

**Universidad de Sevilla  
Escuela Superior de Ingenieros  
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Grupo de Bioenergía**

# **GASIFICACIÓN DE BIOMASA Y RESIDUOS EN LECHO FLUIDIZADO: ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO**

**(BIOMASS AND WASTE GASIFICATION IN FLUIDISED BED:  
PILOT PLANT STUDIES)**

**Memoria presentada por Manuel Campoy Naranjo para optar al título de  
Doctor por la Universidad de Sevilla y al título de Doctorado Europeo, bajo la  
dirección de los Doctores Alberto Gómez Barea y Pedro Ollero de Castro**

**Sevilla, Mayo 2009**



**A mis padres**

**A mis hermanos**

**A Ana**

*“Lo que sabemos es una gota de agua;  
lo que ignoramos es el océano”*

Isaac Newton

*“Me lo contaron y lo olvidé,  
lo vi y lo entendí,  
lo hice y lo aprendí”*

Confucio



## AGRADECIMIENTOS

---

Quisiera expresar mi más sentido y profundo agradecimiento a todos aquellos que me han ayudado y apoyado, a lo largo de estos cinco años, para que esta tesis llegue finalmente a buen término. Sin vosotros, no hubiera sido posible.

A mis directores, Alberto y Pedro, por haberme ofrecido la oportunidad de realizar este trabajo y por vuestro consejo y ayuda. Por todo lo que me habéis enseñado y lo que sigo aprendiendo de vosotros.

Al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental y a sus componentes, por poner a mi disposición los equipos y medios necesarios para los experimentos y por su ayuda en la realización de una buena parte de la experimentación que se presenta: a Ricardo, por el diseño y construcción de la planta original; a Diego Muñoz por los cuidadosos análisis de sólidos; a Rafael, Eduardo, Susanna y, muy especialmente, Diego Fuentes por los muestreos y análisis de gases, que tanto tiempo requieren; a Maite, que siempre encuentra lo que nadie puede encontrar.

A todos los becarios y colaboradores, que habéis aportado vuestro granito de arena: Antonio Albea, Dani, Andrés, Pablo, Luis, Isidro, Antonio Cabello, Carmen, Carlos y Quique.

A mis padres y hermanos por vuestro amor, cariño y dedicación.

A mis amigos, que siempre lo dais todo.

Y te reservo para el final a ti, mi querida Ana. No existen palabras suficientes para explicar en lo que has contribuido a esta tesis. Gracias por levantarte cada día a mi lado y ayudarme a ser mejor persona.



## RESUMEN

---

En el proceso de gasificación de biomasa en lecho fluidizado (GLF) existen, al menos, tres inconvenientes básicos que limitan la comercialización del proceso: (1) la baja eficiencia energética debida a la relativamente baja conversión del combustible, (2) el alto contenido en alquitranes del gas (para algunas aplicaciones) y (3) el alto precio de la biomasa. El presente trabajo se centra en el estudio experimental de diversas medidas, encaminadas a mejorar los inconvenientes anteriores, mediante su estudio experimental en una planta piloto de GLF burbujeante a presión atmosférica de 100 kW<sub>th</sub>.

En primer lugar, se ha estudiado la optimización del proceso usando diversos agentes gasificantes: aire, mezclas aire-vapor y aire enriquecido-vapor. En particular, se ha investigado la influencia de la proporción vapor/biomasa y de la concentración de oxígeno en el aire enriquecido (hasta el 40% en volumen, límite para ser producido mediante membranas) con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso respecto a la gasificación con aire. El ajuste óptimo de mezclas aire enriquecido-vapor permite alcanzar hasta un 70% de eficiencia y un 97% de conversión de carbono, valores sustancialmente mayores que los obtenidos con aire, del 57% y el 89%, respectivamente. La operación de un GLF operando bajo este concepto permitiría incrementar sustancialmente el rendimiento de la instalación, sin sufrir una penalización significativa de los costes de producción.

En segundo lugar, se ha estudiado experimentalmente el efecto de varias medidas primarias sobre la cantidad y naturaleza de los alquitranes en el gas generado en un GLF, en particular, la inyección de aire secundario y el uso de aditivos dentro del lecho (alúmina y cal). Se ha concluido que el uso de aire secundario es una medida de interés a bajos valores del factor de aire (<0,3): se reduce un 19% la concentración de alquitrán total y un 30% los compuestos solubles en agua (principalmente fenoles); sin embargo, la fracción de alquitranes pesados en el gas crece ligeramente. El uso de cal en el lecho reduce a la mitad la concentración total de alquitrán, mientras que la reducción efectiva observada para la alúmina es sólo del 25%. Sólo en el caso de la cal se ha observado una reducción de la concentración de alquitranes solubles en agua. El valor mínimo del punto de rocío alcanzado en el mejor de los casos es de 155 °C, por lo que el uso de estas medidas debe ser complementario, pero no sustituye, a un tratamiento secundario de limpieza del gas.

Finalmente, se ha evaluado la viabilidad técnica de la gasificación de tres residuos en lecho fluidizado: harinas cárnicas, orujillo de aceitunas y lodos de depuradora secos, motivado por la ventaja que supone utilizar combustibles de bajo coste (incluso negativo). Los resultados demuestran que el gas obtenido durante la gasificación de harina cárnica tiene un poder calorífico muy bajo (inferior a 3,7 MJ/Nm<sup>3</sup>) aunque la conversión de carbón alcanzada es cercana al 100%. El orujillo genera un gas de buena calidad (poder calorífico inferior entre 5 y 6 MJ/Nm<sup>3</sup>), pero su tendencia a la aglomeración es elevada. Por último, los lodos de depuradora, a pesar de ser un atractivo combustible por su gran disponibilidad, es un residuo difícil de procesar, debido al alto

contenido en cenizas, presentando severos problemas de defluidización del lecho así como una baja eficiencia (35-60%), esta última causada por la baja conversión alcanzada del combustible, debido a la necesidad de extracción de una gran cantidad de material del lecho para mantener estable la operación.

Aunque las expectativas económicas deben ser evaluadas caso por caso, el presente trabajo sugiere ya el interés que resultaría de la co-gasificación de harinas cárnicas con orujillo, y la de lodos como material de apoyo con biomasas con bajo contenido en cenizas, presentando varias medidas encaminadas a resolver los inconvenientes específicos para el procesamiento adecuado de cada residuo.

## ABSTRACT

---

The commercialisation of biomass fluidised bed gasification (FBG) processes faces three basic drawbacks: (1) low energetic efficiency due to relatively low fuel conversion, (2) the high tar content of gas (in some applications) and (3) the high price of biomass. This study focuses on various measures intended to overcome these drawbacks through experimental research in an atmospheric pressure bubbling fluidised bed biomass gasification pilot plant of 100 kW<sub>th</sub>.

Firstly, research was conducted into optimising the process using various gasifying agents: air, mixtures of air-steam and enriched air-steam. To improve the efficiency of air gasification, particular attention was paid to the effect of the steam/biomass ratio and the concentration of oxygen in the enriched air (up to 40%, in volume, the upper limit for it to be produced through membranes). The optimal adjustment of enriched air/steam mixtures allows efficiency as high as 70% with 97% carbon conversion: substantially higher values than those obtained with air (57% and 89% respectively). A FBG operating in this way would substantially increase the facility's yield, without a significant impact on production costs.

Secondly, experimental research was conducted into the effect of various primary measures relating to the quantity and nature of the tar in the gas generated in a FBG: particularly, secondary air injection and the use of additives within the bed (alumina and lime). The use of secondary air was found to be interesting at a low air factor (<0.3) giving a 19% reduction in the overall concentration of tar and 30% for water-soluble compounds (principally phenols). However, the proportion of heavy tars in the gas rose slightly. The use of lime in the bed halved the overall concentration of tar, whereas the actual reduction observed with alumina was only 25%. Only with lime was a reduction in the concentration of water-soluble tars observed. The minimum dew point attained in the best of cases is 155 °C. This means that the use of these measures must be complementary to secondary gas treatment, and not a substitute.

Finally, the technical viability of gasifying three waste residues in the fluidised bed was assessed, meat and bone-meal (MBM), waste from the olive-oil industry (orujillo) and dry sewage sludge (DSS), to establish the benefits deriving from the use of low (and even negative) cost fuels. The results demonstrated that the gas obtained during gasification of MBM has a very low heating value (less than 3.7 MJ/Nm<sup>3</sup>), while carbon conversion is close to 100%. Orujillo generates a high quality gas (lower heating value between 5 and 6 MJ/Nm<sup>3</sup>), but it has a strong agglomeration tendency. Finally, although DSS is an attractive fuel due to its wide availability, it is a difficult waste to process, given its high ash content. This causes serious defluidisation problems in the bed. Its efficiency is also low (35-60%) due to the low fuel conversion rate. This is because a large quantity of material needs to be extracted from the bed in order to maintain steady-state operation. Although economic expectations should be assessed on a case by case basis, this study suggests the value of co-gasification of MBM with olive-oil waste and DSS as a supporting material with biomass material of low ash content. It proposes various measures designed to overcome the drawbacks in the proper processing of each type of waste.



# CONTENIDO

---

RESUMEN.....	i
ABSTRACT .....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABLAS .....	xi
SUMMARY .....	xiii
ARTÍCULOS .....	xxv
PROYECTOS.....	xxvii
ABREVIATURAS.....	xxviii
DEFINICIONES .....	xxix
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. <i>Fundamentos sobre gasificación de biomasa</i> .....	2
1.1.2. <i>Tipos de gasificadores y agentes gasificantes</i> .....	4
1.1.3. <i>El papel de los alquitranes</i> .....	7
1.1.4. <i>El uso de residuos como combustible</i> .....	7
<b>1.2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>8</b>
<b>1.3. OBJETIVOS .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4. ORGANIZACIÓN.....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2. PLANTA PILOTO DE GASIFICACIÓN EN LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE .....</b>	<b>12</b>
2.2.1. <i>Sistema de alimentación de agente gasificante</i> .....	14
2.2.2. <i>Isla de sólidos</i> .....	15
2.2.3. <i>Reactor de gasificación y horno eléctrico</i> .....	18
2.2.4. <i>Sistema de salida de gases de gasificación</i> .....	20
2.2.5. <i>Sistema de monitorización y control</i> .....	22
2.2.6. <i>Sistemas auxiliares periféricos</i> .....	22
<b>2.3. INERTES Y ADITIVOS UTILIZADOS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4. COMBUSTIBLES EMPLEADOS.....</b>	<b>25</b>

<b>2.5. PROCEDIMIENTOS OPERACIONALES</b> .....	27
2.5.1. <i>Puesta en marcha de la instalación</i> .....	28
2.5.2. <i>Rutina de operación de la planta</i> .....	28
2.5.3. <i>Operación de la planta en régimen permanente</i> .....	30
2.5.4. <i>Parada de la instalación</i> .....	32
2.5.5. <i>Parámetros y condiciones operacionales comunes</i> .....	33
<b>CAPÍTULO 3. INFLUENCIA DEL AGENTE GASIFICANTE</b> .....	37
<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	37
<b>3.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN</b> .....	39
<b>3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	43
3.3.1. <i>Pruebas con aire-vapor</i> .....	43
3.3.2. <i>Pruebas con aire enriquecido-vapor</i> .....	52
<b>3.4. CONCLUSIONES</b> .....	60
<b>CAPÍTULO 4. USO DE MEDIDAS PRIMARIAS PARA REDUCCIÓN DE ALQUITRANES</b> .....	63
<b>4.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	63
<b>4.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN</b> .....	67
<b>4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	71
4.3.1. <i>Pruebas con aire secundario</i> .....	71
4.3.2. <i>Pruebas con aditivos</i> .....	79
<b>4.4. CONCLUSIONES</b> .....	89
<b>CAPÍTULO 5. GASIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS</b> .....	91
<b>5.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	91
5.1.1. <i>Harinas cárnicas</i> .....	92
5.1.2. <i>Orujillo</i> .....	93
5.1.3. <i>Lodos de depuradora</i> .....	93
<b>5.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN</b> .....	94
<b>5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	99
5.3.1. <i>Operación con MBM</i> .....	99
5.3.2. <i>Operación con orujillo</i> .....	104
5.3.3. <i>Operación con LDS</i> .....	107
5.3.4. <i>Comparativa entre combustibles</i> .....	109
<b>5.4. CONCLUSIONES</b> .....	112
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES</b> .....	115
<b>6.1. EFECTO DEL AGENTE GASIFICANTE</b> .....	115

<b>6.2. USO DE MEDIDAS PRIMARIAS PARA REDUCCIÓN DE ALQUITRANES .....</b>	<b>116</b>
<b>6.3. GASIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS .....</b>	<b>117</b>
<b>6.4. FUTUROS TRABAJOS .....</b>	<b>118</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO I. EVOLUCIÓN DE MODIFICACIONES EN LA PLANTA PILOTO .....</b>	<b>135</b>
<b>A-I.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>135</b>
<b>A-I.2. FASE 1 .....</b>	<b>137</b>
<b>A-I.3. FASE 2 .....</b>	<b>138</b>
<b>A-I.4. FASE 3 .....</b>	<b>139</b>
<b>A-I.5. FASE 4 .....</b>	<b>140</b>
<b>ANEXO II. TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS EN DISCONTINUO .....</b>	<b>143</b>
<b>A-II.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>143</b>
<b>A-II.2. EQUIPOS E INSTALACIÓN PARA LA TOMA DE MUESTRAS .....</b>	<b>144</b>
<i>A-II.2.1. Sonda de muestreo de gases.....</i>	<i>145</i>
<i>A-II.2.2. Línea de muestreo de alquitranes y partículas.....</i>	<i>145</i>
<i>A-II.2.3. Línea de muestreo de contaminantes inorgánicos y gases no condensables.....</i>	<i>146</i>
<b>A-II.3. PROCEDIMIENTOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS .....</b>	<b>148</b>
<b>A-II.4. ANÁLISIS DE MUESTRAS .....</b>	<b>148</b>
<i>A-II.4.1. Análisis de alquitranes y partículas.....</i>	<i>148</i>
<i>A-II.4.2. Análisis de contaminantes.....</i>	<i>150</i>
<i>A-II.4.3. Análisis de gases permanentes.....</i>	<i>151</i>
<b>ANEXO III. DATOS DE ALQUITRANES .....</b>	<b>153</b>
<b>A-III.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>153</b>
<b>A-III.2. PRUEBAS CON MADERA .....</b>	<b>154</b>
<i>A-III.2.1. Pruebas usando aire y ofita sin uso de medidas primarias (referencia).....</i>	<i>154</i>
<i>A-III.2.2. Pruebas usando aire y ofita con uso de aire secundario.....</i>	<i>155</i>
<i>A-III.2.3. Pruebas usando aire y ofita con aditivos.....</i>	<i>156</i>
<b>A-III.3. PRUEBAS CON LODOS DE DEPURADORA SECOS .....</b>	<b>158</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 2.1.</b> Vista general de la planta piloto de gasificación de biomasa .....	12
<b>Figura 2.2.</b> Croquis de los elementos principales de la instalación de gasificación de biomasa.....	13
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de los subsistemas que componen la planta piloto.....	13
<b>Figura 2.4.</b> Representación del sistema de alimentación de agente fluidizante .....	14
<b>Figura 2.5.</b> Esquema de la isla de alimentación de sólidos.....	16
<b>Figura 2.6.</b> Recta de calibración del tomillo dosificador frente a la frecuencia de giro.....	17
<b>Figura 2.7.</b> Evolución temporal del peso medido por las células de carga.....	18
<b>Figura 2.8.</b> Alzado del conjunto plenum-gasificador-freeboard-sistema de descarga.....	19
<b>Figura 2.9.</b> Diagrama del sistema de salida de gases de la planta piloto.....	21
<b>Figura 2.10.</b> Pantalla principal del SCADA utilizado en la planta piloto.....	23
<b>Figura 2.11.</b> Distribución granulométrica acumulada de los sólidos usados .....	24
<b>Figura 2.12.</b> Distribución granulométrica acumulada de orujillo y LDS .....	27
<b>Figura 2.13.</b> Evolución temporal de las temperaturas durante el arranque de la planta.....	29
<b>Figura 2.14.</b> Evolución temporal de las temperaturas frente a las variaciones del caudal másico de biomasa durante el arranque .....	29
<b>Figura 2.15.</b> Evolución temporal de la temperatura media del lecho durante la puesta a régimen en una prueba de aire enriquecido y vapor.....	30
<b>Figura 2.16.</b> Respuesta transitoria de la composición de gases permanentes ante un escalón en el caudal de sólido .....	31
<b>Figura 2.17.</b> Detalle de la configuración de medidores de temperatura .....	31
<b>Figura 2.18.</b> Respuesta de la evolución de la temperatura del lecho y modificación de la consigna del horno para condiciones adiabáticas.....	32
<b>Figura 2.19.</b> Evolución transitoria de la temperatura y los caudales en una parada controlada usando mezclas de aire enriquecido y vapor .....	33
<b>Figura 2.20.</b> Relación aire-combustible para alcanzar una relación estequiométrica.....	35
<b>Figura 3.1.</b> Temperatura media del lecho como función de SBR para diferentes niveles de SR... 43	43
<b>Figura 3.2.</b> Composición del gas como función de SBR para distintos valores de SR.....	45
<b>Figura 3.3.</b> Relación H <sub>2</sub> /CO como función de SBR para diferentes niveles de SR .....	46
<b>Figura 3.4.</b> Efecto de la temperatura sobre el contenido de alquitranes y metano en el gas.....	47
<b>Figura 3.5.</b> Producción de gas como función de SBR para diferentes niveles de SR.....	48
<b>Figura 3.6.</b> Poder calorífico inferior del gas como función de SBR para diferentes niveles de SR.49	49
<b>Figura 3.7.</b> Eficiencia de gasificación fría como función de SBR para diferentes niveles de SR... 50	50
<b>Figura 3.8.</b> Efecto de la temperatura sobre la conversión de carbono y carbonizado.....	51
<b>Figura 3.9.</b> Temperatura del lecho como función de la OP para diferentes valores de SR y SBR.53	53
<b>Figura 3.10.</b> Composición del gas como función de la OP para diferentes valores de SR y SBR. 54	54
<b>Figura 3.11.</b> Producción de CO y H <sub>2</sub> como función de la OP, SR y SBR .....	55
<b>Figura 3.12.</b> Producción de gas como función de la OP para diferentes valores de SR y SBR.....	57
<b>Figura 3.13.</b> Poder calorífico inferior del gas producto como función de la OP, SR y SBR.....	57
<b>Figura 3.14.</b> Eficiencia de gasificación fría como función de la OP para diferentes SR y SBR .....	58

