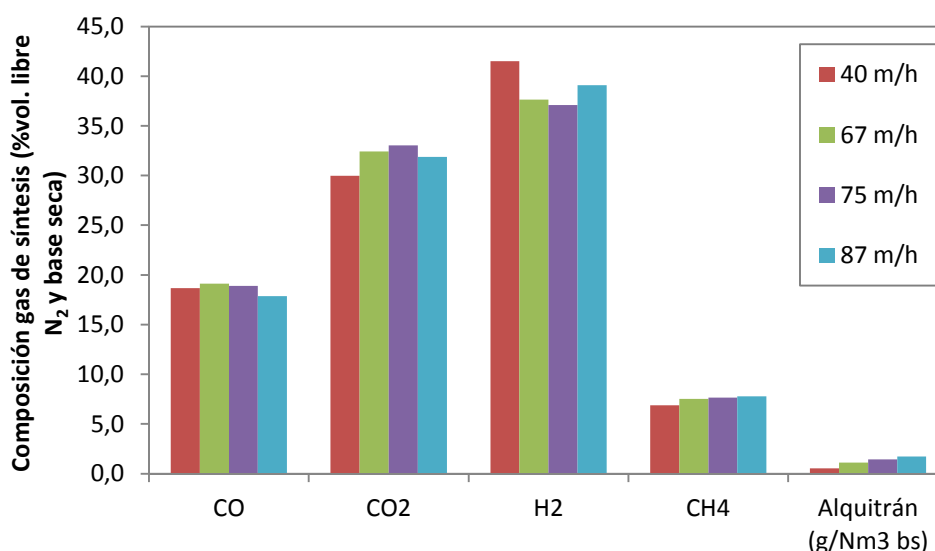


Figura 30. Efecto de la velocidad del gas a la entrada del filtro catalítico B en la composición del gas y el contenido de alquitranes.  $T^a$  gasificación=800 °C. Material del lecho = Fe-olivina.

Sin embargo, se puede observar que al aumentar la velocidad del gas se produce un aumento del contenido de alquitranes, debido a que disminuye el tiempo de residencia y por tanto la eficiencia de las reacciones de reformado de alquitranes que tienen lugar en el filtro. Este mismo efecto se puede observar en la Figura 31, en la cual se representa la composición de los alquitranes.

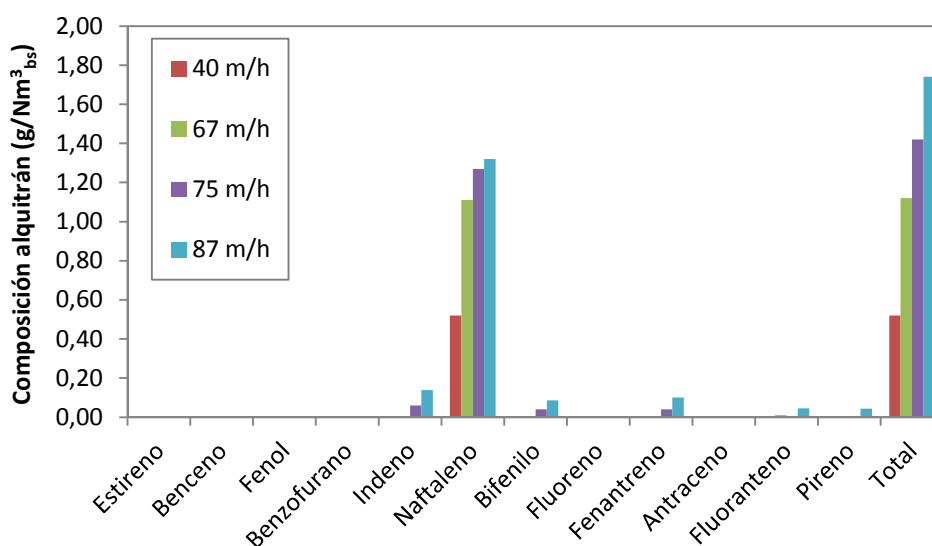


Figura 31. Efecto de la velocidad del gas a la entrada del filtro catalítico B sobre la composición de los alquitranes.

En la Figura 32 se puede observar que al aumentar la velocidad superficial en el filtro disminuye la conversión de alquitranes, obteniéndose mayor cantidad ( $\text{g/N m}^3$ ) de alquitrán, aunque siempre menos que en el caso de no utilizar filtro catalítico. Este mismo resultado sobre la disminución en la conversión de alquitranes se muestra en la Tabla 10, donde se observa que al aumentar la velocidad del gas de 40 a 87 m/h, la conversión de alquitranes disminuye del 86% al 53%.