<b>Figura 3.15.</b> Conversión de carbono como función de la OP para diferentes SR y SBR .....	60
<b>Figura 4.1.</b> Temperaturas como función de SR sin AS y con AS.....	71
<b>Figura 4.2.</b> Evolución de las composiciones como función de SR sin AS y con AS.....	72
<b>Figura 4.3.</b> Efecto de SR sobre el contenido de alquitranes sin AS y con AS .....	74
<b>Figura 4.4.</b> Efecto de SR y del uso de AS sobre los distintos alquitranes generados .....	75
<b>Figura 4.5.</b> Efecto de SR sobre el punto de rocío de los alquitranes generados sin AS y con AS	76
<b>Figura 4.6.</b> Efecto de SR sobre la concentración de alquitranes solubles sin AS y con AS .....	76
<b>Figura 4.7.</b> Efecto de SR sobre producción de gas sin AS y con AS .....	77
<b>Figura 4.8.</b> Efecto de SR sobre el PCI del gas sin AS y con AS.....	78
<b>Figura 4.9.</b> Efecto de SR sobre la eficiencia de gasificación fría sin AS y con AS.....	78
<b>Figura 4.10.</b> Efecto de SR sobre la conversión de carbono sin AS y con AS.....	79
<b>Figura 4.11.</b> Temperaturas media del lecho como función de SR con distintos sólidos.....	79
<b>Figura 4.12.</b> Composiciones principales del gas como función de SR con distintos sólidos .....	81
<b>Figura 4.13.</b> Acercamiento al equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua.....	82
<b>Figura 4.14.</b> Concentración de amoníaco en el gas como función de SR con distintos sólidos ....	82
<b>Figura 4.15.</b> Efecto de SR sobre el contenido de alquitranes con ofita, ofita-alúmina y ofita-cal ...	83
<b>Figura 4.16.</b> Efecto de SR y del uso de aditivos sobre los distintos alquitranes generados .....	84
<b>Figura 4.17.</b> Efecto de SR sobre el punto de rocío de los alquitranes con distintos sólidos.....	85
<b>Figura 4.18.</b> Efecto de SR sobre los alquitranes solubles en agua para distintos sólidos.....	85
<b>Figura 4.19.</b> Producción de gas producto como función de SR con distintos sólidos .....	86
<b>Figura 4.20.</b> Efecto de SR sobre el PCI del gas para ofita, ofita-alúmina y ofita-cal .....	86
<b>Figura 4.21.</b> Efecto de SR sobre la eficiencia energética fría gas para distintos sólidos.....	87
<b>Figura 4.22.</b> Conversión de carbono como función de SR con distintas mezclas de sólidos .....	87
<b>Figura 5.1.</b> Evolución de la temperatura frente a SR en gasificación de MBM .....	99
<b>Figura 5.2.</b> Evolución de las composiciones como función de SR en ensayos con MBM .....	100
<b>Figura 5.3.</b> Efecto de SR sobre el contenido en alquitrán del gas en gasificación de MBM .....	101
<b>Figura 5.4.</b> Evolución de la producción de gas frente a SR en gasificación de MBM.....	102
<b>Figura 5.5.</b> Poder calorífico inferior frente a SR en gasificación de MBM.....	103
<b>Figura 5.6.</b> Eficiencia de gasificación fría frente a SR en gasificación de MBM.....	103
<b>Figura 5.7.</b> Conversión de carbono frente a SR en gasificación de MBM .....	104
<b>Figura 5.8.</b> Evolución de la temperatura media del lecho frente a SR en gasificación de orujillo	104
<b>Figura 5.9.</b> Composición del gas de gasificación como función de SR en pruebas con orujillo...	105
<b>Figura 5.10.</b> Efecto de SR en la evolución de los alquitranes para gasificación de orujillo .....	105
<b>Figura 5.11.</b> Efecto de SR en la producción y el poder calorífico del gas en pruebas con orujillo	106
<b>Figura 5.12.</b> Efecto de SR en la conversión de carbono y eficiencia de gasificación para orujillo	106
<b>Figura 5.13.</b> Evolución de la composición del gas y la presión durante una prueba con LDS.....	108
<b>Figura 5.14.</b> Evolución de las temperaturas en el lecho durante una prueba con LDS.....	110
<b>Figura A-I.1.</b> Croquis de la planta piloto en su construcción inicial .....	136
<b>Figura A-I.2.</b> Cronograma de fases desarrolladas .....	136

<b>Figura A-I.3.</b> Esquema de la instalación tras las modificaciones de la fase primera.....	138
<b>Figura A-I.4.</b> Esquema de la instalación tras las modificaciones de la fase segunda .....	139
<b>Figura A-I.5.</b> Croquis de la planta piloto tras las modificaciones de la etapa tercera.....	140
<b>Figura A-I.6.</b> Croquis de la planta piloto en la actualidad.....	141
<b>Figura A-II.1.</b> Esquema general del tren de muestreo en discontinuo .....	144
<b>Figura A-II.2.</b> Esquema de la sonda de muestreo .....	145
<b>Figura A-II.3.</b> Esquema de la línea de muestreo de alquitranes y partículas .....	146
<b>Figura A-II.4.</b> Esquema de la línea de muestreo de contaminantes y gases permanentes.....	147

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 2.1.</b> Composición química de los sólidos usados .....	24
<b>Tabla 2.2.</b> Análisis elemental e inmediato de los distintos combustibles utilizados.....	25
<b>Tabla 2.3.</b> Caracterización química de las cenizas de MBM.....	26
<b>Tabla 2.4.</b> Caracterización química de las cenizas de orujillo.....	26
<b>Tabla 2.5.</b> Concentración de metales presentes para orujillo .....	26
<b>Tabla 2.6.</b> Concentración de elementos mayoritarios y metales para LDS.....	27
<b>Tabla 3.1.</b> Condiciones de operación en pruebas con distintos agentes fluidizantes.....	40
<b>Tabla 3.2.</b> Resultados de los ensayos con aire y aire-vapor.....	41
<b>Tabla 3.3.</b> Valores de SR y SBR usados para establecer los niveles de los ensayos en cada OP	41
<b>Tabla 3.4.</b> Resultados de los ensayos con aire enriquecido-vapor .....	42
<b>Tabla 4.1.</b> Resumen de las condiciones de operación con medidas primarias.....	68
<b>Tabla 4.2.</b> Resultados de los ensayos de gasificación con madera con inyección de AS .....	69
<b>Tabla 4.3.</b> Resultados de los ensayos de gasificación con madera usando aditivos.....	70
<b>Tabla 4.4.</b> Concentración de Si, Al y Ca en el gasificador para uso de aditivos.....	89
<b>Tabla 4.5.</b> Concentración de Si, Al y Ca en las cenizas de gasificación con aditivos.....	89
<b>Tabla 5.1.</b> Resumen de las condiciones de operación con residuos.....	94
<b>Tabla 5.2.</b> Resultados de los ensayos con MBM usando ofita como inerte.....	95
<b>Tabla 5.3.</b> Resultados de los ensayos con MBM usando ofita-cal como lecho.....	96
<b>Tabla 5.4.</b> Resultados de los ensayos con orujillo.....	97
<b>Tabla 5.5.</b> Resultados de los ensayos con LDS.....	98
<b>Tabla 5.6.</b> Resumen de resultados de pruebas con aire, ofita y distintas biomásas .....	110
<b>Tabla 5.7.</b> Composición inmediata y elemental típica de la ceniza recogida en los ciclones.....	111
<b>Tabla 5.8.</b> Composición de elementos mayoritarios en las cenizas recogidas en los ciclones....	111
<b>Tabla 5.9.</b> Composición de metales en las cenizas recogidas en los ciclones .....	112
<b>Tabla 5.10.</b> Comparativa entre residuos en referencia a resultados obtenidos con madera.....	112
<b>Tabla A-I.1.</b> Resumen de modificaciones y estudios asociados llevados a cabo.....	136
<b>Tabla A-II.1.</b> Soluciones captadoras utilizadas en el muestreo de contaminantes.....	147
<b>Tabla A-II.2.</b> Alquitraneos a caracterizar y algunas de sus características.....	150
<b>Tabla A-II.3.</b> Técnicas de análisis usadas para las distintas especies iónicas conservadas .....	151
<b>Tabla A-III.1.</b> Concentración de alquitraneos en las pruebas de referencia .....	154
<b>Tabla A-III.2.</b> Concentración de alquitraneos en las pruebas con aire secundario .....	155
<b>Tabla A-III.3.</b> Concentración de alquitraneos en las pruebas con ofita-alúmina .....	156
<b>Tabla A-III.4.</b> Concentración de alquitraneos en las pruebas con ofita-cal.....	157
<b>Tabla A-III.5.</b> Concentración de alquitraneos en las pruebas con LDS .....	158



# SUMMARY

---

## INTRODUCTION

Gasification is an important way of converting waste and biomass materials into useful gas products: fuel gas for co-firing in existing boilers and, when sufficiently cleaned, gas for engines and turbines generating electricity, and raw gas for the production of fuels or chemicals. Gasification of biomass and waste in fluidised bed (FB) has advantages, as FBs can be scaled up to medium and large capacity, and can overcome problems found on a smaller scale, typically related to fixed-bed designs [Kurkela, 2004].

The gasification efficiency of a FB may be limited if part of the fuel energy remains in the char and, in cold gas applications, if the sensible heat of the gas cannot be recovered. In addition, if the temperature in the gasifier is not sufficiently elevated, the tar in the product gas can make the process technically and economically unfeasible.

The first process occurring in a FB gasifier (FBG) is drying and devolatilisation, where the biomass is decomposed into char, tar and volatiles. After primary decomposition, a variety of gas-gas and gas-solid reactions take place, such as secondary pyrolysis. The tar may be reformed, oxidised and cracked yielding light gas and, under some conditions, aromatisation, yielding heavy tar and soot. The tar decomposition can be catalysed by solids added to the bed (dolomite, limestone, etc) or simply on the carbonaceous surfaces of the char. The light hydrocarbons and other combustible gases may react with  $O_2$  and the char with  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , and  $H_2$ .

Under normal operating condition in a FBG, volatiles conversion is rapid so the  $O_2$  is consumed preferentially by volatiles. Moreover, the rate of char gasification with  $H_2O$  and  $CO_2$  is typically two orders of magnitude lower than with  $O_2$ . As result, relatively low carbon conversion in FBs is achieved. The low temperature of the gasifier, in addition, slows the tar conversion process with a significant level of tar in the outlet gas.

Increasing char conversion in FB and reducing the tar content in the gas have therefore been identified as decisive factors for the efficient operation of biomass FB gasification plants. Cost-effective and operational measures should then be taken to offset these two drawbacks. This is the focus of this study: to investigate several cost-effective measures to increase the efficiency of the process. Three major concepts are investigated: (1) gasification with different mixtures of air, steam and oxygen as a gasification agent, achievable at low cost, (2) cost-effective primary measures for tar reduction by secondary air injection and the use of cheap catalysts in-bed, and (3) waste gasification, to assess the benefits of using alternative fuels other than wood-based biomass. These topics are briefly discussed below and highlight the focus of this study.

## **Role of the gasification agent**

In air gasification, the composition of the gas is affected by a high level of dilution as a result of air-borne nitrogen, yielding a gas with a low heating value, i.e., 4-6 MJ/Nm<sup>3</sup> [Narváez, 1996]. Using steam to produce a gas with a medium heating value, 9-13 MJ/Nm<sup>3</sup>, has proven to be effective [Walawender, 1985], [Herguido, 1992], [Franco, 2003] but a considerable amount of heat has to be supplied to the gasifier. Steam gasification, however, is a more complex process, in particular, the heat supply to the reactor. Two different concepts have been developed for steam gasification: steam-oxygen mixtures [Wang, 1992], [Gil, 1999] and indirect gasification based on twin-bed reactors [Babu, 2006]. Indirect gasification is based on separating the gasification and combustion stages into two different chambers. Heating for the steam gasification process is generated in the combustion chamber, where the char is burnt using air. Heat transfer is achieved by circulating a bed material between the two reactors. This concept makes it possible steam gasification without the need for pure oxygen (only air is used), producing a gas with a medium heating value. This technology has already achieved semi-commercial status. In steam-oxygen gasification, the heat is provided by partial oxidation of the fuel with oxygen. This concept has been extensively tested at laboratory scale, although the high cost of pure oxygen makes this process economically unfeasible.

In this study the direct gasification with steam using enriched air has been investigated: the essential idea behind the concept is to maintain the temperature at a high enough level without raising costs excessively.

## **Tar formation during biomass gasification for electricity production**

The efficient removal of tar still remains the main technical barrier for successful commercialisation of biomass gasification technologies. Tar removal/conversion technologies can be broadly divided into two approaches; gas cleaning downstream from the gasifier (secondary methods), and treatments within the gasifier (primary methods). Although secondary methods are proven to be effective, treatments within the gasifier are nowadays receiving significant attention since they may eliminate the need for expensive downstream cleanup [Kiel, 2004].

The different approaches to primary treatment are [Devi, 2003]: proper selection of operating parameters; the use of bed additives/catalysts; and modifications to the gasifier. The main operating parameters that can be optimised are the temperature and its distribution in the bed and freeboard by modifying the stoichiometric ratio, the steam/biomass ratio, and the gas and solid residence time. There is potential for using some active bed additives such as dolomite, olivine, limestone, etc. inside the gasifier [Simell, 1992], [Orío, 1997], [Delgado, 1997], [Rapagna, 1998], [Corella, 1999], [Rapagna, 2000], [Corella, 2004b], [Manya, 2005]. Modification of the reactor can improve the quality of the product gas. For instance, the concepts of two-stage gasification [Bui, 1994], [Fercher, 1998], [Henriksen, 2006] and gasification agent distribution such as secondary air injection [Kurkela, 1992], [Narváez, 1996], [Pan, 1999] have been demonstrated to be effective in

some scenarios. The present study investigates the separate effects of secondary air injection in the freeboard and the use of two additives (lime and alumina).

### **Gasification of waste for electricity and heat production**

Production costs could be lowered by utilising cheap fuels like residues and wastes. However, waste often contains a considerable amount of ash, nitrogen, chlorine and sulphur. In the gasifier these species are principally converted into  $\text{NH}_3$ , HCN, HCl and  $\text{H}_2\text{S}$ . These compounds must be removed during cleaning of the product gas. The benefits of the low price of waste should outweigh the extra costs of cleaning the gas [van Paasen, 2006] and difficulties associated with operation, such as agglomeration and sintering [van der Drift, 1999], [Bartels, 2008]. The cost-effectiveness of the process depends also on the quality of both the ash generated. Establishing ash recycling options is therefore essential for the overall feasibility of the process. This study has made a technological investigation into the gasification of three potentially interesting waste products, including meat and bone meal (MBM), waste from the olive oil industry (orujillo) and dried sewage sludge (DSS).

### **SUMMARY OF OBJECTIVES**

The overall aim of this thesis work is to technically a variety of potentially cost-effective actions for optimisation of direct fluidised bed gasification of biomass. The main three partial objectives are:

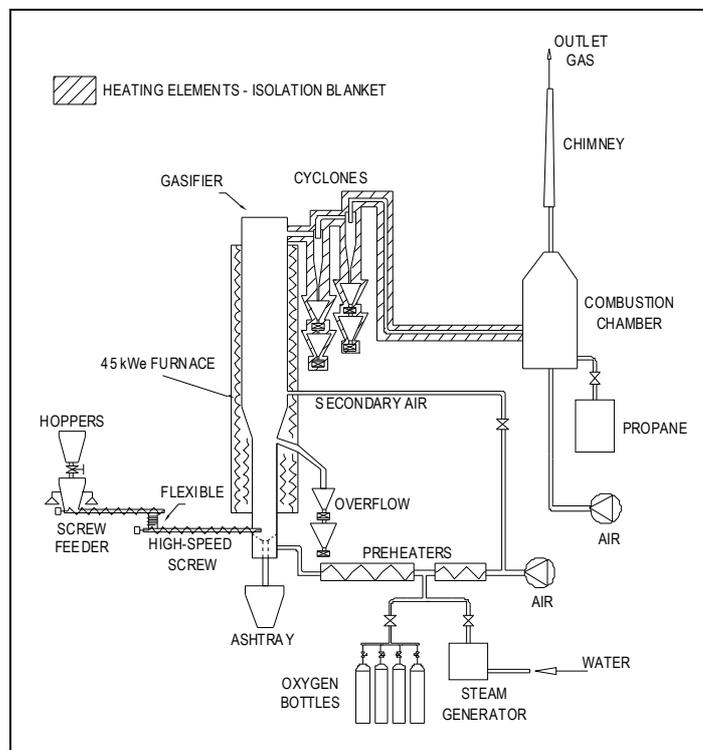
1. To study different gasifying agents (air, air-steam and enriched air-steam) to assess the improvement of process efficiency with an acceptable increase in costs.
2. To study the effect of additives addition and secondary air injection on tar reduction during FBG. The characterisations derived are based on the total tar concentration (gravimetric tar) as well as on the nature of the tars.
3. To assess the FB gasification of by-products and wastes. The fuels tested include meat and bone meal (MBM), waste from olive oil processing (orujillo), and dried sewage sludge (DSS).

### **EXPERIMENTAL**

Gasification trials were conducted on a pilot-scale gasifier designed to process up to 100  $\text{kW}_{\text{th}}$  of solid biomass and waste (figure S-1). The reactor is a bubbling fluidised bed with two zones: the bed (measuring 150 mm in diameter and 1.40m in length) and the freeboard (measuring 250 mm in diameter and 2.15 m in length). The system is equipped with a 45  $\text{kW}_e$  electrical furnace, completely covering both the reactor and freeboard.

The fuel is injected at the bottom of the gasifier, where the pressure is slightly positive. To avoid the backflow of hot gases, the feed system consists of two hoppers, with two knife valves between them and pressurised by connexion with primary air. There are also two screws: the feeder screw placed immediately after the metering hopper and controlled by a variable-frequency driver and the high-speed water-cooled injection screw. This second screw prevents pyrolysis of the biomass prior to its injection into the reactor.

Three different gasifying agents are fed into the facility: air, steam and oxygen. An electrical resistance of 1 kW<sub>e</sub> is installed in the air line to preheat the air to about 200 °C. The steam is generated close to saturation conditions (105-120 °C) by a 30 kW<sub>e</sub> electrical boiler with a maximum throughput of 45 kg/h. The oxygen plant comprises eight 10-m<sup>3</sup> oxygen bottles, permitting the production of up to 10 Nm<sup>3</sup>/h with purity in excess of 99%. The hot air, the saturated steam and the oxygen are brought into contact and preheated up to 550 °C, in a 7 kW<sub>e</sub> electrical heater before passing into the plenum. Secondary air could also be fed to the reactor in the freeboard.



**Figure S-1.** Layout of the FBG pilot plant

The gas leaving the freeboard section passes through two cyclones, in series, collecting entrained particles. Char, ash, additive and inert bed material particles are collected in bins placed under the cyclones, under the system used to extract ash from the bed bottom and under the overflow. After each test, these bins are sampled and analysed.

The gas sampling point is located downstream from the cyclones. The sampling line is electrically heated to avoid condensation of organic compounds within the probe. The composition

of the gas produced is measured continuously (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>) by an online analyzer. Tars, light hydrocarbons, particles, moisture, NH<sub>3</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S and HCl are sampled and measured discontinuously. After leaving the analysis section, the product gas enters a post-combustion chamber, operating at temperatures of up to 900 °C. All the pipes between the gasifier and the combustion chamber are maintained at a temperature of over 400 °C by heating elements and insulation blankets.

One significant aspect of the tests presented in this study is that they were conducted almost adiabatically: the heating system was controlled to provide the right amount of heat to compensate for heat loss. This is achieved by keeping the furnace temperature slightly lower (5-10 °C) than the temperature inside the reactor.

At the beginning of each test, a batch of bed material (around 8 kg) is added to the reactor. The bed is heated with the hot air and the electric furnace. The bed and the freeboard are rapidly heated to approximately 700 °C. A longer period is needed, however, before starting the biomass feed, in order to avoid tar deposition on the pipes between the cyclones and the combustion chamber. Once the temperature upstream of the combustion chamber rises above 300 °C, the plant is considered ready to receive biomass. Fuel is then fed slowly into the reactor. In these conditions of oxygen excess, the biomass is completely oxidised and the reactor is rapidly heated to the desired process temperature. From the outset, a computer-based data acquisition system monitors and records the temperatures, pressure, gas composition, power supplied to the heating equipment and the flow rates of the gas and solids.

The transition from combustion to gasification is made by increasing the biomass flow rate to decrease the air-to-biomass ratio. In steam-air tests, the steam is added when an air-blown steady-state condition has been established. The mixture of steam and air is heated in a preheater and then fed to the gasifier. During operation with enriched air, after the air-steam process condition is stable, the oxygen is added to the steam before mixing with the air, and the flow rate is reduced to an appropriate value to obtain the desired level of oxygen in the final mixture. The final air-steam-oxygen mixture is heated in the preheater to the process temperature. In all the tests, the operation is finalised after several hours in steady-state operation, taking an offline gas sample and combusting the remaining char in the bed.

In the experiments, ofite was used as the bed material. It is a sub-volcanic rock composed mainly of feldspar, pyroxene and limestone, with formula (Ca,Mg,Fe,Ti,Al)<sub>2</sub>(SiAl)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. In the tests focusing on tar removal using additives, limestone and alumina were used in some tests as in-bed additives. The batch of material consisted of 50% (w) ofite and 50% additive.

Four types of fuels were used: wood pellets; MBM pellets; orujillo; and DSS. Wood pellets were used to investigate the gasifying agent and the use of primary measures for tar reduction, while MBM, orujillo and DSS were used in a technical assessment of waste FB gasification.