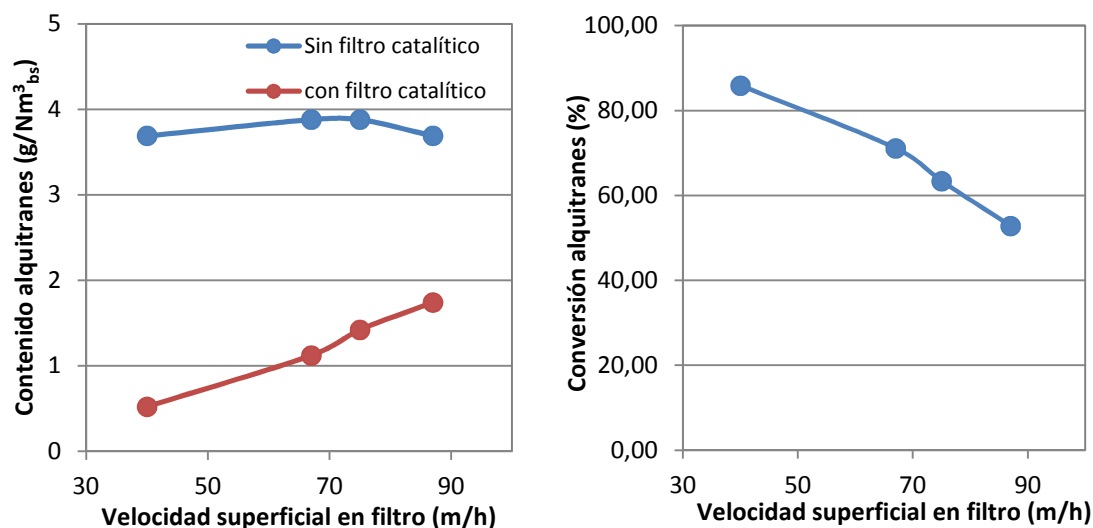


Figura 32. Efecto de la velocidad superficial en el filtro sobre la conversión y contenido de alquitranes.

**Tabla 10. Condiciones de operación y composiciones del gas de síntesis y contenido de alquitranes para diferentes velocidades del gas a la entrada del filtro catalítico B.**

Sólido del lecho	Fe-olivina	Fe-olivina	Fe-olivina	Fe-olivina
Filtro catalítico	Si	Si	Si	Si
Dimensiones del filtro	70x50x30x16	70x50x30x16	70x50x30x16	70x50x30x16
T <sup>a</sup> filtro (°C)	800	800	800	800
Velocidad del gas en el filtro (m/h)				
Experimental	<b>40</b>	<b>67</b>	<b>75</b>	<b>87</b>
ΔP filtro (mbar)	9	16	17	20
Condiciones de operación				
T <sup>a</sup> Gasificador (°C)	800	800	800	800
T <sup>a</sup> Combustor (°C)	900	900	900	900
Biomasa (g/h)	234	258	258	234
H <sub>2</sub> O/biomasa (g/g <sub>bs</sub> )	0.59	0.52	0.52	0.59
Composición del gas (%vol, base seca, libre de N <sub>2</sub> )				
<i>Gasificador</i>				
CO	18.7	19.1	18.9	17.9
CO <sub>2</sub>	30.0	32.4	33.0	31.9
H <sub>2</sub>	41.5	37.6	37.1	39.1
CH <sub>4</sub>	6.9	7.5	7.7	7.8
<i>Combustor</i>				
O <sub>2</sub>	15.98	15.6	15.8	16.23
CO <sub>2</sub>	2.39	2.6	2.5	2.28
Contenido Alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> )	0.52	1.12	1.42	1.74
Conversión Alquitranes (%)	85.91	71.13	63.40	52.85
Composición de alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> <sub>bs</sub> )				
Estireno	0.00	0.00	0.00	0.00
Benceno	0.00	0.00	0.00	0.00
Fenol	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzofurano	0.00	0.00	0.00	0.00
Indeno	0.00	0.00	0.06	0.14
Naftaleno	0.52	1.11	1.27	1.32
Bifenilo	0.00	0.00	0.04	0.09
Fluoreno	0.00	0.00	0.00	0.00
Fenantreno	0.00	0.00	0.04	0.10
Antraceno	0.00	0.00	0.00	0.00
Fluoranteno	0.00	0.01	0.00	0.04
Pireno	0.00	0.00	0.00	0.04

#### **4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DEL LECHO**

En la bibliografía se encuentran diferentes materiales que se han utilizado en gasificadores de lecho fluidizado (dolomita, olivina, Ni-olivina, etc.) con el fin de reducir la cantidad de alquitranes generados junto con el gas de síntesis, mediante su efecto catalítico [18-27]. Uno de los objetivos de este proyecto consistía en probar el comportamiento de un nuevo material, olivina impregnada con hierro que es un sólido menos costoso y presenta menos problemas medioambientales que la olivina impregnada con níquel.

La caracterización de la muestra original así como de las diferentes muestras recogidas en la planta de gasificación durante la operación en continuo se realizó en termobalanza, con diferentes objetivos. En el Anexo I se muestra la descripción de la instalación de termogravimetría y el método de operación.

1. Muestra original, para determinar el contenido en Fe en el material de partida.
2. Muestras a la salida del reactor de combustión, para determinar si en el combustor se daban las condiciones suficientes para regenerar completamente el sólido de hierro.
3. Muestras a la salida del reactor de gasificación, para determinar el estado de oxidación de las muestras durante la operación en planta. Hay que tener en cuenta que el hierro presenta diferentes estados de oxidación ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}$ ). En el gasificador, dependiendo de las reacciones de reducción con el gas de síntesis, pueden encontrarse uno o varios estados de oxidación. Mediante Difracción de Rayos X (XRD) se observó que el material entra completamente oxidado al reactor de gasificación ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y a la salida existe una mezcla de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeO}$ .
4. Muestras de finos elutriados recogidos en la corriente de salida de los reactores de gasificación y combustión, para determinar si existen pérdidas del hierro impregnado a lo largo de las horas de operación.

#### 4.1 Determinación del contenido en hierro de la muestra original y en el reactor de combustión

Para determinar el contenido en hierro de la muestra original de Fe-olivina se realizó un ciclo de reducción con  $H_2$  y un ciclo de oxidación con aire. Se observó que tenía un contenido total de Fe de 16%, que correspondía tanto al contenido de Fe de la olivina como al que se añade posteriormente por impregnación.

Por otro lado, se seleccionó una muestra obtenida a la salida del combustor para determinar si en dicho reactor se producía la completa oxidación del material. La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos en termobalanza para ambas muestras.

*Tabla 11. Resultados obtenidos en los análisis de termobalanza para la muestra original y la muestra a la salida del combustor.*

Muestra	Fe-olivina original	Muestra a la salida del combustor
Masa muestra (mg)	45.7	54.8
Pérdida de masa (mg)	2.18	2.50
% pérdida oxígeno	4.8	4.6
% Fe	<b>16</b>	<b>15.2</b>

Para la muestra obtenida a la salida del combustor se observó una pérdida de peso del 4,6%, que corresponde al paso de  $Fe_2O_3$  a Fe. Por tanto, la muestra inicial de Fe-olivina tiene un contenido del 15.2% en peso de Fe.

La muestra original de Fe-olivina tenía un contenido en Fe del 16% en peso, por tanto, se puede concluir que en el reactor de combustión sí que se daban las condiciones suficientes para regenerar prácticamente por completo el sólido de hierro.

#### 4.2 Determinación del estado de oxidación de las muestras durante la operación en planta.

El hierro contenido en el material de Fe-olivina a su paso por el gasificador puede encontrarse en diferentes estados de oxidación:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO, Fe o incluso una combinación de algunos de ellos. Al trabajar en un reactor de lecho fluidizado, existen

partículas de sólido con diferentes edades dentro del lecho, lo que hace que el hierro pueda encontrarse en cualquiera de los mencionados estados de oxidación. Mediante métodos termogravimétricos es imposible determinar cuantitativamente la distribución entre los diferentes estados de oxidación; sin embargo se puede determinar si se encuentra total o parcialmente reducido y su capacidad de transporte de oxígeno.

Para ello se analizaron dos muestras obtenidas a la salida del combustor y del gasificador. En la Figura 33a) se puede observar que la muestra recogida a la salida del reactor de combustión se encuentra totalmente oxidada, debido a que la pérdida y ganancia de peso durante los ciclos de reducción/oxidación es la misma. Sin embargo, en la Figura 33b) se observa que la muestra a la salida del reactor de gasificación se encuentra parcialmente oxidada ya que tras el ciclo de oxidación se observa una ligera ganancia de masa respecto al ciclo de reducción, lo que implica que la muestra no estaba totalmente oxidada.

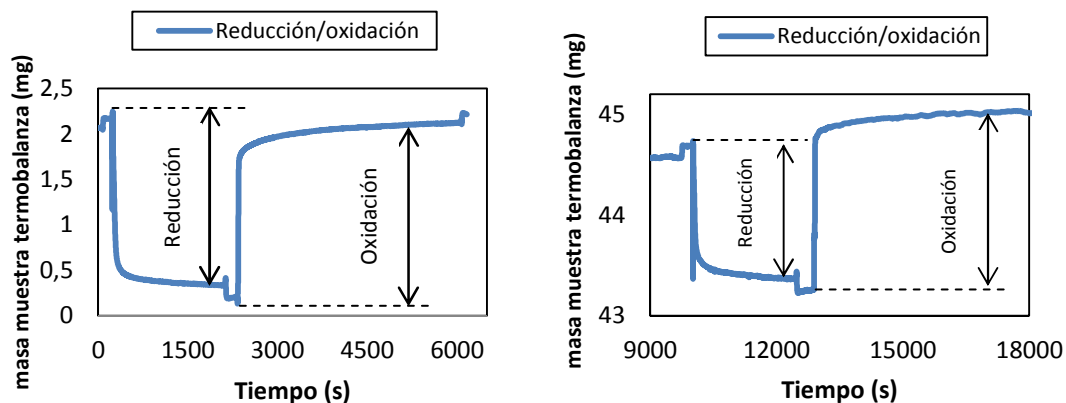


Figura 33. a) Termograma de la muestra a la salida del combustor, b) Termograma de la muestra a la salida del gasificador.