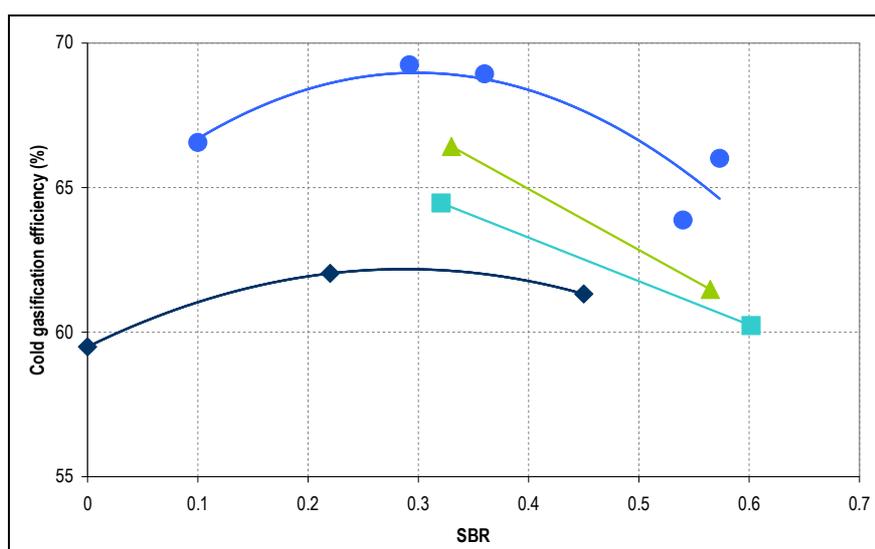
## RESULTS

### Effect of the gasifying agent

The effect of steam and oxygen concentration on the gasification process was studied experimentally, using wood fuel. The experimental program consisted of tests with air, air-steam mixtures and air-oxygen-steam mixtures. The oxygen concentration in the enriched air was set at 30, 35 and 40% (v/v). The decision to use a higher oxygen purity of 40% was taken because the concentration can be produced with commercial air separators based on membrane technologies.

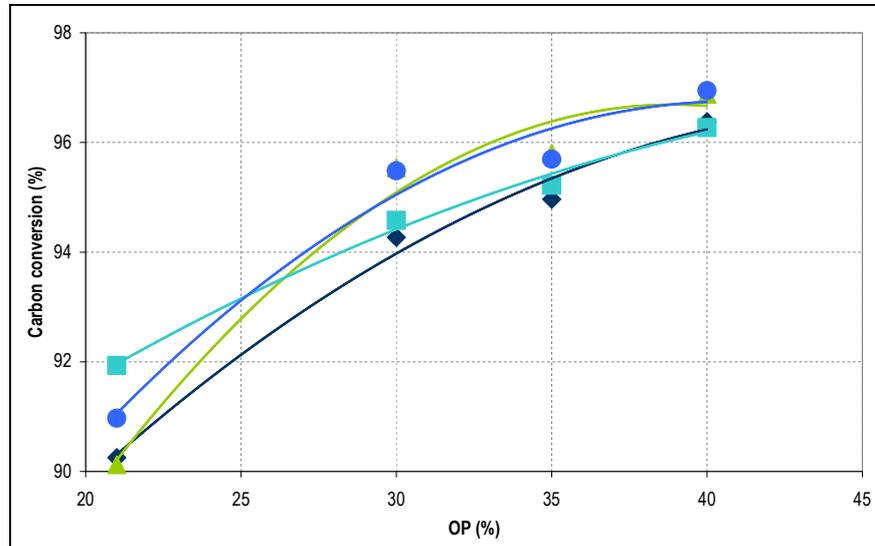
Three levels of stoichiometric ratio, SR, and steam-to-biomass ratio, SBR, (high, medium and low) were tested in air-steam gasification to assess the effect of steam on the main gasification variables. The addition of low-quality steam in autothermal gasification lowers the bed temperature but increases the steam concentration in the bed; therefore, a compromise occurs between these two opposing effects. The results show an increase in gasification efficiency from 57% (air) up to 65% and, in carbon conversion, from 89% up to 92%.

In the enriched air-steam experiments, two different levels of SR and SBR were tested (high and low), in order to evaluate the effect of oxygen for different process conditions. The use of enriched air reduces the nitrogen dilution effect and increases the gasification temperature. This allows the addition of low-quality steam while maintaining sufficient thermal level in the gasifier, enhancing gasification and reforming reactions. The appropriate combination of oxygen concentration and steam (40% oxygen purity, SBR around 0.3) leads to maximum gasification efficiency of 70%, as shown in figure S-2. The figure also shows the improvement in cold gasification efficiency with air-steam operation (oxygen purity 21%).



**Figure S-2.** Cold gasification efficiency as a function of SBR for SR=0.35 and different oxygen purity (OP): OP=21% (◆); OP=30% (■); OP=35% (▲); OP=40% (●)

Figure S-3 shows how the use of enriched air has a greater effect on carbon conversion than the SR and SBR effect producing an improvement ranging from 91% for air to 97% (40% oxygen purity).

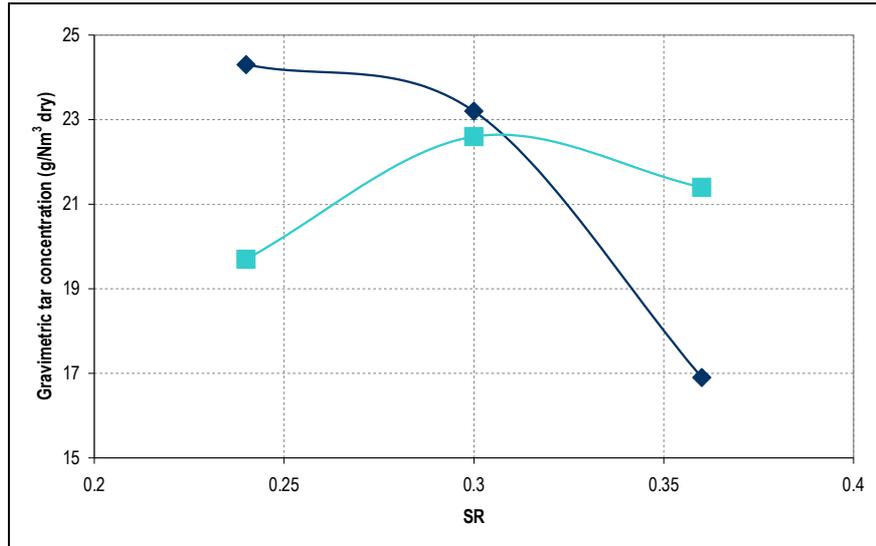


**Figure S-3.** Carbon conversion as a function of the oxygen purity (OP) for different combinations of SR and SBR: SR high-SBR low (◆); SR high-SBR high (■); SR low-SBR low (▲); SR low-SBR high (●).

### Primary measures for tar reduction

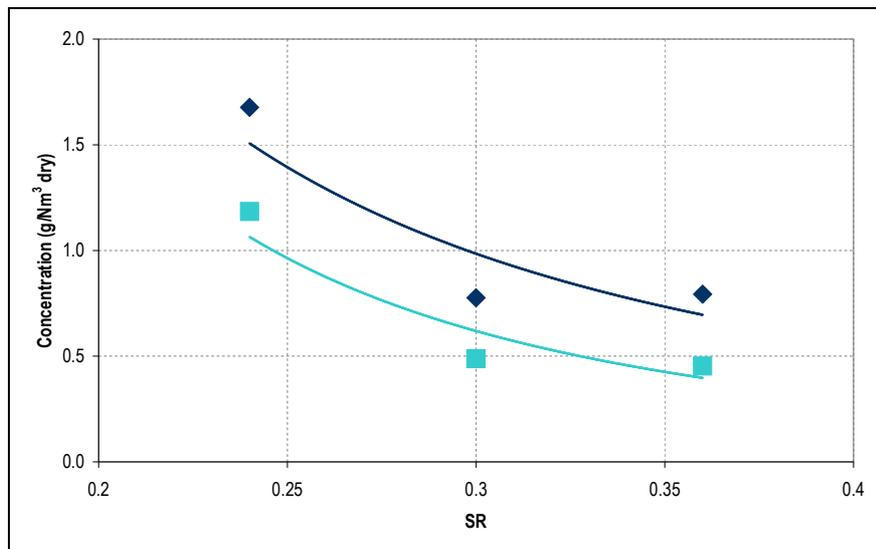
The use of primary methods was analysed in the results achieved from the gasification of wood pellets with air as a gasifying agent. The first of the methods studied was secondary air injection, in trials with/without the use of secondary air for three levels of SR (high, medium and low) in order to compare the effect of adding air in the freeboard. The second part of the study consisted of the use of two additives in the reactor itself (alumina and lime) and comparing the results with operation where only ofite was used. During these trials three SR levels were assessed for the three combinations of bed inventory (ofite, ofite-lime and ofite-alumina).

The tests with secondary air injection were conducted by redirecting some of the primary air towards the freeboard and keeping the SR constant for the total air. The use of secondary air only seems to reduce tar concentration at low SR levels as shown in figure S-4, where the overall tar concentration is reduced for SR values of under 0.3. A reduction of up to 20% was achieved. However, for SR values greater than 0.3 the concentration increases by 25%.



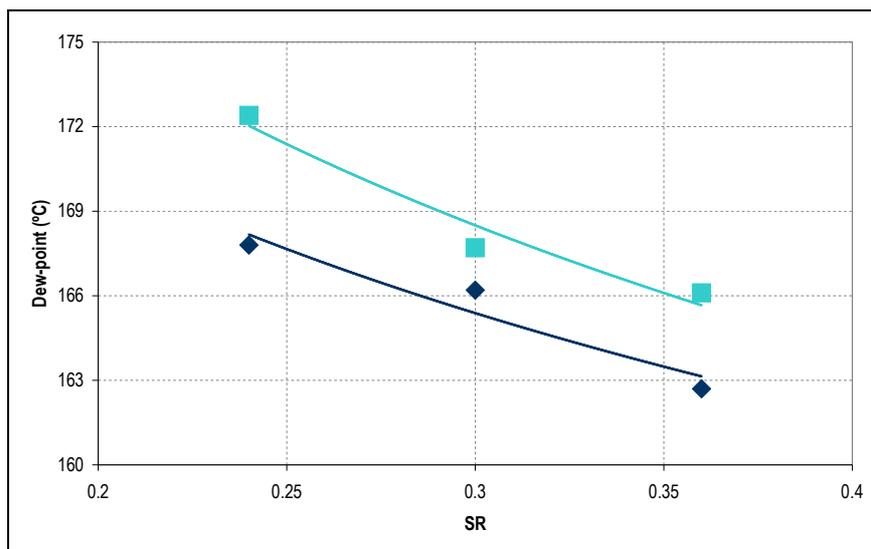
**Figure S-4.** Effect of SR on the total concentration of tars without secondary air (◆) and with secondary air (■)

As figure S-5 shows, the injection of secondary air reduces the concentration of water-soluble tars by up to 30% in all the SR ranges studies. This is a significant issue for scrubber-based secondary cleaning systems. By contrast, secondary air injection increases the tar dew point (figure S-6) by around 5 °C. This behaviour is due to the fact that heavier tars are formed.



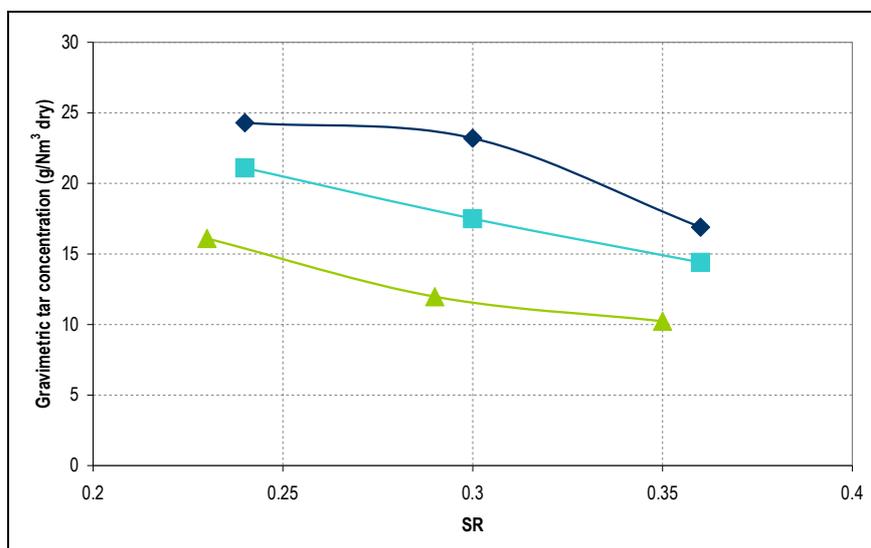
**Figure S-5.** Effect of SR on the concentration of water-soluble tars without (◆) and with secondary air (■)

Finally, secondary air injection does not considerably affect other gasification parameters such as gas composition, gas yield, cold gasification efficiency or carbon conversion.



**Figure S-6.** Effect of SR on the tar dew point produced without secondary air (◆) and with secondary air (■)

The use of additives results in significant changes in the composition of non-condensable compounds in the gas, due to reforming reactions. The figure also shows a considerable build-up in the concentration of ammonia in the product gas. Of the two solids used as additives on the bed itself, lime was substantially more catalytic than alumina. With the addition of lime, reductions of up to 50% in the gravimetric concentration of tars were produced, whereas with alumina the figure did not exceed 25%, as shown in figure S-7. The results are modest compared to those from other studies with similar additives. However, they offer realistic process data for scale-up since they have been obtained autothermally.



**Figure S-7.** Effect of SR on content of tars with ofite (◆), ofite-alumina (■) and ofite-lime(▲)

Figure S-8 shows how the use of alumina increases the content of heavy tar compounds producing a gas with a higher dew point temperature than for ofite. The addition of lime, however,

reduces the formation of heavy compounds, only slightly, with the dew point continuing to be over 155 °C.

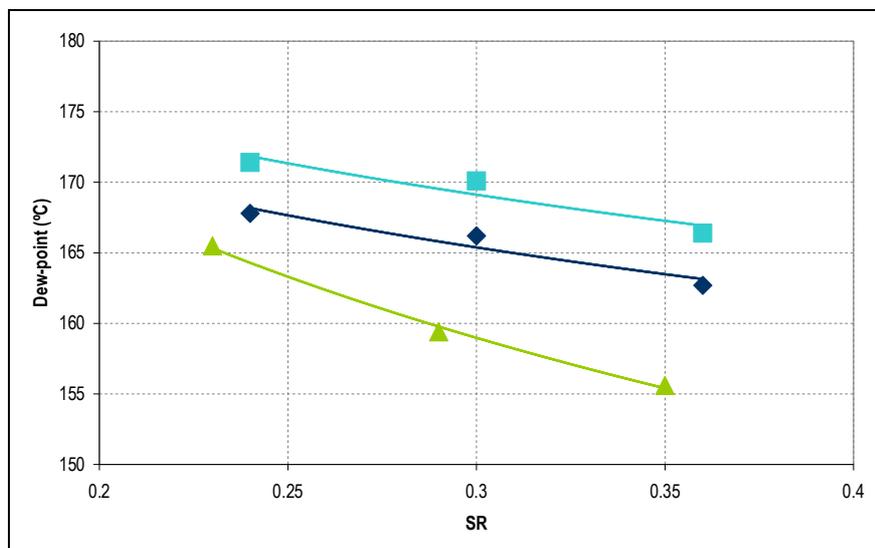


Figure S-8. Effect of SR on the dew point of tar generated with ofite (◆), ofite-alumina (■) and ofite-lime (▲)

## Waste gasification

The biomass gasification process was characterised using air as a gasifying agent for three potentially interesting fuels: MBM, orujillo and DSS. The operativity of the various feedstock solids was assessed with the effect of the SR on the main process variables and the composition of generated ash.

Operation of MBM was steady, achieving a high carbon conversion. No agglomeration phenomena were noted even at elevated temperatures (860 °C). However, the gas quality obtained was very low, given the high nitrogen dilution. In addition, feeding as-received MBM was challenge and pelletisation was necessary to avoid clogging in the storage systems, representing a significant additional cost for large-scale application.

Operation with orujillo was fairly satisfactory in terms of gas quality and the composition of ash collected. Gasification efficiency up to 65% was achieved, in line with woody materials. However, its high content of inorganic matter (principally, potassium) provoked severe agglomeration. To mitigate it, the extraction of bed material and the addition of fresh inert proved to be effective, although carbon conversion was significantly reduced.

With DSS, despite the ease of feeding the reactor, operativity of the plant was low, because of the high tendency towards agglomeration. In addition, gasification efficiency was low (35-50%) mainly associated to the char losses in the extracted ashes. The emissions of inorganic contaminants (NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S) were greater than with wood. DSS has, however, the benefit of being widely available, not subject to seasonality and has a negative acquisition cost.

Table S-1 summarises the values obtained in the gasification tests with the different wastes used compared with the results for wood.

**Table S-1.** Comparison of findings obtained for wood and waste

	WOOD	MBM	ORUJILLO	DSS
<i>Actual rate (Nm<sup>3</sup>/kg dry and ash-free)</i>	0.9 – 1.6	1.5 – 2.6	1.2 – 2.2	1.8 – 3.1
<i>SR</i>	0.19 – 0.35	0.25 – 0.42	0.23 – 0.43	0.3 – 0.52
<i>Mean bed temperature (°C)</i>	780 – 812	793 – 857	770 – 870	765 – 840
<i>Gas yield (Nm<sup>3</sup> dry, without N<sub>2</sub>/kg dry and ash-free)</i>	0.9 – 1.0	0.9 – 1.3	1.2 – 1.5	0.9 – 1.3
<i>Lower heating value (MJ/Nm<sup>3</sup> dry)</i>	4.7 – 5.8	1.6 – 3.7	3.3 – 5.1	2.6 – 5.1
<i>Cold gasification efficiency (%)</i>	55 – 60	20 – 30	53 – 60	35 – 62
<i>Carbon conversion (%)</i>	89 – 95	98 – 99	70 – 94	66 – 87
<i>Tar concentration (g/Nm<sup>3</sup> dry)</i>	17.6 – 25.8	19.0 – 25.3	10.0 – 16.1	15.4 – 65.1
<b>Gas composition (%v/v, dry)</b>				
CO	15.8 – 18.2	5.9 – 10.9	7.5 – 10.8	5.4 – 9.9
H <sub>2</sub>	8.7 – 13.2	1.2 – 7.8	8.7 – 12.7	6.5 – 10.2
CO <sub>2</sub>	14.2 – 15.1	12.6 – 14.4	15.2 – 17.9	15.2 – 17.6
CH <sub>4</sub>	5.1 – 6.0	2.0 – 4.1	4.0 – 6.7	3.4 – 8.1
<b>Typical contaminants concentration (mg/Nm<sup>3</sup> dry)</b>				
NH <sub>3</sub>	1000	na <sup>a</sup>	na <sup>a</sup>	1700
HCl	190	na <sup>a</sup>	na <sup>a</sup>	1000
H <sub>2</sub> S	40	na <sup>a</sup>	na <sup>a</sup>	90

<sup>a</sup> no data available

## CONCLUSIONS

The combined use of steam and enriched air makes it possible to obtain a gas with higher heating value and gasification efficiency. As result, the concept of gasification based on the use on enriched air and steam is an interesting compromise between direct air gasification and indirect steam gasification.

The use of secondary air reduces the operating temperature of the bed, increasing slightly the gas dew point . However, it significantly reduces the water-soluble tar content, an important consideration for the design of secondary methods based on water scrubbing..

The use of additives changes the composition of the product gas, increasing the production of gas and its heating value and so, increasing the process efficiency. The use of lime is significantly more effective than alumina with regard to the tar content reduction.

None of the investigated measures can reduce the tar for electric applications. However, they could be used in combination with secondary measures, allowing significant cost reductions.

The potentiality of MBM gasification is limited because it yields a low heating value and process efficiency . In addition pelletisation is needed, penalising the economy of the process. .In contrast, olive oil residue (orujillo) generates a good quality gas, but the potassium content in the

ash leads to agglomeration. Co-gasification of MBM and orujillo is envisaged a feasible combination (not analysed in this work).

DSS residue is a potentially interesting fuel, given its low cost and wide availability but the quality of the gas is poor (low heating value and high pollutants specie). The operativity of the reactor is difficult due to the strong tendency toward agglomeration.