#### 4.3 Desprendimiento de Fe en el sólido catalítico por la acumulación de horas de trabajo.

Durante la gasificación, el material Fe-olivina, se encarga de catalizar las reacciones de gasificación, del transporte de calor y oxígeno desde el reactor de combustión al de gasificación. Es importante conocer si se produce desprendimiento de Fe del material original Fe-olivina por la acumulación de las horas de trabajo, lo cual produciría una



pérdida de eficiencia del sólido. Para comprobar esto, se han recogido muestras a diferentes tiempos de operación, tanto a la salida del combustor como de finos del filtro situado a la salida de los gases de combustión (ambas muestras se encuentran totalmente oxidadas). En la Tabla 12, aparecen los resultados obtenidos para los diferentes grupos de experimentos. Las muestras de los experimentos 1 y 2 se corresponden con muestras de Fe-olivina con pocas horas de trabajo y las muestras de los experimentos 3-6 son muestras de Fe-olivina tras 30 horas de trabajo acumuladas.

*Tabla 12. Resultados obtenidos en los análisis de termobalanza.*

Experimento	1 y 2	3, 4, 5 y 6	1 y 2	3, 4, 5 y 6
Descripción muestra	Muestra oxidada del combustor al gasificador	Muestra oxidada del combustor al gasificador	Muestra oxidada del filtro a la salida del combustor	Muestra oxidada del filtro a la salida del combustor
Masa muestra (mg)	54.8	56.6	44.2	27
Pérdida de masa (mg)	2.50	1.97	4.99	3.23
% pérdida oxígeno	4.6	3.5	11.2	11.9
% Fe	<b>15.2</b>	<b>11.6</b>	<b>37.6</b>	<b>39.9</b>

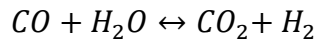
Observando los resultados obtenidos (ver Tabla 12), se aprecia que los finos presentan una mayor capacidad de transporte de oxígeno que la muestra original. Esto implica que la corriente de finos está concentrada en Fe y por lo tanto que se está produciendo desprendimiento de Fe del sólido Fe-olivina. Si comparamos las muestras a la salida del combustor se observa la misma tendencia, ya que la muestra con horas de trabajo acumuladas presenta menor capacidad de transporte de oxígeno que la muestra con menos horas de trabajo.

## 5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que pueden deducirse del presente trabajo son:

1. La utilización del *nuevo material de Fe-olivina* en la planta de gasificación de doble lecho fluidizado ha producido una reducción muy significativa en el contenido de alquitranes del gas de síntesis en comparación con el obtenido con olivina sin impregnar, por lo que puede considerarse como una buena opción de cara a utilizarse en este tipo de procesos. Esto se debe a que además de actuar como catalizador de las reacciones de craqueo y reformado de alquitranes, actúa como transportador de oxígeno desde el combustor al gasificador, de forma que parte de este oxígeno se utiliza para quemar hidrocarburos ligeros y otros compuestos volátiles generados durante el proceso de gasificación.
2. Trabajando con olivina o Fe-olivina como material del lecho se produce un aumento del contenido de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  y una disminución en el contenido de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ , debido al efecto que ambos materiales tienen en el reformado de hidrocarburos y alquitranes en el proceso de gasificación así como sobre la reacción de equilibrio en fase gas (WGS).
3. Mediante la caracterización en termobalanza de las muestras, se concluyó que el material de lecho de Fe-olivina presentaba cierta pérdida de Fe durante la operación. Sin embargo, esto no afectaba al proceso de gasificación y de reducción de alquitranes.
4. La temperatura de gasificación tiene un importante efecto sobre la calidad del gas de síntesis obtenido. Al aumentar la temperatura de gasificación se produce una disminución en el contenido de alquitranes, debido a que se produce un aumento en la velocidad de las reacciones de craqueo y reformado de hidrocarburos.
5. La relación de  $\text{H}_2\text{O}$ /biomasa presenta un efecto despreciable en cuanto al contenido de alquitranes, aunque afecta ligeramente a la composición del gas de síntesis. Al aumentar dicha relación aumenta la cantidad de vapor en el proceso de gasificación, haciendo que la reacción de equilibrio en fase gas

(WGS) se desplace en el sentido en que disminuye la concentración de CO y aumenta la concentración de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.



6. La utilización de un filtro catalítico a la salida del gasificador produjo reducciones muy importantes en la cantidad de alquitranes presente en el gas de síntesis, llegando a obtener elevadas eficacias de conversión con valores de hasta un 70% para el filtro A y un 75% para el filtro B. De esta manera se alcanzaron contenidos de alquitrán inferiores a 1 mg/Nm<sup>3</sup> en determinadas condiciones de operación.
7. La velocidad lineal de operación en el filtro catalítico afecta de manera importante a su eficacia. Al disminuir la velocidad del gas a la entrada del filtro se produce una disminución del contenido de alquitranes, debido a que aumenta el tiempo de residencia y por tanto la eficiencia de las reacciones de reformado de alquitranes que tienen lugar en el filtro.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Rogner HH, Popescu A. An introduction to energy. In: Goldember J (Chair), editor. World energy assessment: energy and the challenge of sustainability. New York: United Nations Development Programme, 2000.
- [2] Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Jansen: A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification process.
- [3] Fernando Sebastián Nogués, Daniel García-Galindo y Adeline Rezeau. Energía de la biomasa (volumen I). Capítulo 1. Prensas Universitarias de Zaragoza.
- [4] H.A.M. Knoef. Handbook Biomass Gasification. Chapter 1. Biomass technology group (BTG) BV. 2005.
- [5] <http://www.ses2.wordpress.com/>
- [6] Samsudin Anis, Z.A. Zainal. Tar Reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 2355-2377.
- [7] Fernando Sebastián Nogués, Daniel García-Galindo y Adeline Rezeau. Energía de la biomasa (volumen I). Capítulo 12. Prensas Universitarias de Zaragoza.
- [8] A. Gómez-Barea, B. Leckner. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 444-509.
- [9] H.A.M. Knoef. Handbook Biomass Gasification. Chapter 3. Biomass technology group (BTG) BV. 2005.
- [10] Pier Ugo Foscolo, Antonio Germanà, Nader Jand, Sergio Rapagnà. Design and cold model testing of a biomass gasifier consisting of two interconnected fluidized bed. Powder Technology (2007) 179-188.
- [11] H.A.M. Knoef. Handbook Biomass Gasification. Chapter 9. Biomass technology group (BTG) BV. 2005.
- [12] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L.F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayán, A. Abad. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. Applied Catalysis B: Environmental 121-122 (2012) 214-222.

- [13] Christoph Pfeifer, Isabella Aigner. Biomass and coal steam gasification in a dual fluidized bed: gas production and utilization. International Workshop Co-gasification of coal, biomass and waste. 12-13 November 2009. CIEMAT, Madrid, Spain.
- [14] S. Rapagnà, K. Gallucci, M. Di Marcello, P. Ugo Foscolo, M. Nacken, S. Heidenreich. In situ Catalytic Candle Filtration for Tar Reforming and Particulate Abatement in a Fluidized-Bed Biomass Gasifier. *Energy & Fuels* (2009) 3804-3809.
- [15] M. Nacken, L. Ma, K. Engelen, S. Heidenreich, G.V. Baron. Development of a tar reforming catalyst for integration in a ceramic filter element and use in hot gas cleaning. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 1945-1951.
- [16] L. Ma, H. Verelst, G.V. Baron. Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a Catalysis Today 105 (2005) 729-734.
- [17] Pekka Simell, Pekka Stahlberg, Esa Kurkela, Johannes Albrecht, Steven Deutsch, Krister Sjöström. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass and Bioenergy* 18 (2000) 19-38.
- [18] José Corella, José M. Toledo, Rita Padilla. Olivine or Dolomite as in-bed-additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better? *Energy Fuel* (2004) 713-720.
- [19] R. Rauch, C. Pfeifer, K. Bosch, H. Hofbaur, D. Swierczynski, C. Courson, A. Kiennemann. Comparison of different olivine's for biomass steam gasification, *Science in Thermal and Chemical Biomass conversion*, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock (Eds.), CPL Press Vol. 1 (2006) 799-809.
- [20] M. Siedlecki, R. Nieuwstraten, E. Simeone, W. de Jong, A.H.M. Verkooijen. Effect of magnesite as bed material in a 100kW steam oxygen blown Circulating Fluidized-Bed biomass gasifier on gas composition and tar formation. (2009)
- [21] Zhongkui Zhao, J.N. Kuhn, Larry G. Felix, Rachid B. Slimane, Chun W. Choi, Umit S. Ozkan. Thermally Impregnated Ni-olivine catalysts for a tar removal by steam reforming in biomass gasifiers (2008) 717-723.
- [22] A. Olivares, María P. Aznar, M.A. Caballero, J. Gil, E. Francés, J. Corella. Biomass Gasification: Produced gas upgrading by in-bed use of dolomite. *Ind. Eng. Chem.* 36 (1997) 5220-5226.