## ARTÍCULOS

---

Esta tesis está basada en los siguientes artículos, publicados o enviados a revistas o conferencias internacionales:

- Artículo 1.** Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Villanueva, A.; Ollero, P. Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed under Simulated Autothermal and Adiabatic Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 5957-5965.
- Artículo 2.** Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Vidal-Barrero, F.; Ollero, P. Air-Steam Gasification of Biomass in a Fluidised Bed: Process Optimisation by Enriched Air. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90, 677-685.
- Artículo 3.** Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Ollero, P. Biomass Gasification in Fluidised Bed: Autothermal Operation with Different Gasifying Agents. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; 782-789. ISBN: 978-88-89407-58-1.
- Artículo 4.** Gómez-Barea, A.; Vilches, L.F.; Leiva, C.; Campoy, M.; Fernández-Pereira, C. Plant Optimisation and Ash Recycling in Fluidised Bed Waste Gasification. *Chemical Engineering J.* **2009**, 146, 227-236.
- Artículo 5.** Gómez-Barea, A.; Campoy, M.; Nilsson, S.; Fuentes, D.; Plumed, M.J.; Villanueva, A.; Ollero, P. Valorisation of Dried Sewage Sludge via Gasification in Fluidised Bed. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; 770-775. ISBN: 978-88-89407-58-1.
- Artículo 6.** Gómez-Barea, A.; Campoy, M.; Ollero, P.; Fernández-Pereira, C. Pilot Plant Experiences with Fluidised Bed Gasification of Orujillo and MBM. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Conference on Fluidised Bed Combustion, Vienna, Austria, May 21 – 24, 2006*; Paper 66. ISBN: 3-200-00645-5.
- Artículo 7.** Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Nilsson, S.; Fuentes-Cano, D.; Ollero, P. Study of Primary Measures for Tar Reduction in Fluidised Bed Gasification: Laboratory, Pilot and Demonstration Scale Results. Enviado para su publicación en: *17<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Hamburg, Germany, June 29 – July 3, 2009*.

Manuel Campoy Naranjo es el investigador responsable de la experimentación a escala piloto desarrollada en todos estos artículos, así como el autor principal, junto con Alberto Gómez Barea, de los artículos 1, 2, 3 y 7. Pedro Ollero de Castro es el responsable de los proyectos de investigación bajo el amparo de los cuales se desarrollaron estos trabajos. El contenido de todos los artículos ha sido discutido en profundidad por los distintos los co-autores.

Además de los artículos anteriormente citados, estos otros, también han sido publicados o enviados a revistas o congresos internacionales:

- Artículo 8.** Gómez-Barea, A.; Vicente-Enamorado, J.M.; Cruz, J.L.; Campoy, M.; Ollero, P. Commissioning of a 3 MW<sub>th</sub> Demonstration Unit for Biomass Gasification in Fluidised Bed. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; 2333-2336. ISBN: 978-88-89407-58-1.
- Artículo 9.** Villanueva A.; Gómez-Barea, A.; Revuelta, E.; Campoy, M; Ollero, P. Guidelines for Selection of Gasifiers Modelling Strategies. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; 980-986. ISBN: 978-88-89407-58-1.
- Artículo 10.** Gómez-Barea, A.; Leckner, B.; Campoy, M. Conversion of Char in CFB Gasifiers. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Circulating Fluidized Beds, Hamburg, Germany, 13 – 16 May, 2008*; 727-732. ISBN: 978-3-930400.
- Artículo 11.** Gómez-Barea, A.; Thunman, H.; Leckner, B.; Campoy, M.; Ollero, P. Prediction of Gas Composition in Biomass Gasifiers. *2<sup>nd</sup> International Congress of Energy and Environmental Engineering and Management, Badajoz, Spain, June 6 – 8, 2007*; Paper ER-030. ISBN: 978-84-96560-45-1.
- Artículo 12.** Gómez-Barea, A.; Leckner, B.; Campoy, M. Approximate Prediction of Gas-Solid Conversion in Fluidized Bed Reactor. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Fluidization, Vancouver, Canada, May 13 – 17, 2007*; 639-646. ISBN: 978-0-918902-57-3.
- Artículo 13.** Gómez-Barea, A.; Fernández-Pereira, C.; Leiva, C.; Vilches, L.F.; Campoy, M.; Ollero, P. Advanced Utilisation Options for Biomass Gasification Fly Ash. *Proceedings of the 15<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, Germany, May 7 – 11, 2007*; 2332-2337. ISBN: 3-936338-21-3.
- Artículo 14.** Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Fuentes-Cano, D.; Nilsson, S.; Ollero, P. Techno-Economical Analysis for the Revamping of an Air-Blown Fluidised Bed Biomass Gasification Plant by Using Enriched Air and Steam. Enviado para su publicación en: *17<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Hamburg, Germany, June 29 – July 3, 2009*.
- Artículo 15.** Gómez-Barea, A.; Nilsson, S.; Campoy, M; Vidal-Barrero, F. Devolatilization of Biomass and Waste in a Fluidized Bed. Enviado para su publicación en: *Energy & Fuels 2009*.

## PROYECTOS

---

Los estudios desarrollados en esta tesis han estado financiados por los proyectos y contratos que se muestran a continuación:

- “Gasificación y micronización de biomasa para su utilización en sistemas de generación eléctrica de elevado rendimiento”
  - Financiación: F.E.D.E.R
  - Investigador responsable: Pedro Ollero de Castro
  
- “Tecnología de eliminación y conservación energética de harinas cárnicas”. Proyecto TEHARCA
  - Financiación: Plan Nacional del 2001 del Ministerio de Ciencia y Tecnología
  - Investigador responsable: Luis Salvador Martínez
  
- “Improvement of the economics of biomass/waste gasification by higher carbon conversion and advanced ash management” Proyecto GASASH
  - Financiación: 5º Programa Marco de la UE
  - Investigador responsable: Pedro Ollero de Castro
  
- “Renewable fuels for advanced powertrains”. Proyecto RENEW
  - Financiación: 6º Programa Marco de la UE
  - Investigador responsable: Pedro Ollero de Castro
  
- “Estudio de la conversión térmica mediante inyección de aire secundario para la eliminación de alquitranes en gasificadores de lecho fluido y valoración técnico-económica respecto de otras rutas”. Proyecto TC2GAS
  - Financiación: Plan Nacional del 2005 del Ministerio de Ciencia y Tecnología
  - Investigador responsable: Alberto Gómez Barea
  
- “Eficacia del Proceso de Gasificación de Lodos de Depuradora. Aplicación en el Canal de Isabel II”. Proyecto GASLOD
  - Empresa financiadora: Canal Isabel II
  - Investigador responsable: Pedro Ollero de Castro
  
- “Gasificación de fracciones orgánicas procedentes de residuos sólidos urbanos”. Proyecto FORSU
  - Empresa financiadora: INERCO, S.A.
  - Investigador responsable: Pedro Ollero de Castro

## ABREVIATURAS

---

AR	Relación aire/biomasa (actual ratio)
AS	Aire secundario
b.h.	Base húmeda
b.s.	Base seca
EEB	Encefalopatía espongiforme bovina
GC	Cromatografía gaseosa (gas chromatography)
GLF	Gasificación (o gasificador) de lecho fluidizado
GY	Producción de gas (gas yield)
LDS	Lodos de depuradora secos
MBM	Harinas cárnicas (meat and bone meal)
n.d.	No disponible
OP	Pureza en oxígeno (oxygen purity)
PCI	Poder calorífico inferior
PID	Proporcional-integral-derivativo
PLC	Controlador lógico programable (programmable logic controller)
SBR	Relación vapor/biomasa (steam/biomass ratio)
SCADA	Control supervisor y adquisición de datos (supervisory control and data acquisition)
SR	Relación estequiométrica (stoichiometric ratio)
s.s.c.	Seco y sin ceniza
UE	Unión europea

## DEFINICIONES

---

**Alquitrán:** hidrocarburo generado en la descomposición de la biomasa/residuo con peso molecular mayor que el benceno.

**Carbonizado:** residuo carbonoso que se genera tras la volatilización del combustible, compuesto fundamentalmente por carbono.

**Conversión de carbono:** porcentaje de carbono que se transfiere a la fase gas en relación con el carbono contenido en el combustible.

**Conversión de carbonizado:** fracción de carbono convertida, fundamentalmente por reacción con oxígeno y por reformado con vapor y dióxido de carbono.

**Eficiencia de gasificación fría:** relación entre los poderes caloríficos inferiores del gas y del combustible (MJ/MJ)

**Poder calorífico inferior:** calor de combustión a 25 °C de 1 Nm<sup>3</sup> de gas seco considerando que el agua formada en la combustión se encuentra en forma gaseosa (MJ/Nm<sup>3</sup> seco)

**Producción de gas:** relación entre el caudal volumétrico de gas seco producido (sin considerar nitrógeno) y el caudal másico de combustible, en base seca sin ceniza (Nm<sup>3</sup> seco, sin N<sub>2</sub>/kg sólido s.s.c.)

**Pureza de oxígeno:** porcentaje volumétrico de oxígeno en el aire (%v/v)

**Relación aire/biomasa:** relación entre el caudal volumétrico de aire introducido y el caudal másico de combustible, en base seca sin ceniza (Nm<sup>3</sup>/kg sólido s.s.c.)

**Relación estequiométrica:** relación entre los caudales másicos de oxígeno introducido y estequiométrico para un combustible dado (kg/kg)

**Relación vapor/biomasa:** relación entre el caudal de vapor introducido y el caudal másico de combustible, en base seca sin ceniza (kg/kg sólido s.s.c.)



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

### **1.1. INTRODUCCIÓN**

La biomasa tiene el potencial para llegar a ser una de las principales fuentes de energía primaria a nivel mundial durante el presente siglo, estimándose que, para el año 2050, su contribución al modelo energético global puede estar comprendida entre 100 y 400 EJ/año [Berndes, 2003].

De las distintas fuentes de energía renovable, en la mayoría de los países, la biomasa es el primer o segundo recurso (tras la hidráulica) más abundante [Babu, 2006]. Esto aumenta la seguridad en el suministro energético, disminuyendo la dependencia de combustibles fósiles, los cuales se explotan, generalmente, en países sometidos a una elevada inestabilidad política. Además, el uso de biomasa presenta una importante contribución a la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero causantes del calentamiento global, una de las mayores preocupaciones políticas y sociales en materia energética. Por último, el uso de biomasa también conlleva

una aportación al desarrollo de mercados industriales, favoreciendo a las economías locales [Wahlund, 2004].

Una de las principales desventajas para el uso de la biomasa es su baja producción por unidad de área, lo que conlleva unos elevados costes asociados a la recolección y al transporte de la misma desde el origen hasta el lugar de consumo [McKendry, 2002]. Esta razón hace que los sistemas basados en biomasa deban presentar una elevada eficiencia y trabajar con márgenes económicos estrechos.

El término biomasa es generalmente usado para describir materias provenientes de plantas, tales como madera sin tratar, madera de demolición, residuos forestales, cultivos y sus residuos, etc., aunque también se incluyen algunos residuos municipales e industriales, que contengan importantes cantidades de materia orgánica.

La composición de la biomasa presenta, principalmente, carbono, oxígeno, hidrógeno, algo de nitrógeno y una cantidad variable de cenizas, desde muy baja (inferiores a un 0,5% p/p) en los combustibles de tipo maderero, hasta muy alta (cercasas al 50% p/p) para algunos residuos. Generalmente, los contenidos de azufre son muy bajos, comparados con el carbón.

#### *1.1.1. Fundamentos sobre gasificación de biomasa*

Por su naturaleza, la biomasa se encuentra en estado sólido y es difícil de usar en su fase original en muchos procesos. Es por esto que la conversión en portadores energéticos gaseosos o líquidos presenta muchas ventajas de manipulación y aplicación. Existe una gran variedad de procesos disponibles para convertir la biomasa en combustibles más valiosos. Éstos incluyen los procesos biológicos para producir etanol o metano y los procesos termoquímicos (combustión, gasificación y pirolisis) para generar calor, combustibles gaseosos, líquidos y sólidos, a partir de los cuales pueden producirse una gran variedad de productos secundarios, incluida la electricidad [Maniatis, 2001], [Bridgwater, 2002].

La combustión se basa en transformar la energía química contenida en el combustible en un gas con elevada temperatura y, por tanto, alto calor sensible. Para ello es necesario poner en contacto el combustible con un comburente, que suele ser, por razones económicas, aire. En la pirolisis, el calentamiento en ausencia de oxígeno que sufre el combustible da lugar a su descomposición en tres fracciones: sólida (compuesta, básicamente, por carbono), líquida (en forma de hidrocarburos pesados) y gaseosa (gases ligeros no condensables). Por último, la gasificación genera un gas cuya energía está formada por una parte química y otra sensible. La proporción entre ambas depende de las condiciones de proceso al que se haya sometido el sólido. Cada uno de estos procesos termoquímicos presenta una serie de ventajas e inconvenientes que justifica la selección de uno u otro en función de la aplicación final.

La gasificación es un proceso prometedor para la conversión de biomasa en un gas combustible que puede ser utilizado en calderas de carbón pulverizados ya existentes para su co-combustión directa y, cuando el gas producto se limpia adecuadamente, en motores de combustión interna y turbinas de gas o gas de síntesis para combustibles líquidos u otros productos químicos. [Kurkela, 2004].

En un gasificador de biomasa se llevan a cabo un gran número de procesos, que básicamente se pueden agrupar en tres: (1) secado y pirolisis, (2) combustión de volátiles y carbonizado y (3) gasificación de carbonizado. Dependiendo del tipo de gasificador, estos pasos tienen lugar en zonas espacialmente diferenciadas en el reactor (como sucede en los lechos fijos) o tienen lugar de manera simultánea a lo largo del mismo (como ocurre en los lechos fluidizados), de manera que las distintas zonas no pueden distinguirse visualmente.

En la primera etapa, el calentamiento de las partículas de combustible hace que la humedad contenida en el mismo se libere en forma de vapor. De manera simultánea, se inicia el proceso de pirolisis, en el que la materia sólida comienza a devolatilizarse, produciendo un residuo sólido carbonoso o carbonizado, gases condensables (hidrocarburos pesados) y gases no condensables (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, hidrocarburos ligeros y H<sub>2</sub>O). La distribución de los distintos productos depende de la velocidad de calentamiento, la temperatura, la naturaleza del sólido y el tamaño de partícula del combustible.

Los gases condensables del proceso de pirolisis pueden considerarse como alquitranes primarios, y son los responsables, si éstos no se convierten a lo largo del reactor, de la presencia de alquitranes en el gas de gasificación final [Jand, 2005]. El alquitrán es indeseable, especialmente en aplicaciones donde es conveniente enfriar el gas, debido a que produce un impacto negativo en los equipos situados aguas abajo del proceso de gasificación, causando ensuciamiento y corrosión [Devi, 2003], como se discutirá más adelante.

Las reacciones con oxígeno son exotérmicas y suministran la energía necesaria para el secado, la pirolisis y las reacciones de gasificación y reformado, por medio de la combustión parcial de los volátiles y el carbonizado generados. La cantidad de oxígeno añadida al gasificador depende de la tecnología utilizada, si bien, para gasificación directa, ésta se encuentra comprendida entre un 15 y un 40% del oxígeno teórico necesario para la combustión completa.

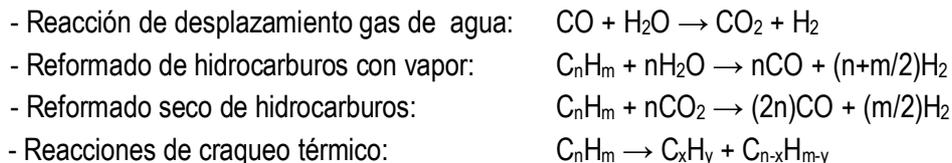
En el proceso de gasificación del carbonizado se aprovecha el calor sensible de los gases y del propio carbonizado para dar lugar a las reacciones de gasificación heterogéneas, que son endotérmicas. Estas reacciones son:



En procesos a alta presión, también puede resultar algo significativa la reacción de metanación:



Adicionalmente existen otras reacciones de reformado, tanto heterogéneas como homogéneas, que son, normalmente, endotérmicas:



El predominio de alguna de las reacciones anteriormente mencionadas depende de numerosos factores tales como: el tipo de contacto en el reactor, la concentración de las distintas especies dentro del mismo, la temperatura y presión de operación y la presencia de catalizadores, entre otros. De este modo, el resultado final del proceso de gasificación es, aunque predecible, difícilmente modelable [Gómez-Barea, 2009c]. Numerosos trabajos [Mathieu, 2002], [Schuster, 2001], [Watkinson, 1991], [Li, 2001], [Scott, 2003], investigaron teórica y prácticamente la influencia de distintas condiciones de operación basadas en predicciones de equilibrio, de forma que el modelado del sistema se simplifica de manera evidente. Sin embargo, esta asunción de condiciones de equilibrio es cuestionable para muchos de los gasificadores de biomasa utilizados bajo condiciones de operación prácticas, ya que la gasificación está limitada por la velocidad de reacción en las reacciones señaladas anteriormente.

### 1.1.2. Tipos de gasificadores y agentes gasificantes

La gasificación de biomasa puede considerarse, en esencia, como la gasificación de un carbón joven (tipo lignito). Sin embargo, existen algunas diferencias que hacen que las condiciones de operación para gasificadores de carbón no sean directamente utilizables para la gasificación de biomasa, impidiendo un aprovechamiento de las tecnologías comercialmente desarrolladas para carbón. Estas diferencias son debidas a la distinta naturaleza de cada combustible.

En primer lugar debe considerarse la calidad de las cenizas de biomasa, las cuales tienen un punto de fusión comparativamente menor y son mucho más agresivas en estado líquido que en el caso de las de carbón. Esto origina que la temperatura de gasificación para el caso de biomasa no pueda ser tan elevada como para carbón, bien por problemas de aglomeración/defluidización, bien por un aumento de la corrosión del gasificador. Otra cuestión es que, debido al mayor contenido en volátiles y a la estructura fibrosa que forma la biomasa, su reactividad global es generalmente mayor que en el caso de carbón. Por último, está el hecho de que a temperaturas moderadas, la generación de alquitranes durante la gasificación de biomasa es elevada [Higman, 2003].

Existen diversas posibilidades para clasificar los distintos tipos de gasificadores, en función de: tipo de agente gasificante, tipo de contacto gas-sólido, dirección y velocidad relativa gas-sólido, presión de trabajo y forma de aportar el calor al reactor. Según esta última, los gasificadores se pueden dividir en dos grupos: directos e indirectos. Los de tipo directo, son aquellos en los que el calor necesario se consigue mediante combustión parcial de parte de la biomasa, mientras que en los indirectos, el calor suministrado al reactor se aporta desde el exterior. En cuanto al tipo de contacto existen tres categorías: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado.

Los reactores de lecho fijo se caracterizan por un lecho de biomasa que se mueve lentamente hacia abajo por acción de la gravedad mientras se gasifica, alimentándose el gas en sentido descendente (isocorriente) o ascendente (contracorriente). Ambos tipos presentan el inconveniente de unos requisitos exigentes para el combustible (distribución de tamaño de partículas, humedad, etc.) [Kurkela, 2004]. Los gasificadores en isocorriente se caracterizan por generar un gas relativamente limpio de alquitranes y con una conversión de carbono elevada: la temperatura de salida es alta, debido a que el gas atraviesa la zona de oxidación antes de salir del reactor. Sin embargo, su capacidad específica es baja y su potencial de escalado, muy limitado.

Por su parte, los reactores en contracorriente presentan una eficiencia térmica más elevada, al ser la temperatura de salida baja, pero con el inconveniente de la elevada carga de alquitranes en el gas producto, lo que obligaría a una exhaustiva limpieza del gas para su uso en determinadas aplicaciones. Aunque sustancialmente mayores que en el caso de los gasificadores en isocorriente, el potencial de escalado y la capacidad específica siguen siendo bajos.