- [23] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kienneman, P.U. Foscolo. Steam gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy* 19 (2000) 187-197.
- [24] S. Rapagnà, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P.U. Foscolo. Development of catalysts suitable for hydrogen or syngas production from biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* (2002) 277-388.
- [25] S. Rapagnà, N. Jand, P.U. Foscolo. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. *Int. J. Hydrogen Energy*. Vol. 23, Nº 7 (1998) 551-557.
- [26] Luc P.L.M. Rabou, Robin W.R. Zwart, Berend J. Vreugdenhil, Lex Bos. Tar in biomass producer gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) Experience: An enduring challenge. *Energy Fuels* 23 (2009) 6189-6198.
- [27] Jun Han, Heejoon Kim. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2008) 397-416.
- [28] Joan J. Manyà, José L. Sánchez, Alberto Gonzalo, Jesús Arauzo; Air gasification of driven sewage in a fluidized bed: Effect of the operating conditions and in-bed use of alumina; *Energy and Fuels* 19 (2005) 629-636.
- [29] Nader Jand, Vincenzo Brandani, Pier Ugo Foscolo. Thermodynamic limits and actual product yields and composition in biomass gasification processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006) 834-843.

# **ANEXO I**

## **Estudios de termogravimetría**

## ANEXO I. Estudios de termogravimetría

La termogravimetría es una técnica de análisis basada en la medida de la variación de la masa de una muestra durante el transcurso de reacciones sólido-gas en unas condiciones de temperatura y concentración de gas controladas.

### 1.1 Descripción de la instalación

La instalación está compuesta por un sistema de alimentación de gases, una termobalanza CI Electronics, un reactor de cuarzo, un horno y un sistema de recogida de datos (ver Figura A1).

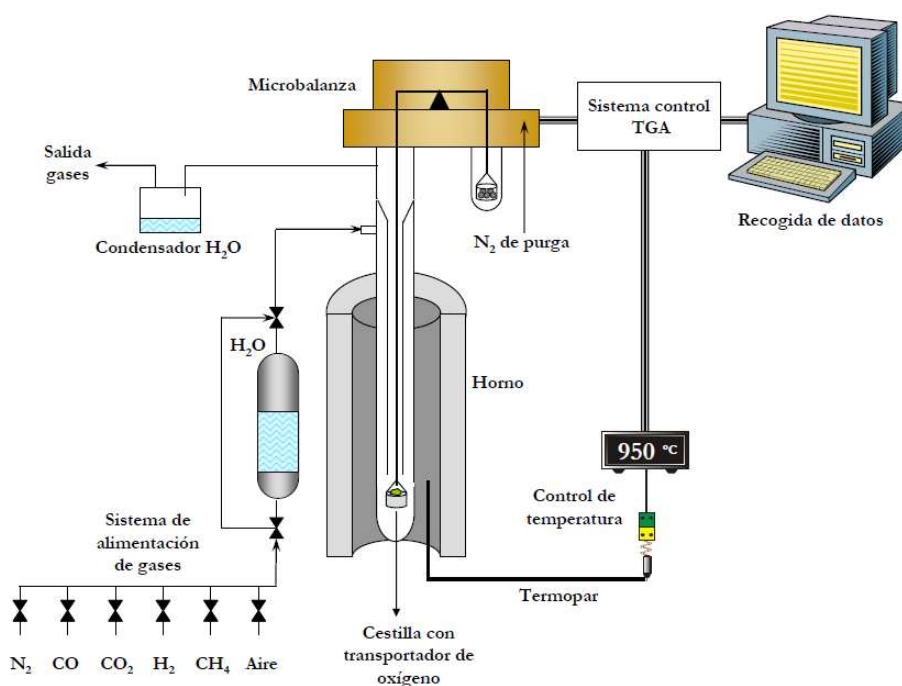


Figura A1. Esquema de la termobalanza. [1]

El sistema de alimentación de gases está compuesto por diversas electroválvulas y medidores-controladores de flujo másico que permiten fijar con exactitud el caudal y la composición del gas que se introduce en la termobalanza (ver Figura A2). Los gases utilizados tanto en la reducción como en la oxidación se obtienen a partir de botellas.