Los reactores de lecho fluidizado son aquellos en los que el agente gasificante circula por el interior de los mismos a una velocidad ascensional tal que un lecho de sólido inerte, que se añade a su interior, se encuentra en estado de fluidificación, existiendo en el interior del gasificador una retromezcla que favorece la transferencia de materia y energía entre el combustible y el gas. Existen dos categorías dentro de este tipo de gasificadores: los burbujeantes y los circulantes. En los lechos fluidizados burbujeantes, la velocidad del agente fluidizante-gasificante es suficiente baja para que no haya una circulación significativa de sólido. Por el contrario, en los lechos fluidizados circulantes, la velocidad del agente es mucho más elevada, dando como resultado una circulación de sólidos. Este sólido se recircula al reactor por medio del uso de un ciclón y un sistema de retorno al gasificador [Grace, 1997]. Las principales ventajas de los lechos fluidizados son: excelente control de la temperatura y las velocidades de reacción, alta capacidad específica, potencial de escalado a mayores tamaños y adaptación a cambios de biomasa. Por el contrario, muestran niveles moderados-altos de alquitranes y partículas en el gas de salida y la conversión del combustible no es tan elevada como en los gasificadores de lecho fijo.

Los gasificadores de lecho arrastrado funcionan, de manera aproximada, como calderas de carbón pulverizado. Operan en isocorriente con un tamaño de partícula muy fino, ya que los tiempos de residencia en el reactor son muy bajos. Las altas temperaturas de operación dan como

resultado conversiones muy elevadas y concentraciones de alquitrán en el gas de salida prácticamente nulas. Sin embargo, es una tecnología sobre la que existe poca experiencia para la gasificación de biomasa [van der Drift, 2004].

En relación con el tipo de gasificador, es importante discutir el papel del agente gasificante, ya que afecta a la calidad del gas generado y a la economía del proceso. La operación autotérmica de un gasificador implica la necesidad de aportar oxígeno para generar el calor necesario para los procesos de gasificación. La opción más sencilla y económica para esto, es el empleo de aire. Sin embargo, el uso de aire viene acompañado de la consecuente dilución con nitrógeno del gas generado, disminuyendo su poder calorífico y la eficiencia global del proceso. La posibilidad de utilizar exclusivamente oxígeno, por medio de unidades de destilación o adsorción de aire, elimina la ineficiencia asociada a la dilución, pero es, por el contrario, difícil de justificar económicamente.

Otra posibilidad tecnológicamente atractiva es el uso de vapor como agente gasificante. Esta opción cuenta con la ventaja de que el vapor es un reactivo en las reacciones de gasificación y reformado y su coste de generación es considerablemente inferior al del oxígeno. Sin embargo, el uso de vapor cuenta con el inconveniente de la necesidad de aportar calor al reactor de manera indirecta (gasificación alotérmica). Es por tanto que, aunque el uso de vapor es tecnológicamente viable para la generación de un gas producto de buena calidad y sin dilución asociada al nitrógeno, sigue presentando una economía desfavorable. La puesta en práctica de este concepto de gasificación se ha orientado desde dos enfoques distintos: el uso de mezclas oxígeno-vapor y el uso de gasificadores indirectos.

En el primero de estos conceptos, el oxígeno alimentado se invierte en la combustión parcial de la biomasa, aportándose de esta manera el calor necesario para que el proceso sea auto-mantenido. El gas producido tiene un elevado contenido en hidrógeno y se evita la dilución con nitrógeno. La tecnología ha sido extensivamente probada a escala laboratorio [Wang, 1992], [Gil, 1999], pero la inversión económica para el equipamiento de suministro de oxígeno de alta pureza sigue siendo elevada, de modo que la aplicación a escala industrial es menos atractiva.

Un segundo enfoque trata de evitar la necesidad de aportar oxígeno separando los procesos de combustión del carbonizado y de pirolisis de la biomasa en dos zonas paralelas, la primera alimentada con aire y la segunda con vapor. Este concepto de gasificador indirecto se conoce como lechos gemelos, de modo que se realiza una circulación de calor por medio de la transferencia del material inerte del lecho de combustión al lecho de devolatilización. La aportación esencial de este planteamiento es que permite obtener una gasificación con vapor autotérmica sin la necesidad de oxígeno (sólo se utiliza aire), produciendo un gas con un poder calorífico medio, es decir, sin dilución por nitrógeno. Esta tecnología ha alcanzado un estado semi-comercial en la actualidad [Rauch, 2004] y sigue siendo objeto de investigación [van der Meijden, 2008], [Canneto, 2008], [Matsuoka, 2008].

### 1.1.3. El papel de los alquitranes

Como se ha introducido en la sección anterior, la selección de un tipo de gasificador conlleva unas características operacionales que están vinculadas con cómo se desarrollará el proceso de gasificación en el reactor. Una cuestión fundamental asociada a la gasificación de biomasa es que la carga de alquitranes en el gas de salida del gasificador puede ser elevada (como sucede en los gasificadores de lecho fluidizado). Esta consecuencia juega un papel fundamental para la posterior aplicación del gas generado, ya que obliga a la limpieza del mismo para su uso en procesos en los que el gas de gasificación deba enfriarse, por ejemplo, en la producción de electricidad por medio de motores de combustión interna alternativos. La limpieza del gas afecta a la economía del proceso de gasificación, razón por la que este tema es uno sobre los que más investigación se está desarrollando en la actualidad.

Dentro de las distintas posibilidades para el abatimiento de los alquitranes, existen dos enfoques bien diferenciados: conversión mediante reformado/craqueo y eliminación de la corriente gaseosa. Hoy día, los esfuerzos se están centrando principalmente en la primera de las opciones, puesto que parece más eficiente desde el punto de vista energético [Han, 2008].

El reformado y craqueo de los alquitranes se puede realizar en distintos puntos de la instalación de gasificación, denominándose métodos secundarios si se realizan aguas abajo de la misma y métodos primarios si son en el propio gasificador. Los métodos primarios son más económicos que los secundarios, si bien el aumento de su eficiencia está todavía en fase de investigación. La filosofía de los métodos primarios se basa en que se puede obtener una calidad aceptable para el gas de proceso si se optimiza el funcionamiento del gasificador, para lo cual debe optimizarse el diseño y la operación del mismo [Kiel, 2004]. En caso que se logren estas metas, se puede llegar a un gas con un contenido en alquitranes bastante bajo, pudiendo minimizar o incluso eliminar la necesidad de uso de tratamientos secundarios, en función del uso final del gas.

Las medidas primarias se pueden resumir en tres: (1) la adecuada selección de las condiciones de operación dentro del gasificador, (2) el uso de aditivos en el lecho durante la gasificación y (3) un diseño adecuado del gasificador. Puede observarse cómo la selección de un tipo u otro de gasificador tiene una relación directa con los mecanismos anteriormente citados, tanto en las condiciones de operación (distribuciones de temperatura y oxígeno, tiempos de residencias de gas y sólido...), como en el uso de catalizadores en el propio reactor (sólo en los reactores de lecho fluidizado) o la posibilidad de estratificar el oxígeno aportado en uno o varios equipos.

### 1.1.4. El uso de residuos como combustible

Dentro de los distintos costes que marcan la viabilidad económica de los procesos termoquímicos para biomasa, uno de los principales es el precio de adquisición del combustible. La biomasa de buena calidad, como por ejemplo la madera, puede llegar a significar una fracción muy importante del coste total de la producción de electricidad. El uso de residuos y/o subproduc-

tos domésticos o industriales es una fuente potencialmente interesante para su aplicación a procesos termoquímicos a un precio considerablemente menor [van Paasen, 2006].

Estos combustibles de bajo coste suelen presentar en su composición importantes cantidades de material inorgánico, azufre y nitrógeno, de modo que, en los procesos de combustión, se transforman en contaminantes (partículas, HCl, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>), que deben ser eliminados del gas por cuestiones ambientales y operativas. En los procesos de gasificación, las condiciones reductoras en el interior del reactor, transforman los elementos anteriores en compuestos en su forma reducida (HCl, SH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y, en menor medida, HCN). Estas especies son precursoras de los mismos contaminantes que en el caso de la combustión [Stahlberg, 1998], pero pueden ser abatidas antes del uso final del gas. La composición de la ceniza es otro factor que juega un papel fundamental: para combustibles con un alto contenido en sodio o potasio, existe el riesgo de aglomeración y defluidización del lecho [van der Drift, 1999], [Bartels, 2008]. Además, la utilización y reciclado de las cenizas generadas es otra cuestión importante [Gómez-Barea, 2009].

Todo esto confirma que el uso de diferentes residuos es una tecnología que todavía no ha alcanzado la madurez suficiente, siendo necesaria una investigación adicional para evaluar la viabilidad tanto técnica como económica de su utilización. Dentro de esta cuestión, destacan los planes de incentivación que los gobiernos centrales y locales están desarrollando a nivel, principalmente, europeo, así como algunos proyectos de escala demostración o semi-comercial, como los de Lahti (Finlandia) [Kurkela, 2003] y Balingen (Alemania) [Kleinhappl, 2007], entre otros.

## 1.2. ANTECEDENTES

Esta tesis doctoral se encuentra enmarcada dentro de la línea de investigación de Conversión Termoquímica de Biomasa (Combustión, Gasificación y Pirolisis) del Grupo de Bioenergía, perteneciente al Grupo de Ingeniería Ambiental y de Procesos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla.

La línea de investigación de gasificación de biomasa nació en el año 1999 con la elaboración del proyecto “Gasificación y micronización de biomasa para su utilización en sistemas de generación eléctrica de elevado rendimiento”, subvencionado por medio de fondos FEDER. Su objetivo fue el estudio de viabilidad técnica de la gasificación de orujillo de aceituna, de las características del proceso y del gas generado para aplicaciones energéticas mediante ensayos realizados en una planta piloto de lecho fluidizado burbujeante diseñada y construida para el desarrollo del proyecto.

En los casi diez años siguientes, se han incorporado a dicho trabajo numerosos proyectos de distintas iniciativas, tanto nacionales como internacionales, así como públicas y privadas.

Los proyectos llevados a cabo dentro de la línea de gasificación de biomasa, han estado enfocados a la aplicabilidad de los resultados obtenidos a su inmediato uso industrial, así como a la generación de un conocimiento útil para la madurez de las tecnologías basadas en gasificación de biomasa, como, por ejemplo, el modelado de distintos conceptos [Gómez-Barea, 2009c] o estudios a nivel de laboratorio. Se han desarrollado proyectos que abarcan, entre otros, la viabilidad tecnológica de gasificación de distintos residuos [Gómez-Barea, 2005], [Gómez-Barea, 2006], [Gómez-Barea, 2008], el uso final de las cenizas obtenidas en el proceso de gasificación [Leiva, 2007], [Gómez-Barea, 2009], el uso del gas de gasificación como materia prima para el desarrollo de biocombustibles o el abatimiento de alquitranes.

Dentro de esta filosofía se encuadra la presente tesis doctoral, en la cual se ha aprovechado la experiencia del Grupo de Bioenergía para el estudio de diversos aspectos fundamentales en el desarrollo de la tecnología de la gasificación de biomasa en lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica, de forma que los resultados obtenidos puedan ser de utilidad para la aplicación a una escala de mayor tamaño.

### **1.3. OBJETIVOS**

El objetivo global buscado en este trabajo es evaluar, desde un punto de vista técnico y experimental, las actuaciones necesarias para la aplicación de medidas económicamente interesantes para la mejora del proceso de gasificación de biomasa en lecho fluidizado en operación autotérmica, de modo que se genere información valiosa para el escalado a plantas de tamaño industrial. Esto se pretende desarrollar por medio de tres objetivos parciales.

El primero de ellos es el estudio de distintos agentes gasificantes (aire, aire-vapor y aire enriquecido-vapor) como medio para, por un lado, obtener resultados sobre los valores típicos de proceso bajo distintas condiciones de las proporciones de aire, vapor y oxígeno y, por otro lado, la evaluación de medidas para la mejora de la eficiencia global del proceso con un aumento asumible de los costes.

En segundo lugar, estudiar el efecto del uso de medidas primarias (uso de aditivos y empleo de aire secundario) sobre la generación de alquitranes durante el proceso de gasificación de biomasa en lecho fluidizado burbujeante. Las caracterizaciones realizadas no sólo se basan en la concentración total de alquitranes en el gas, sino también en el efecto de las distintas medidas sobre la naturaleza de los alquitranes generados y su punto de rocío, parámetro fundamental para un potencial uso del gas en la generación de electricidad.

Por último, por medio de la evaluación de la gasificación de subproductos y residuos como alimentación para la generación de gas combustible mediante gasificación. Dentro de los combustibles ensayados se encuentran las harinas cábricas, el orujillo de aceitunas y los lodos de depuradora. Cada una de estas sustancias presenta distintas características que las hacen difi-

les de emplear en este proceso, pero son, a su vez, potencialmente atractivas debido a su coste bajo (en algunas ocasiones incluso negativo) o su alta disponibilidad como recurso. Por esta razón se busca evaluar técnicamente cada uno de estos combustibles, para obtener datos fiables para una posterior evaluación económica.

## 1.4. ORGANIZACIÓN

El presente trabajo de investigación se halla distribuido en cinco grandes bloques. En el primero de ellos (capítulo 2), se describirán las instalaciones, equipos, materiales, combustibles y metodologías empleados durante la elaboración de los estudios aquí presentados.

A continuación se desarrollarán en el capítulo 3, los trabajos realizados sobre la influencia del agente gasificante, comparando el uso de aire, aire-vapor y aire enriquecido-vapor, sobre las principales variables de proceso (calidad y producción de gas de gasificación, conversión de combustible y eficiencia del proceso), discutiendo su aplicabilidad, capacidad de mejora y comparando con otros resultados obtenidos de la bibliografía.

En el tercer bloque, que se incluye en el capítulo 4, se realiza un estudio sobre el uso de medidas primarias en la generación de alquitranes, así como su efecto sobre la naturaleza de los mismos, por medio del uso de aditivos (caliza y alúmina) e inyección de aire secundario en el freeboard del gasificador. Dentro de este bloque también se realiza una revisión de los tipos de medidas primarias existentes y su comparativa con otro tipo de medidas para el abatimiento de alquitranes.

En el capítulo 5 se desarrolla el cuarto bloque, donde se presenta un estudio de gasificación de tres combustibles de tipo subproducto y residuo: las harinas cárnicas, el orujillo de aceituna y los lodos de depuradora. Dentro de estos análisis, se destacan las dificultades asociadas a cada una de éstos, así como las connotaciones derivadas de un posible escalado del proceso con estos combustibles a plantas de mayor tamaño.

Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones globales de la presente tesis doctoral y se exponen las futuras líneas de trabajo.

# CAPÍTULO 2

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. INTRODUCCIÓN

La planta piloto de gasificación de biomasa se encuentra ubicada en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros (ETSI), en la Isla de la Cartuja, en Sevilla. Concretamente se sitúa en el edificio de Talleres y Laboratorios de la ETSI. La planta piloto está situada sobre una estructura metálica, en un espacio de planta rectangular, de 12 m<sup>2</sup>, que cuenta con cuatro pisos. En la figura 2.1 se muestra una fotografía con la vista general de la planta piloto, y en la figura 2.2 se representa un croquis de la instalación. Cabe destacar que la planta piloto de gasificación de biomasa construida inicialmente fue modificada en distintas ocasiones a lo largo de la realización de esta tesis doctoral, con el objetivo de adaptarla a la experimentación proyectada. La descripción y motivación de las modificaciones se recogen en el anexo I.

En el presente capítulo se describen: (1) los módulos que componen la planta piloto de gasificación de biomasa en lecho fluidizado burbujeante; (2) las características de los inertes/aditivos utilizados en el desarrollo experimental; (3) la caracterización física y química de las

biomasas usadas; y (4) los procedimientos y metodologías desarrollados en las distintas fases de la experimentación.

## 2.2. PLANTA PILOTO DE GASIFICACIÓN EN LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE

La instalación utilizada consiste en una planta piloto de gasificación de biomasa basada en la tecnología de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica (figura 2.2). Está diseñada para ofrecer una gran maniobrabilidad con respecto a los agentes gasificantes, a los combustibles y a la capacidad de monitorizar y registrar multitud de variables físicas y químicas importantes para la caracterización global del proceso de gasificación de biomasa.



Figura 2.1. Vista general de la planta piloto de gasificación de biomasa

La planta piloto puede dividirse en seis grandes módulos interconectados entre sí, como puede verse en la figura 2.3, siendo éstos:

1. El sistema de alimentación de agente gasificante
2. La isla de sólidos
3. El reactor de gasificación y el horno eléctrico
4. El sistema de salida de gases de gasificación
5. Los sistemas de monitorización y control
6. Los sistemas auxiliares periféricos.

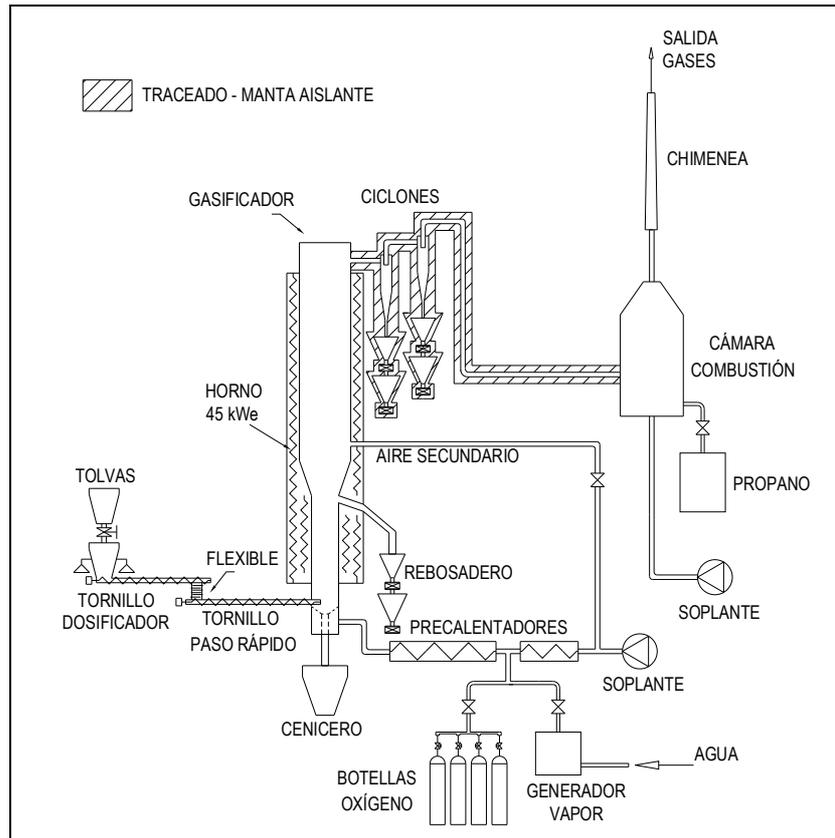


Figura 2.2. Croquis de los elementos principales de la instalación de gasificación de biomasa

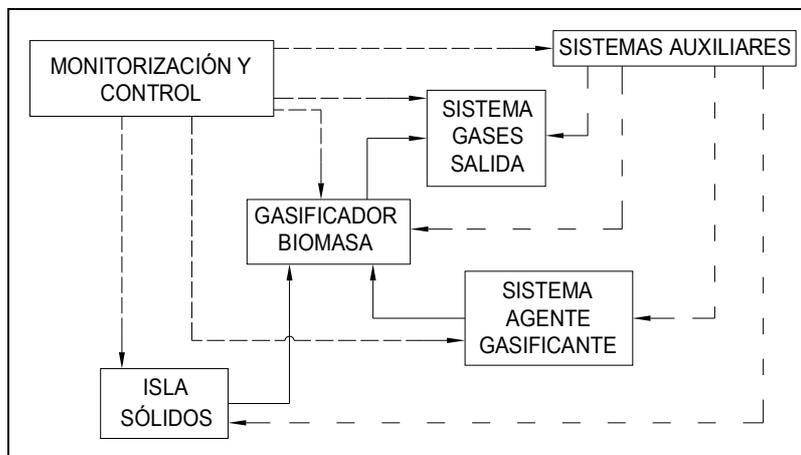
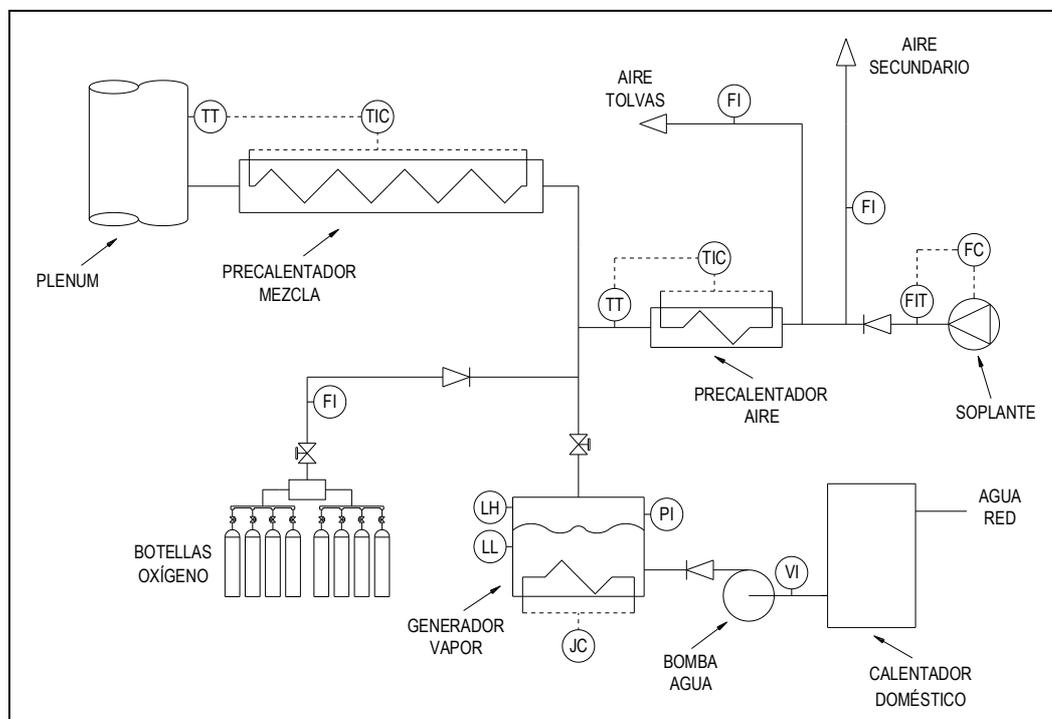


Figura 2.3. Esquema de los subsistemas que componen la planta piloto: flujos de materia ( ——— ); señales de monitorización y control ( - - - - )

### 2.2.1. Sistema de alimentación de agente gasificante

La planta está diseñada de manera que se pueden alimentar mezclas de aire, vapor y oxígeno como agente gasificante. Un esquema del bloque de alimentación de gases, así como su instrumentación, se muestra en la figura 2.4.