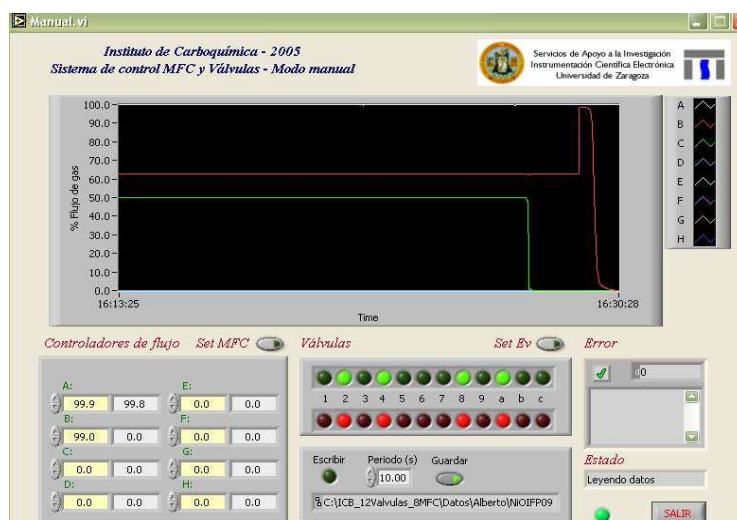


Figura A2. Programa de control de los medidores y las electroválvulas.

Para alimentar vapor de agua al reactor, los gases de reducción atraviesan un borboteador con agua destilada que se calienta mediante una resistencia hasta la temperatura deseada. De este modo, los gases se saturan con la cantidad de agua correspondiente a la presión de vapor a la temperatura fijada. En la Figura A3 se muestran las concentraciones de vapor en el gas de reacción a distintas temperaturas de saturación. Todas las líneas desde el borboteador hasta la termobalanza se encuentran calorifugadas para evitar la condensación del agua.

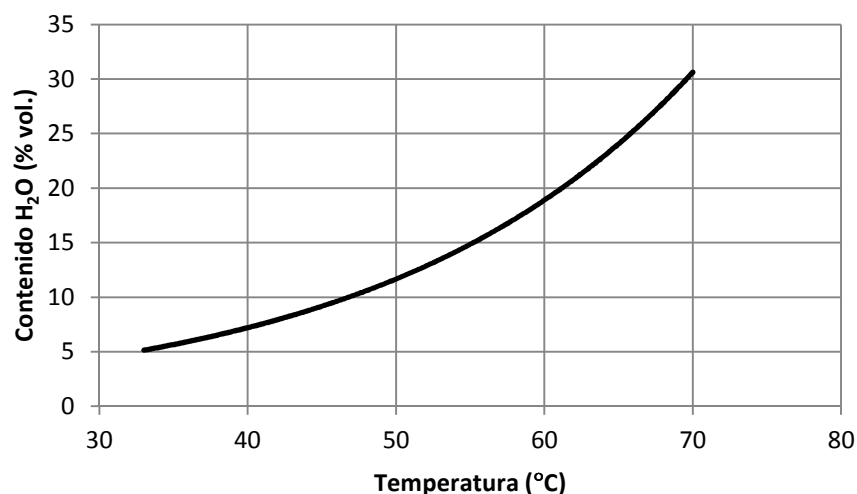


Figura A3. Relación entre la temperatura en el borboteador y los porcentajes de vapor de H<sub>2</sub>O en el gas de entrada a termobalanza.

La muestra de sólido se coloca en el interior de una cestilla (14 mm de diámetro y 8 mm de altura) suspendida de un brazo de la termobalanza en la parte inferior del reactor de cuarzo. La cestilla está hecha con una malla de platino para prevenir su corrosión y reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno a la muestra sólida.

El reactor consiste en dos tubos concéntricos de cuarzo con diámetros internos de 10 y 24 mm, alojados en el interior de un horno capaz de operar a temperaturas de hasta 1000°C. El gas reactivo se introduce por la parte superior del reactor y se calienta a la temperatura deseada fluyendo a través del tubo externo antes de entrar en contacto con la muestra localizada en la zona inferior. Una vez que el gas llega a la cestilla que contiene el sólido reacciona y abandona la zona de reacción por el tubo interno tras mezclarse con el gas que viene de la cabeza de la termobalanza. Para evitar la corrosión de las partes electrónicas de la termobalanza, se hace fluir un flujo de nitrógeno (9 LN/h) a través de la cabeza para mantenerla libre de los gases de reacción.

Un ordenador registra de forma continua la temperatura y el peso de la muestra utilizando el programa LabWeight 3.0, cuya pantalla principal se muestra en la Figura A4. [1,2]