**Figura 2.4.** Representación del sistema de alimentación de agente fluidizante

El aire se suministra por medio de una soplante de canal lateral, capaz de aportar caudales de hasta unos 25 Nm<sup>3</sup>/h para los niveles de presión de la instalación (inferiores a 100 mbar). El caudal de aire se mide y registra por medio de un caudalímetro de dispersión térmica, el cual forma parte de un lazo cerrado de control PID en el que el elemento de actuación es un variador de frecuencia acoplado al motor de la propia soplante. El comportamiento del lazo es muy satisfactorio para los rangos de aire usados en el presente trabajo (entre 5 y 18 Nm<sup>3</sup>/h), presentando pocas oscilaciones durante la operación normal. La línea de aire se bifurca de manera que el aire total alimentado se puede distribuir como: (1) aire de aporte directo al gasificador, (2) aire secundario y (3) aire para la presurización de la tolva de dosificación de sólido. Para la medida de (2) y (3) se disponen de dos rotámetros. El aire de aporte directo al gasificador puede precalentarse en una resistencia de 1 kW<sub>e</sub> hasta una temperatura de unos 200 °C. Esta resistencia actúa en lazo cerrado PID y su misión es precalentar el aire para que no se produzcan condensaciones en las pruebas en las que se usen mezclas con vapor al ponerse en contacto ambas sustancias.

El vapor se genera en condiciones cercanas a la saturación (105–110 °C, a presión ligeramente superior a la atmosférica) por medio de una caldera eléctrica de 30 kW<sub>e</sub> de capacidad. El caudal máximo a alimentar por el generador de vapor es de unos 45 kg/h. La caldera es de tipo semi-continuo, suministrando vapor de manera continua y cargando agua de forma discontinua, de

forma que el equipo siempre opera entre un nivel líquido mínimo (para mantener siempre cubiertas las resistencias eléctricas) y máximo (para que exista un volumen adecuado para el vapor en el equipo). Para minimizar el impacto de la recarga de agua de red en el aporte de vapor, se dispone en la entrada de la caldera de un calentador de agua doméstico antes de la bomba de agua. El control del caudal de vapor suministrado por el generador se realiza manipulando la potencia suministrada por las resistencias eléctricas encargadas de calentar por medio de un controlador PID funcionando en lazo abierto. Además, se dispone de un medidor de volumen, de manera que es posible chequear el caudal suministrado midiendo el volumen cargado y el tiempo transcurrido entre dos recargas consecutivas.

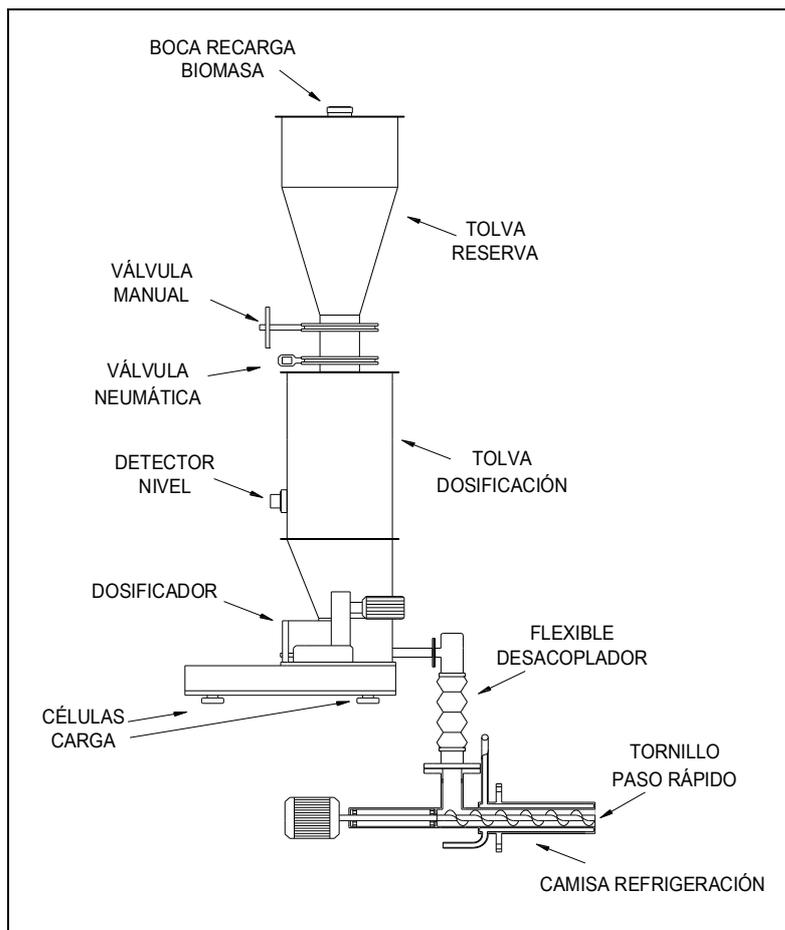
El oxígeno se suministra por medio de ocho botellas tipo B50, de unos 10 m<sup>3</sup> de capacidad de gas cada una de ellas. El sistema está formado por dos bloques de cuatro botellas cada uno, interconectadas por una estación de alimentación de gases. De esta forma, es posible operar con uno de los dos bloques de botellas mientras, simultáneamente, se procede a la sustitución del otro bloque, proporcionando una gran autonomía para la planta. El oxígeno utilizado es de una pureza superior al 99,5% (v/v). La estación de suministro es capaz de proporcionar un caudal de hasta 10 Nm<sup>3</sup>/h, midiéndose mediante un rotámetro.

La mezcla de gases generada pasa a través de un precalentador de 7 kW<sub>e</sub> antes de entrar al plenum o caja de vientos. La temperatura máxima a la que puede llevarse la mezcla es de 550 °C, midiéndose por medio de un termopar en la entrada propia del gasificador (en la caja de vientos) y controlada en un lazo cerrado PID. La potencia aportada por el precalentador se registra por medio de un medidor de potencia activa.

Por último, este módulo cuenta con un sistema de seguridad ante emergencias, de forma que se puede alimentar nitrógeno de calidad industrial (pureza mayor al 99,5%) para inertizar la instalación en caso de necesidad. Como medida de seguridad adicional, todas las líneas de alimentación de gases constan de válvulas antirretorno para evitar un posible retroceso de gases desde el gasificador hacia las dependencias de la planta piloto.

### 2.2.2. Isla de sólidos

La isla de sólidos está compuesta por un sistema de almacenamiento, de dosificación y de pesado de sólidos (figura 2.5). El sistema de almacenamiento de sólidos cuenta con dos tolvas. La primera de ellas tiene una capacidad de 50 litros y su misión es actuar como reserva de biomasa durante la operación, proporcionando una autonomía de la planta de, al menos, 2 horas. El aporte de biomasa a esta tolva se realiza de manera manual, existiendo una embocadura estanca y un sistema para la despresurización segura de la tolva antes de la recarga de sólidos. Conectada a esta tolva se encuentra la tolva de dosificación, con una capacidad de 40 litros. Entre ambas tolvas, con el fin de que el sistema permanezca estanco durante la recarga de sólidos, existen dos válvulas de tajadera. La primera de estas válvulas es de tipo neumático, mientras que la segunda es tipo manual.



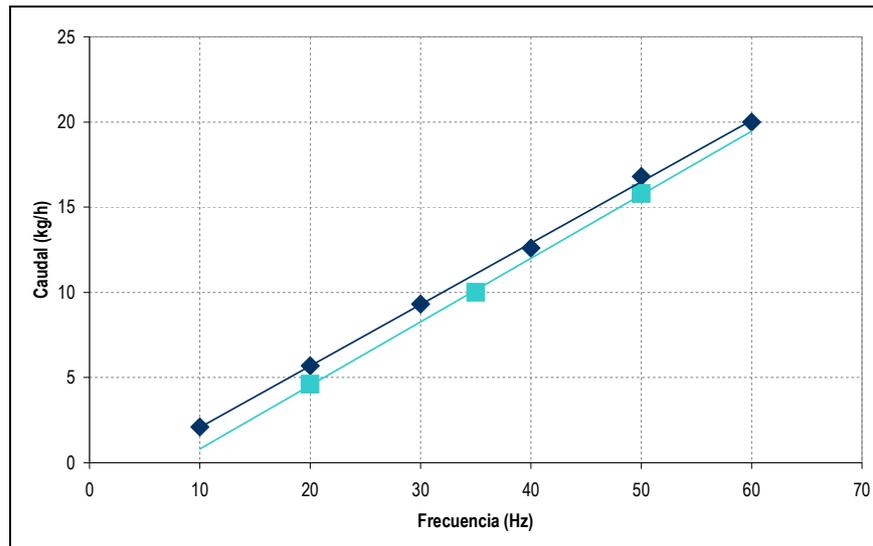
**Figura 2.5.** Esquema de la isla de alimentación de sólidos

La tolva de dosificación es la encargada de contener la biomasa antes de su alimentación inmediata al reactor. Para avisar al operario en caso de que se esté agotando el contenido de biomasa, la tolva lleva incorporado un medidor de nivel tipo orquilla vibrante. La tolva de dosificación se mantiene en ligera sobrepresión usando una pequeña parte del aire alimentado a la planta (en torno a un 2-3%), para evitar el retroceso de gases desde el reactor. El uso de parte del aire primario presenta la ventaja de que la presión en la tolva de dosificación está autorregulada por la propia presión en el interior del reactor y de la impulsión de la soplante, permitiendo un funcionamiento sencillo y eficaz de la instalación.

Conectado directamente a la tolva de dosificación se encuentra el dosificador de sólido. Éste es de tipo volumétrico, y está basado en un tornillo sinfín de hélice hueca acoplado a un motorreductor mecánico. El reductor permite fijar de manera aproximada la velocidad de giro del tornillo, íntimamente ligada con el caudal de sólido alimentado. Para el ajuste fino de la velocidad de giro del dosificador, el motor del sistema está conectado a un variador de frecuencia.

La velocidad de giro del tornillo dosificador se traduce a caudal alimentado de biomasa por medio de la calibración en frío (es decir, sin tener la instalación en operación) del alimentador para cada combustible ensayado. En la figura 2.6 se muestra la calibración del caudal de sólidos frente a la frecuencia, representándose los valores promedios obtenidos al proceder tanto de

manera ascendente como descendente en el cambio de frecuencias. En la figura 2.6 también se puede apreciar que la calibración realizada en frío no corresponde exactamente con los resultados que se observan en la operación real de la planta (en caliente), la cual se determina utilizando un sistema de pesaje que se describe más abajo. Estas desviaciones se deben a la pequeña sobre-presión que debe superar el sólido para entrar al reactor, siendo, de cualquier forma, relativamente pequeñas, de modo que es sencillo reajustar la calibración del dosificador en caliente con poco esfuerzo durante la propia realización de los ensayos de gasificación.

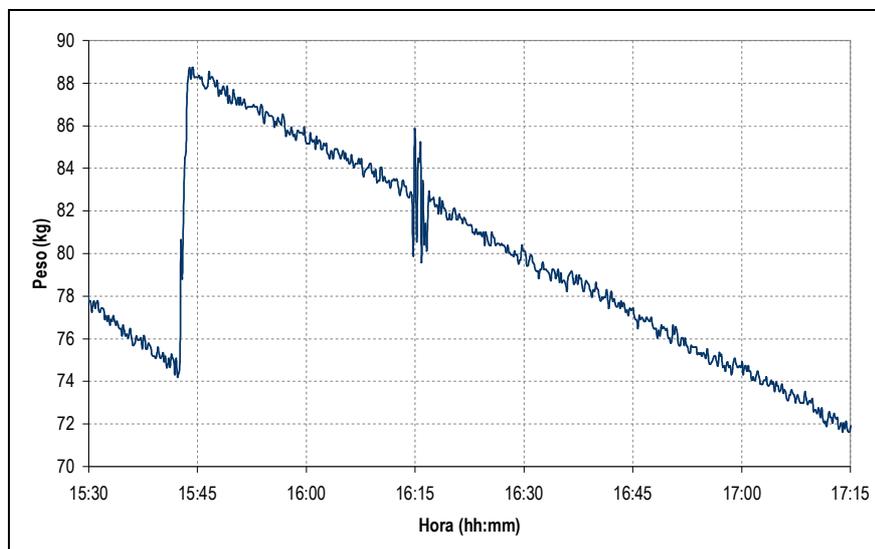


**Figura 2.6.** Recta típica de calibración del tornillo dosificador frente a la frecuencia de giro para pellets de madera. Calibración realizada en frío (◆); calibración realizada en caliente (■)

Todo el sistema de alimentación de sólido reposa sobre tres células de carga, las cuales se encargan de registrar el peso del conjunto. A partir de la variación de peso frente al tiempo, es posible determinar el caudal de sólido alimentado al reactor, conociendo su valor exacto. En la figura 2.7 se muestra la variación típica de peso frente al tiempo durante una prueba cualquiera. Puede apreciarse que las pendientes de las rectas, es decir, los caudales, son muy constantes, lo cual garantiza una buena operatividad del sistema de alimentación. También pueden observarse dos fenómenos típicos durante la operación de la planta piloto. En primer lugar, a las 15:42 se procedió a la recarga de sólido en la tolva de reserva, razón por la cual se comprueba el desplazamiento de la recta hacia arriba. Posteriormente, a las 16:15, se realizó la apertura de las válvulas de tajadera, recargando biomasa en la tolva de dosificación. La despresurización del sistema al poner en contacto las tolva de reserva (a presión atmosférica después de la ulterior recarga) y la tolva de dosificación (a la presión de operación), genera unas inestabilidades transitorias como las reflejadas en la figura 2.7. Es destacable que la duración de estas oscilaciones es pequeña, no afectando a la operación normal de la planta.

Es necesario desacoplar el conjunto formado por las tolvas y el dosificador del resto de la planta piloto, de manera que las dilataciones del reactor al someterse a alta temperatura no afecten a la medida de las células de carga usadas para el pesaje. Para ello, el sistema consta de un elemento flexible que separa el dosificador del tornillo de paso rápido encargado de introducir

la biomasa finalmente en el reactor. El flexible está realizado en teflón, soportando temperaturas de hasta 200 °C y es capaz de absorber satisfactoriamente las dilataciones a las que se ve sometido el gasificador de biomasa.



**Figura 2.7.** Evolución temporal del peso medido por las células de carga en el conjunto de alimentación

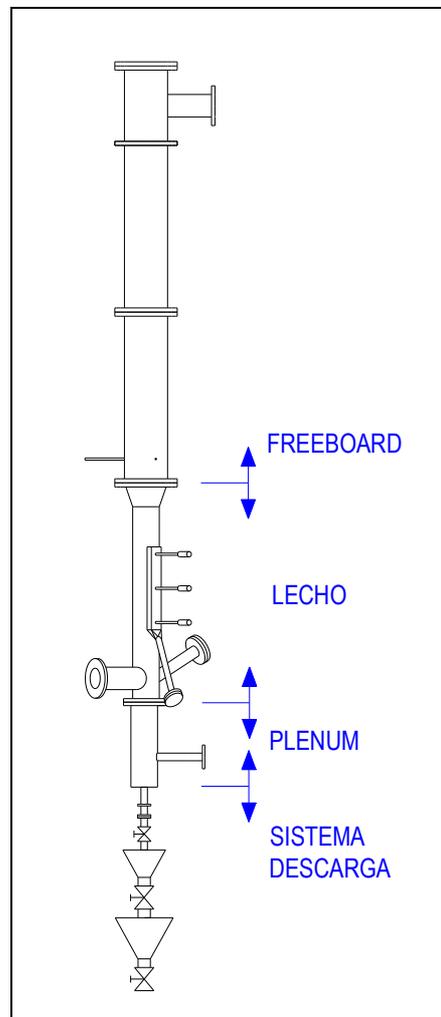
Finalmente, la isla de sólidos cuenta con un tornillo de paso rápido, que actúa de lanzadera, de forma que el sólido alimentado por el dosificador se introduce de manera veloz en el gasificador. El paso de este tornillo es variable, de modo que el sólido avanza más rápido mientras más cerca se encuentra del gasificador. Con el fin de asegurar que no comience la pirolisis de la biomasa antes de que el sólido llegue al reactor, la lanzadera se encuentra refrigerada por medio de una camisa por la que circula agua de red.

### 2.2.3. Reactor de gasificación y horno eléctrico

El gasificador de lecho fluidizado burbujeante consiste en un reactor construido en acero inoxidable refractario tipo AISI-310, estando formado por tres partes: (1) el plenum o caja de vientos, (2) el lecho fluidizado y (3) el freeboard. En la figura 2.8 se muestra el alzado del montaje de estos componentes. Rodeando al reactor, se encuentra un horno eléctrico de 45 kW<sub>e</sub> (figura 2.2), que es el encargado de compensar las pérdidas de calor durante la simulación de operación adiabática y del precalentamiento previo a la operación a la planta durante el arranque de la misma. La potencia del horno se encuentra distribuida de manera que 21 kW<sub>e</sub> se asignan al lecho, 12 kW<sub>e</sub> al tramo inferior del freeboard y los otros 12 kW<sub>e</sub> al tramo superior del mismo. La potencia suministrada por los tres tramos de horno se controla mediante tres lazos cerrados de control PID. La señal de entrada a cada PID puede seleccionarse de entre tres termopares disponibles a distintas alturas en cada sección de horno, los cuales se encuentran en contacto directo con la pared exterior del reactor. Para monitorizar la potencia suministrada por cada tramo de horno, la señal de salida de cada uno de los PID a los elementos finales de control (en este caso relés de estado sólido) se divide en dos mediante duplicadores de señal y se manda una de las señales al relé y la otra se registra para cada instante de tiempo. La regulación de temperatura conseguida por este

método es muy satisfactoria, obteniéndose una buena calidad de control. En la sección 2.5.3 se explica en mayor detalle el modo de funcionamiento utilizando el horno eléctrico durante la operación de la planta.

El plenum del reactor está interconectado con la alimentación de gases, los cuales entran por una tubería dispuesta de manera perpendicular al eje del reactor (figura 2.8). En la parte superior del plenum se aloja el plato o distribuidor de gases, que es el encargado de introducir una pérdida de carga adecuada para asegurar la inexistencia de caminos preferenciales y asegurar una buena fluidificación del lecho [Kunii, 1991]. El distribuidor consiste en un plato perforado, de 10 mm de espesor, fabricado en acero inoxidable AISI-310 con un total de 32 agujeros de 2,5 mm de diámetro cada uno de ellos, distribuidos al tresbolillo, además de un orificio central de 38 mm de diámetro a través del cual se puede descargar sólido del interior del reactor. Para facilitar la descarga, el plato tiene una inclinación de 30° sobre la horizontal.



**Figura 2.8.** Alzado del conjunto plenum-gasificador-freeboard-sistema de descarga

El sistema de recogida de sólido está formado por una tubería de descarga que presenta dos tolvas de almacenamiento separadas por válvulas de bola, como se representa en la figura 2.8. Este mecanismo está diseñado para poder retirar muestras de sólidos durante la operación,

de manera discontinua, sin que exista riesgo de escape de gases del interior del gasificador durante la maniobra.

El lecho fluidizado es un tubo de 150 mm de diámetro interno y una altura de 1,4 m. Éste presenta dos entradas adicionales. La primera de ellas es la conexión con el tornillo de paso rápido del sistema de alimentación de sólidos, encontrándose ésta a una altura de 150 mm sobre el plato distribuidor. La segunda tubuladura es la boca de recarga del sólido inerte, estando dispuesta en un ángulo de 60° sobre la horizontal.

Para la descarga en continuo de cenizas del interior del lecho, existe también un rebosadero lateral, que permite regular la altura de lecho en tres niveles distintos. La recogida de material se basa en el mismo mecanismo descrito para la descarga de sólidos a través del plenum, con la salvedad de que las válvulas en este caso son de tajadera de apertura rápida en lugar de válvulas de bola. Con este mecanismo es posible la toma de muestras representativas del interior del lecho durante distintos periodos.

La unión entre el lecho y el freeboard se hace mediante una pieza de transición tronco-cónica, la cual diverge hasta el diámetro interno del freeboard, 250 mm. La misión del freeboard es reducir los arrastres de partículas que todavía no han alcanzado una conversión adecuada. Para ello, al ampliar la sección de paso, se reduce la velocidad del gas. La longitud total del freeboard es de 2,15 m. En la parte inferior del freeboard, a 150 mm de su origen, se encuentra un anillo de distribución para la inyección de aire secundario. El caudal aportado a través de este último puede regularse por medio de una válvula de bola situada en la tubería de conexión entre el aire primario y el anillo distribuidor. La indicación de aire inyectado se realiza por medio de rotámetro. El freeboard se encuentra conectado en su extremo superior, perpendicularmente a su eje, con el sistema de salida de gases.

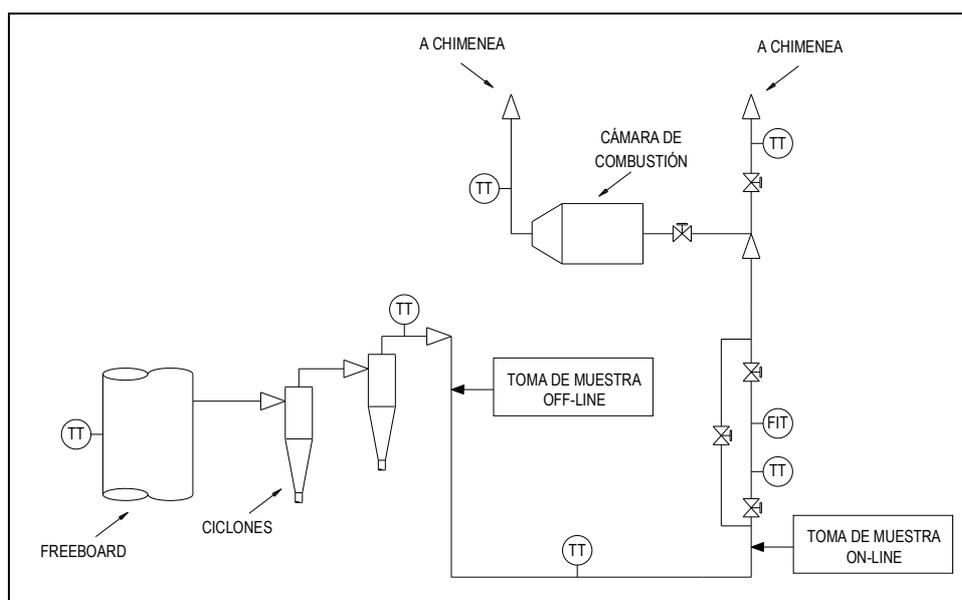
Existen múltiples sondas para la medida de temperaturas y presiones a lo largo del reactor. En este estudio se utilizaron cuatro termopares en el lecho, dos situados en el primer tercio de su longitud (denominados TT-1 y TT-2), uno situado a dos tercios de la longitud total (TT-3) y otro en la salida del lecho (TT-4); y tres en el freeboard, uno a la entrada (justo encima del anillo de aire secundario), otro en la mitad del mismo y el último a la salida (TT-5, TT-6 y TT-7, respectivamente). La presión, relativa a la atmosférica, se midió en el plenum, al final del lecho y a la salida del freeboard.

#### *2.2.4. Sistema de salida de gases de gasificación*

El sistema de salida de gases del reactor de gasificación está concebido para la limpieza parcial del gas, la preparación y muestreo de gases y cenizas y la combustión final del mismo. En la figura 2.9 se muestra un esquema de este sistema y su instrumentación.

Nada más abandonar el gasificador, el gas se encuentra con dos ciclones de alta eficacia colocados en serie, cuya misión es la eliminación de las partículas arrastradas. La instalación

se encuentra calorifugada para evitar la condensación tanto de los alquitranes formados en el proceso de gasificación, como de la humedad del gas en caso de que el contenido en agua del gas producto sea elevado (pruebas con vapor como agente gasificante). Las partículas se recogen en dos tolvas calorifugadas que se encuentran aisladas mediante válvulas de tajadera de apertura rápida, tal y como los sistemas descritos para la recogida de sólidos por la parte inferior del gasificador o el rebosadero del reactor (figura 2.2). Este mecanismo permite tomar muestras de cenizas para evaluar su composición y cuantificar los arrastres de manera fiable.



**Figura 2.9.** Diagrama del sistema de salida de gases de la planta piloto

A la salida de los ciclones, con el gas limpio de partículas, se encuentra la sonda para la toma de muestras en discontinuo de alquitranes, partículas, humedad, contaminantes inorgánicos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SH}_2$  y  $\text{HCl}$ ) y gases permanentes no medidos on-line ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$ , principalmente). La descripción de los equipos usados y los procedimientos de toma de muestras y el análisis de las mismas se encuentran descritos en el anexo II del presente documento.

Una vez muestreado el gas en discontinuo, éste se conduce a través de tuberías traceadas eléctricamente y calorifugadas hasta una sonda para el muestreo y análisis on-line de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , donde se toma una pequeña porción del gas. La línea de muestreo se calienta eléctricamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , de forma que no se produzcan condensaciones de compuestos orgánicos pesados (alquitranes). El analizador de gases consta de un tren de borboteadores con agua para eliminar potenciales sustancias que puedan afectar a la medida y acondicionar los gases a temperaturas admisibles para los distintos módulos de análisis de los que consta. Se utiliza medida mediante infrarrojo no dispersivo para el  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , conductividad térmica para el  $\text{H}_2$  y una célula electroquímica para el  $\text{O}_2$ . Tras la medida de la composición de gases, se procede a la monitorización y registro del caudal por medio de un rotámetro.

Finalmente, el gas se quema en una cámara de combustión, construida en acero refractario AISI-310, diseñada para trabajar a una temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . La cámara cuenta con un

quemador de baja velocidad con un consumo de 3 Nm<sup>3</sup>/h de propano como combustible de apoyo y de 100 Nm<sup>3</sup>/h de aire primario, suministrado por medio de una soplante auxiliar de la instalación (figura 2.2). En caso de problemas de operación en la cámara de combustión, existe la posibilidad de lanzar el gas sin quemar a la atmósfera, a través de conducciones traceadas eléctricamente y calorifugadas para evitar problemas operativos derivados de la condensación de alquitranes.

#### *2.2.5. Sistema de monitorización y control*

La instrumentación de la que consta la planta piloto es muy completa, y permite la monitorización y registro, en distintos puntos, de variables físicas y químicas de vital importancia para el posterior análisis de los procesos de gasificación. La medida de temperatura se realiza en más de doce puntos, mediante termopares tipo K. La medida de presión se realiza mediante sensores de presión diferencial de tipo resistivo. También se registran las variaciones de peso de las células de carga (que suministran el caudal de sólidos alimentado), las potencias eléctricas suministradas por los equipos de calentamiento, las composiciones de gases on-line y los caudales de aire y gas generado. Estas variables se procesan cada 0,5 s. Además, se miden (sin su registro on-line) otros parámetros como son los caudales de vapor, oxígeno, aire secundario, aire de presurización en tolvas y de cenizas recogidos en los ciclones y rebosadero. También se realizan medidas de otros compuestos químicos de manera discontinua.

Todas las variables monitorizadas quedan registradas para su posterior análisis por medio de un computador lógico programable (PLC), al cual llegan las señales analógicas procedentes de los distintos instrumentos de medida. Este PLC se comunica (a través de una red de campo tipo PROFIBUS) con un ordenador personal que tiene instalado un software de control supervisor y adquisición de datos (SCADA). Esta configuración permite, a su vez, la actuación sobre muchas variables manipulables del proceso (arranque-parada de motores, cambios en las consignas de los controladores y variadores de frecuencia, apertura de válvulas automáticas y visualización de alarmas) por parte del operario de la planta. En la figura 2.10 se muestra, como ejemplo, la pantalla principal del software SCADA usado en la planta piloto de gasificación de biomasa.

#### *2.2.6. Sistemas auxiliares periféricos*

La instalación piloto cuenta, además, con suministros auxiliares para la operación y seguridad de operarios. Los suministros auxiliares constan de una red para agua, sistema de saneamientos, aire comprimido para instrumentos y una línea eléctrica independiente de la instalación general del edificio, de forma que cualquier fallo en la red común no afecte a la operatividad de la planta piloto. Para la seguridad de los operarios ante posibles fugas de gases de gasificación, la instalación cuenta con cuatro detectores de monóxido de carbono, uno en cada planta de la instalación, conectados a una central acústica de alarmas.

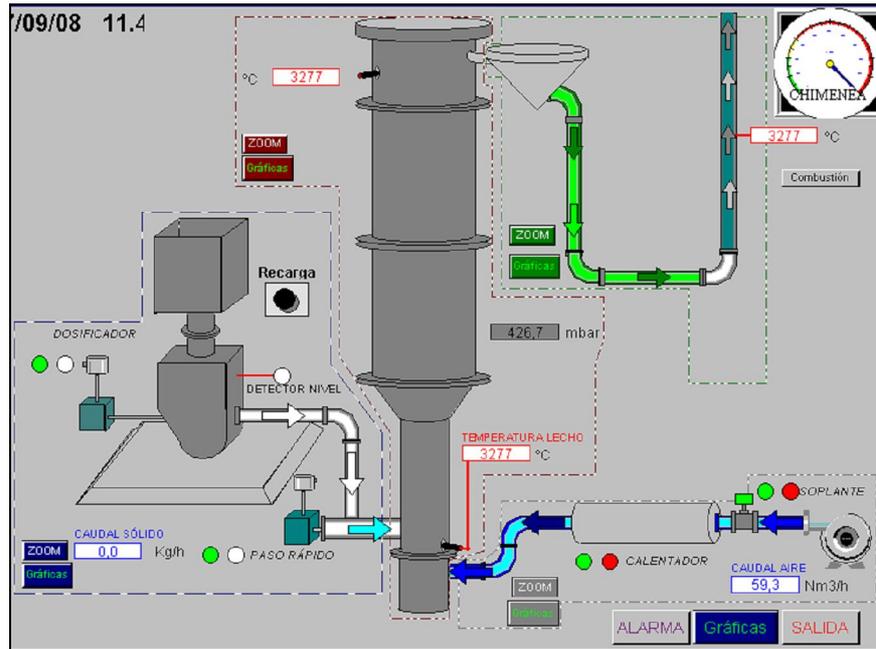


Figura 2.10. Pantalla principal del SCADA utilizado en la planta piloto

### 2.3. INERTES Y ADITIVOS UTILIZADOS

Durante el desarrollo de los trabajos se han ensayado distintos materiales inertes y aditivos. A la hora de seleccionar estos sólidos como material para el lecho, el criterio seguido fue su alta disponibilidad, adecuada resistencia mecánica y bajo coste para un posible desarrollo a escala industrial.

Inicialmente, para la operación de la planta en su diseño original, se seleccionó una arena común de tipo sílice. La composición de este material y el alto contenido de potasio de la biomasa ensayada (orujillo) impidieron la realización de pruebas de duración suficiente sin la aparición de importantes fenómenos de aglomeración. Esto motivó el cambio al uso de ofita, material que permitió la operación con orujillo de manera satisfactoria [Gómez-Barea, 2005]. Este mismo material es el que se ha seleccionado como material inerte de base para la realización de las pruebas de gasificación en la presente tesis. Como aditivos para el estudio de la reducción de alquitranes mediante catalizadores no sintéticos, se optó por emplear caliza y alúmina.

A continuación se describen las principales propiedades físicas, químicas y fluidodinámicas de estos tres sólidos. Las distintas propiedades fueron determinadas de manera experimental, a excepción de la velocidad de mínima fluidización, la cual se determinó a partir de la correlación de Wen y Yu [Wen, 1966], usando como coeficientes para dicha ecuación los calculados por Grace [de Souza-Santos, 2004].

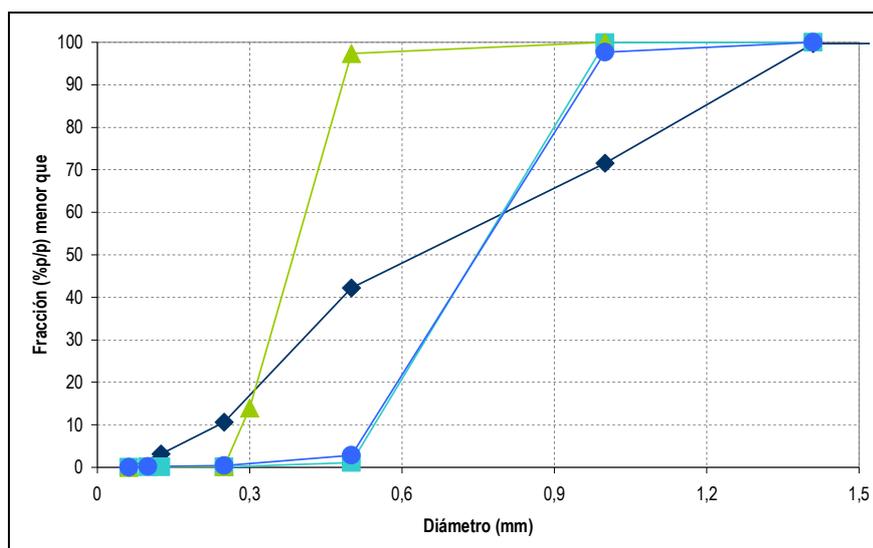
La ofita es una roca de tipo silicato de procedencia sub-volcánica compuesta principalmente por feldespato, piroxeno y caliza. Su fórmula mineralógica es  $(Ca, Mg, Fe, Ti, Al)_2(SiAl)_2O_6$ . Su

análisis químico se presenta en la tabla 2.1 y su distribución granulométrica en la figura 2.11. La densidad de la ofita es de 2650 kg/m<sup>3</sup> y su diámetro medio de 380 μm. La velocidad de mínima fluidificación para las condiciones de temperatura y presión de operación es de 0,12 m/s.

**Tabla 2.1.** Composición química de los sólidos usados: ofita, caliza y alúmina

Análisis Mayoritario (%p/p)							
	Ofita	Caliza	Alúmina		Ofita	Caliza	Alúmina
Si como SiO <sub>2</sub>	53,93	0,30	0,04	Na como Na <sub>2</sub> O	3,49	-	0,30
Al como Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,61	0,10	99,5	K como K <sub>2</sub> O	0,48	-	0,03
Fe como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,15	-	0,08	Sulfatos como SO <sub>3</sub>	-	0,10	-
Ca como CaO	11,15	55,40	0,02	Humedad a 105 °C	0,47	0,80	-
Mg como MgO	7,90	0,20	0,03	Pérdidas a 750 °C	0,64	43,50	-

La caliza es una roca sedimentaria de origen químico formada principalmente por carbonato cálcico. Su composición química y su distribución granulométrica se encuentran en la tabla 2.1 y en la figura 2.11, respectivamente. Sometida a alta temperatura, la caliza, por un proceso de calcinación, se convierte en cal, compuesto con una alta superficie específica y actividad catalítica [Simell, 1992]. En este trabajo se usaron mezclas de ofita con caliza, calcinando la misma en el propio lecho fluidizado durante el periodo de precalentamiento de la planta piloto. La densidad de la caliza usada es de 2500 kg/m<sup>3</sup>. Su diámetro medio es de 640 μm, lo cual se traduce en una velocidad de mínima fluidificación teórica de 0,26 m/s. La caliza, al pasar a cal, sufre una disminución importante de su densidad: aproximadamente pierde un 45% de su peso en forma de CO<sub>2</sub> que se libera a la atmósfera. Sin embargo, su tamaño no varía apreciablemente (diámetro medio de 620 μm), como puede verse en la figura 2.11. Todo esto concluye que la velocidad de mínima fluidificación de la cal es bastante inferior a la de la caliza (del orden de 0,17 m/s). Además, la resistencia mecánica de la misma decrece de manera importante, con el consecuente riesgo de elutriación y arrastres en el reactor [Ray, 1987], [Scala, 2000].



**Figura 2.11.** Distribución granulométrica acumulada de los sólidos usados: ofita (◆); caliza (■); alúmina (▲); cal (●)

La alúmina es, básicamente, óxido de aluminio, generado por medio del proceso Bayer a partir de bauxita [Hudson, 2000]. Su composición química se encuentra en la tabla 2.1, mientras

que su distribución granulométrica está representada en la figura 2.11, en la que puede observarse que ésta es muy estrecha. Esto se debe a que este material se encargó a un suministrador especializado. La alúmina utilizada presenta una densidad de 3550 kg/m<sup>3</sup> y un tamaño medio de 370 µm. La velocidad de mínima fluidificación es de 0,16 m/s. Su resistencia mecánica es muy elevada, siendo baja la tendencia a la atrición y al arrastre de la misma.

## 2.4. COMBUSTIBLES EMPLEADOS

En el presente estudio se han utilizado cuatro combustibles distintos: madera, harinas cárnicas (MBM), orujillo de aceitunas y lodos de depuradora secos (LDS). A continuación se describen las características de cada uno de estos sólidos.

Los estudios del efecto de los distintos agentes gasificantes y de las medidas primarias sobre los alquitranes se realizaron con madera, al ser un combustible limpio, fácil de manejar y con muchos datos bibliográficos para contrastar resultados. Esta biomasa se utilizará, además, como referencia para la comparación con los otros sólidos. La madera se utilizó en forma de pellets cilíndricos de 6 mm de diámetro medio y una altura de 5-10 mm. La densidad de los pellets fue de 1300 kg/m<sup>3</sup>, y la de montón de 600 kg/m<sup>3</sup>. El análisis inmediato y elemental de esta biomasa se presenta en la tabla 2.2, observándose una composición muy parecida a otras maderas reportadas en la bibliografía [Lv, 2003], [Kurkela, 1992].

El resto de biomásas empleadas fueron residuos o subproductos. La elección de éstos se debe a que son combustibles interesante debido a que, potencialmente, pueden tener un coste de adquisición bajo, e incluso, como es el caso de los lodos de depuradora, negativo. Algunas consideraciones más profundas sobre estos combustibles se describen en la sección 5.1.