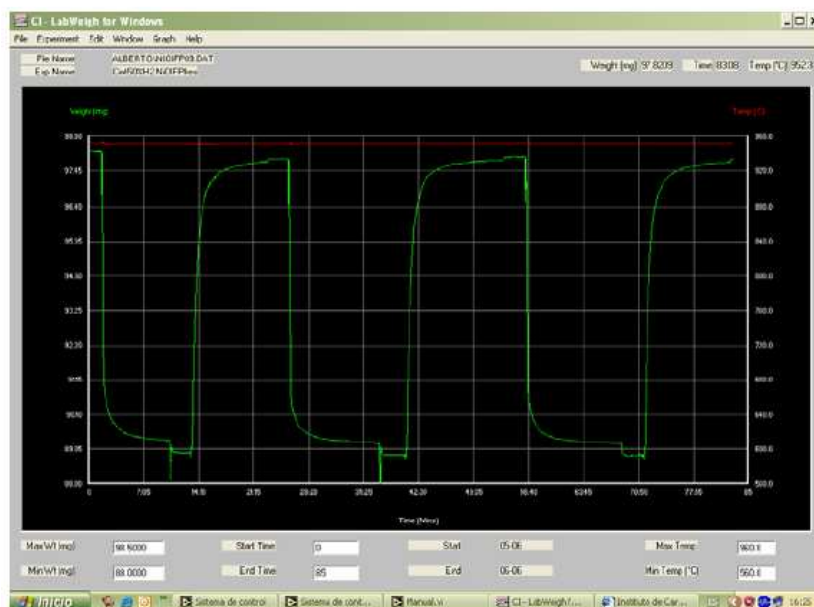


Figura A4. Interfaz del programa de recogida de datos de la termobalanza.

## 1.2 Descripción del procedimiento experimental

Durante los experimentos en termobalanza se llevan a cabo varios ciclos de reducción y oxidación a 950°C de diferentes muestras de material del lecho Fe-olivina. Estas muestras fueron recogidas de diferentes zonas de la planta de gasificación, como por ejemplo, el filtro a la salida del combustor, del combustor o del gasificador.

La reducción de la muestra se consigue haciendo pasar una corriente con 15% de  $H_2$  y 85%  $N_2$ , que reduce los compuestos de hierro de la muestra a Fe elemental, liberando el oxígeno contenido en la muestra oxidada en forma de  $H_2O$ . La duración del ciclo de reducción es aproximadamente 30 minutos, hasta que el peso se estabiliza. Para evitar la mezcla del gas de reducción y el aire, se hace pasar por el sistema un flujo de nitrógeno durante dos minutos después de cada etapa de reducción y oxidación. Para la oxidación de la muestra se utiliza una corriente 100% aire, que oxida el Fe elemental a  $Fe_2O_3$ . El ciclo de oxidación también tiene una duración de aproximadamente 30 minutos, hasta que no se producen variaciones en el peso. El flujo total de gas es de 25 LN/h.

## 1.3 Tratamiento de datos

Los datos obtenidos en la termobalanza son los registros de peso de la muestra y la temperatura del sistema tomados a intervalos de tiempo como mínimo de 1 segundo. Durante la reducción se observa una disminución del peso de la muestra, debido a la reacción del sólido con el gas combustible y la consiguiente pérdida del oxígeno. En la oxidación, la muestra es regenerada a su estado inicial y aumenta su peso debido a la recuperación del oxígeno liberado en la reducción.

En el tratamiento de los datos obtenidos es necesario considerar el empuje al que es sometida la cestilla en presencia de los distintos gases debido a diferencias en sus densidades y viscosidades. A pesar que el flujo de gas es el mismo en las tres etapas del ciclo (25 LN/h), el peso de la muestra registrado varía en función del gas alimentado al sistema. El cambio de un gas a otro produce además una interrupción momentánea en el flujo de entrada, que conlleva un cambio brusco en el peso.

La variación de peso experimentada se puede relacionar con la conversión del sólido y la evaluación de la reacción de reducción o de oxidación a través de las ecuaciones.

$$\text{Para la reducción, } X_{red} = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}}$$

$$\text{Para la oxidación, } X_{ox} = \frac{m - m_{red}}{m_{ox} - m_{red}} = 1 - \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} - m_{red}}$$

Donde  $X_{red}$  y  $X_{ox}$  representan la conversión en la reacción de reducción y de oxidación respectivamente,  $m_{ox}$  es la masa de muestra totalmente oxidada,  $m_{red}$  es la masa de la muestra totalmente reducida y  $m$  es la masa de la muestra en un instante de la reacción. [1,2]

La diferencia entre la forma completamente reducida y la oxidada del transportador de oxígeno define su capacidad de transporte de oxígeno,  $R_{OC}$ , que es la fracción de masa del transportador de oxígeno que se usa en la transferencia de oxígeno [3]:

$$R_{OC} = \frac{m_o - m_r}{m_o}$$

#### 1.4 Bibliografía Anexo I

- [1] Ana Cristina Dueso Villalba. Tesis Doctoral. Combustión de gases con separación inherente de CO<sub>2</sub> mediante transportadores de oxígeno basados en NiO. (2010)
- [2] María Ortiz Navarro. Tesis Doctoral. Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno. (2011)
- [3] Ana Cuadrat Fernández. Tesis Doctoral. Combustión de carbón con captura de CO<sub>2</sub> usando ilmenita como transportador de oxígeno. (2012)