**Tabla 2.2.** Análisis elemental e inmediato de los distintos combustibles utilizados

	MADERA		MBM		ORUJILLO		LDS	
	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>
<i>PCI (MJ/kg)</i>	17,06	18,38	19,75	20,57	15,84	17,56	11,16	12,45
<i>PCS (MJ/kg)</i>	18,40	19,63	21,27	22,05	17,11	18,73	12,23	13,39
<i>C (%p/p)</i>	-	49,47	-	45,04	-	46,40	-	30,88
<i>H (%p/p)</i>	-	5,79	-	6,40	-	5,33	-	4,36
<i>N (%p/p)</i>	-	2,03	-	7,47	-	1,78	-	4,76
<i>S (%p/p)</i>	-	0,06	-	0,64	-	0,15	-	1,24
<i>O (%p/p)</i>	-	41,94	-	21,58	-	32,13	-	15,61
<i>Humedad (%p/p)</i>	6,28	-	6,91	-	8,66	-	8,65	-
<i>Cenizas (%p/p)</i>	0,67	0,71	17,57	18,87	12,98	14,21	39,42	43,15
<i>Volátiles (%p/p)</i>	75,89	80,98	67,05	72,03	59,38	65,01	47,28	51,75
<i>Carbono fijo (%p/p)</i>	17,16	18,31	8,47	9,10	18,98	20,78	4,66	5,10

<sup>a</sup> Base húmeda

<sup>b</sup> Base seca

El primero los residuos utilizado fueron las harinas cárnicas, provenientes de la extracción de la grasa de pollo mediante renderización, siendo éstas un subproducto del proceso. Estas MBM se procesaron en la planta piloto en forma de pellets, debido a dificultades en la alimenta-

ción. Los pellets son de tipo cilíndrico, compactos, con un diámetro de unos 5 mm y una longitud comprendida entre 4 y 8 mm. La densidad fue de 1080 kg/m<sup>3</sup>, mientras que la densidad de montón fue de 600 kg/m<sup>3</sup>. En la tabla 2.2 se muestra el análisis elemental e inmediato de las harinas pelletizadas usadas, mientras que la composición mayoritaria de sus cenizas se muestra en la tabla 2.3. En comparación con los pellets de madera, puede observarse un contenido en oxígeno mucho menor en las MBM. Esta cuestión es fundamental para la obtención de un gas de poder calorífico adecuado, como se pondrá de manifiesto en la sección 2.5.4. También destaca un elevado contenido de nitrógeno, que podría causar una concentración importante de compuestos nitrogenados (principalmente NH<sub>3</sub>) en el gas de gasificación. Cabe citar el bajo contenido en carbono fijo y una concentración de cenizas elevada. Con respecto a la composición de éstas, se observa que los mayores componentes son calcio y fósforo. Esto se debe a la presencia de huesos de los animales procesados durante la generación de las harinas cármicas, los cuales están formados, entre otros componentes, por fosfato cálcico.

**Tabla 2.3.** Caracterización química de las cenizas de MBM expresadas como óxidos

	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	Otros
%p/p	0,4	45,1	1,7	<0,7	<0,3	4,3	<0,1	41,4	4,1	2,0

Otro de los subproductos usados fue el orujillo de aceituna, proveniente del alperujo generado en las almazaras de dos fases, tras sufrir un proceso de secado y extracción del aceite residual. En las tablas 2.2 y 2.4 se muestra la caracterización elemental e inmediata del orujillo utilizado y la composición en elementos mayoritarios de sus cenizas, respectivamente. Se observa, en comparación con la madera, contenidos importantes de cenizas, pero sin llegar al nivel de los valores para las MBM. Dentro de la composición de la ceniza, destaca la elevada presencia de potasio, cuyo alto contenido, en combinación con la sílice presente en los inertes típicos utilizados, es el culpable de la alta tendencia a la aglomeración del lecho durante la operación con este producto [van der Drift, 1999]. En lo referente a metales, los valores que se presentan en la tabla 2.5 son moderados. La distribución granulométrica del orujillo empleado se muestra en la figura 2.12, siendo el tamaño medio de partícula de 1,7 mm. La densidad de montón es de 675 kg/m<sup>3</sup>.

**Tabla 2.4.** Caracterización química de las cenizas de orujillo expresadas como óxidos

	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	Otros
%p/p	2,3	11,9	7,3	18,2	2,5	0,4	0,1	4,7	36,6	16,0

**Tabla 2.5.** Concentración de metales presentes por kilogramo de orujillo seco

Elemento	mg/kg	Elemento	mg/kg
As	≤160	Co	≤10
Hg	≤100	Ni	≤100
Se	≤100	Cr	646
Mo	≤100	V	60
Zn	182	Cu	182
Pb	≤160	Ba	270
Cd	≤16	Sb	≤200

Por último, se gasificaron lodos de depuradora secos (LDS). Los LDS son un lodo procedente de estaciones depuradoras de aguas residuales, digeridos y sometidos a un proceso de secado térmico que reduce su humedad hasta el 8% en peso.

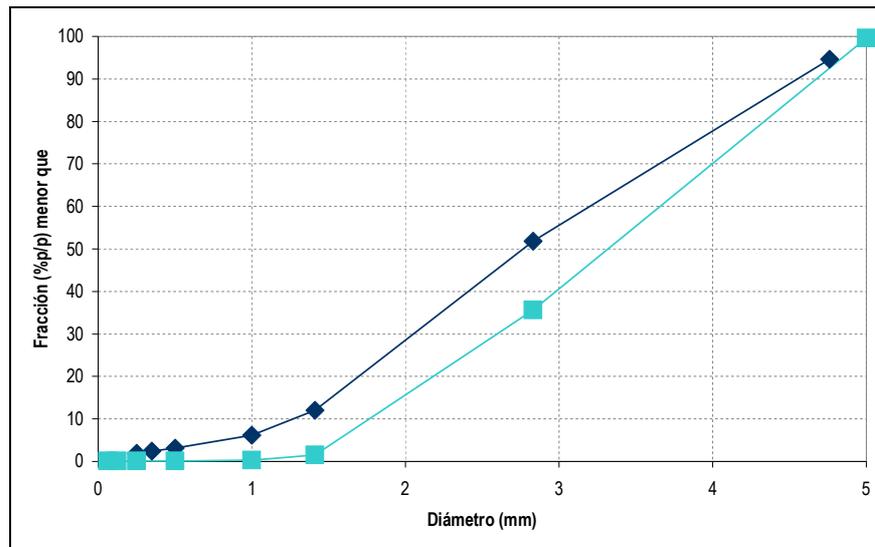


Figura 2.12. Distribución granulométrica acumulada de: orujillo (◆); LDS (■)

En la tabla 2.2 se muestra el análisis elemental e inmediato del combustible, destacando el elevado contenido en cenizas del mismo, así como una fracción importante de azufre, compuesto poco frecuente en otros tipos de biomásas. La tabla 2.6 muestra el contenido en los elementos mayoritarios y metales de los LDS mediante análisis por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. Como es habitual en los LDS, se observa un alto contenido en metales pesados [Reed, 2005], en particular Fe, Zn y Ni. El contenido en Hg está por debajo del límite de detección. La distribución granulométrica de los LDS se muestra en la figura 2.12, obteniéndose un tamaño medio de partícula de 2,8 mm. La densidad de montón fue de 750 kg/m<sup>3</sup>.

Tabla 2.6. Concentración (mg/kg de LDS en base seca) de elementos mayoritarios y metales

Elemento	mg/kg	Elemento	mg/kg	Elemento	mg/kg
Ba	343,1	Fe	38911,1	Mg	8916,7
Zn	1397,6	Cl	46,8	Al	31510,0
Cd	16,4	P	26996,4	Ag	45,2
Co	7,1	Mn	246,1	Bi	≤ 1,0
Ni	1706,9	Sn	40,6	Cu	352,8
Cr	424,0	Hg	≤ 1,5	Ga	11,9
K	7813,8	Se	≤ 2,0	In	≤ 0,5
As	≤ 1,5	Sb	≤ 1,0	Sr	335,7
Mo	303,5	Li	27,2	Tl	≤ 1,5
V	25,3	Na	38323,6	Si	52510,5
Pb	148,2	Ca	4792,9	Zr	40,2

## 2.5. PROCEDIMIENTOS OPERACIONALES

Antes, durante y después de la realización de cada experiencia de gasificación se realizaba un protocolo que garantizara un correcto desarrollo de la prueba y velara por mantener unas condiciones de seguridad adecuadas para el personal operario. Esta rutina es fruto de la experiencia en planta y para llegar a su puesta a punto fueron necesarios un elevado número de ensayos infructuosos. Es necesario destacar que el procedimiento aquí descrito puede presentar distin-

tas modificaciones en función del tipo de combustible a gasificar, así como en función del tipo de agente gasificante empleado. A continuación se describe en detalle un tipo de prueba genérico.

### *2.5.1. Puesta en marcha de la instalación*

Con anterioridad al día de celebración de la prueba, se procede a la carga del material inerte (o mezcla de inerte con aditivo) a utilizar. Esta carga suele realizarse en un lote de unos 8 kg. El mismo día de la prueba el arranque se realiza a primera hora de la mañana, con el fin de tener la planta lista para la operación en régimen a, aproximadamente, mediodía.

El primer paso es la puesta en funcionamiento del SCADA, para poder actuar sobre los distintos motores y monitorizar las variables necesarias. El arranque consiste en alimentar una cantidad adecuada de aire en el reactor, de manera que se permita la fluidificación en régimen burbujeante del inventario introducido. Este aire se precalienta por medio de los dos precalentadores instalados hasta un punto de consigna deseado, que suele ser 400° C. En caso que esté previsto el uso de vapor, el primer calentador lleva el aire hasta una temperatura de unos 200 °C, de manera que al ponerse en contacto el aire con el vapor (el cual se genera en condiciones cercanas a la saturación), no se produzcan condensaciones. Se sitúan los puntos de consigna de los controladores de los tres tramos del horno eléctrico en un valor de unos 700–800 °C. De este modo se pretenden que las condiciones de precalentamiento de la instalación simulen las que pueden existir en una planta industrial que utilice algún combustible de apoyo (como gas natural, propano u otro).

La etapa de calentamiento abarca hasta que la temperatura en el interior del reactor alcanza un valor relativamente constante y hasta que la temperatura de los conductos situados aguas abajo del gasificador sea superior a 330 °C, valor tomado como referencia para asegurar la inexistencia de condensaciones de alquitranes en ningún punto de la instalación. La duración total de esta etapa es de aproximadamente 4-5 horas. En la figura 2.13 se muestra la evolución temporal de las temperaturas en distintos puntos característicos de la instalación.

Durante el periodo de calentamiento se procede a la realización de otras tareas necesarias, como la calibración del analizador de gases on-line, la recarga inicial de las tolvas de sólido con el combustible, la preparación de los equipos para la realización de los muestreos off-line, el precalentamiento de la caldera de vapor, así como la verificación de las medidas de los distintos instrumentos de la instalación. Una vez finalizado este protocolo de calentamiento, la planta se encuentra en condiciones de comenzar la alimentación de combustible.

### *2.5.2. Rutina de operación de la planta*

Al principio, se alimenta un pequeño caudal de sólido con objeto de establecer condiciones de combustión, es decir, el aire aportado al reactor está en exceso con respecto al estequiométrico para quemar completamente la biomasa. Al realizar esta operación la temperatura en el interior del gasificador aumenta rápidamente. Durante un periodo inicial, y con el fin de evitar una

posible sobrealimentación de sólido que dé lugar a problemas de defluidización, se procede a alimentar el sólido por lotes, para asegurar una temperatura adecuada en el reactor, con la certeza de que se está consumiendo todo el sólido aportado. Fruto de este tipo de operación, aparecen unas curvas de carácter oscilatorio en la evolución transitoria de las temperaturas en el interior del reactor, como se observa en la figura 2.14. Cabe destacar cómo al comenzar a alimentar el combustible, las temperaturas registradas por los distintos sensores (TT-1, TT-2 y TT-3) convergen hacia un mismo valor. Una vez transcurrido un tiempo prudencial en este régimen, se pasa a condiciones de gasificación con un caudal de biomasa algo superior, de manera que se alcanzan una temperatura y composición estables en el tiempo.

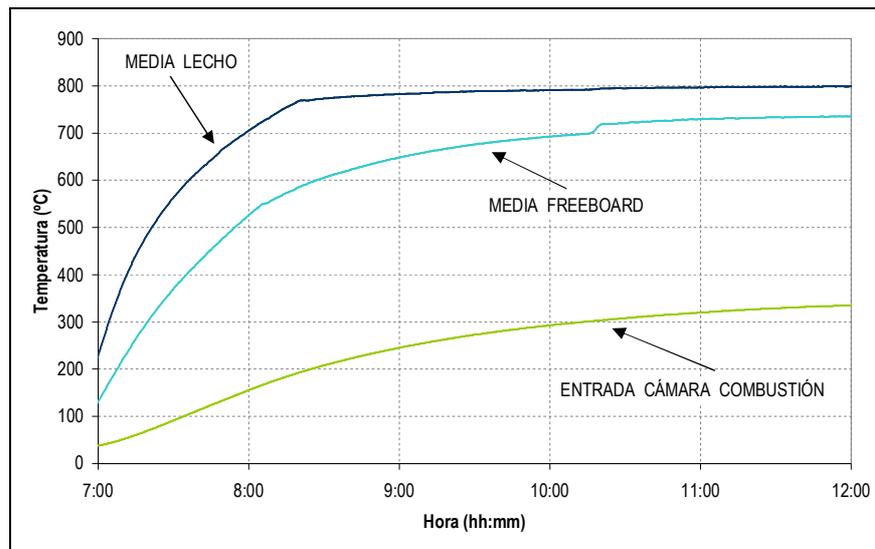


Figura 2.13. Evolución temporal de las temperaturas media del lecho, media del freeboard y en la entrada de la cámara de combustión durante el arranque de la planta utilizando los precalentadores y el horno eléctrico

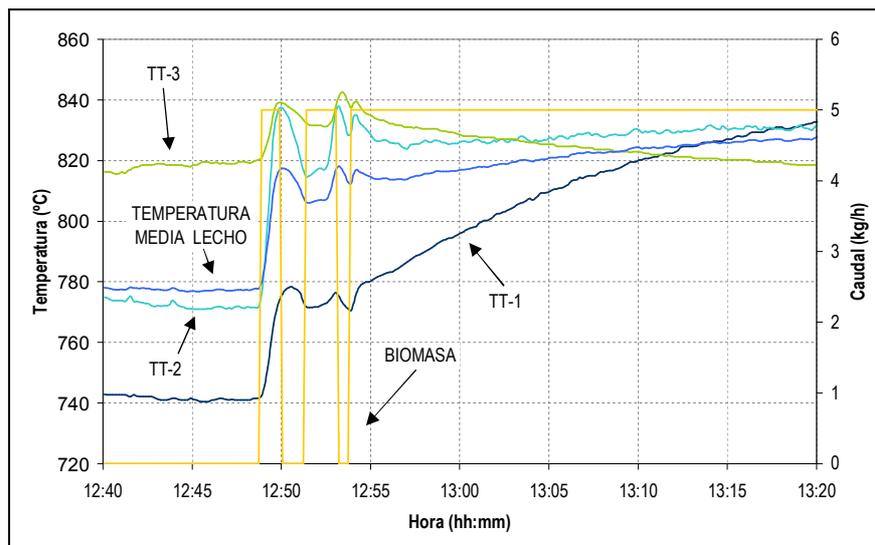
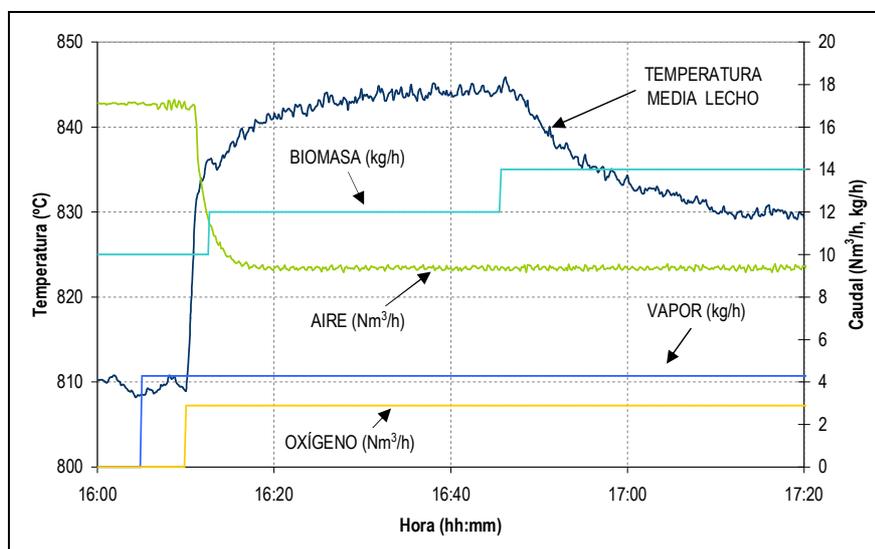


Figura 2.14. Evolución temporal de las temperaturas de distintos sensores y de la media de éstos frente a las variaciones del caudal másico de biomasa durante el arranque de una prueba de gasificación

Para alcanzar el punto de operación deseado, se aumenta el caudal de sólido hasta llegar a la proporción buscada entre el aire alimentado y el combustible aportado. Una vez alcanzado este punto y, en caso que se planee realizar pruebas con vapor, se comienza el aporte de vapor con la caldera, reduciendo, en caso que sea necesario, el caudal de aire para mantener una velocidad adecuada. Si la experiencia a realizar está planificada para el uso de aire enriquecido, una vez estabilizada la operación con vapor, se aporta el caudal necesario de oxígeno necesario para llegar al grado de pureza deseado. Un ejemplo de la mecánica seguida se muestra en la figura 2.15, en la que se representa la evolución de las temperaturas y los caudales de biomasa, aire, vapor y oxígeno. Como puede apreciarse en la figura, al comenzar con el aporte de oxígeno, la temperatura se eleva súbitamente. Para evitar una elevación excesiva, se procede a aumentar el caudal de biomasa, hasta que se alcanza un equilibrio térmico entre el aporte de potencia calorífica por la combustión y el consumo de la misma por las reacciones de gasificación.

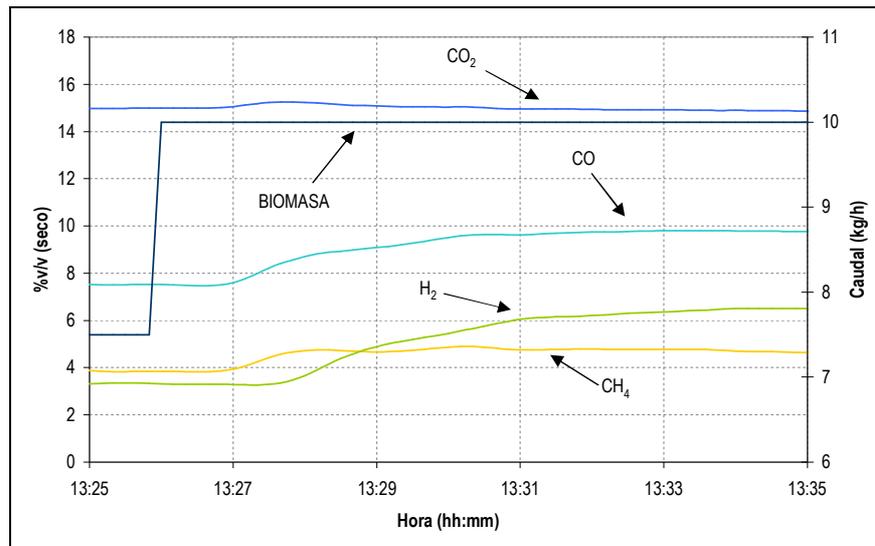


**Figura 2.15.** Evolución temporal de la temperatura media del lecho durante la puesta a régimen en una prueba de aire enriquecido y vapor, representando la variación de los caudales de biomasa, aire, oxígeno y vapor

En la figura 2.16 se muestra la evolución de las composiciones de gas frente a un escalón en la alimentación de biomasa, manteniendo constante la alimentación del agente gasificante. Es posible observar el tiempo muerto transcurrido, entre 1 y 2 minutos, desde que se introduce la variación en el caudal de biomasa hasta que se detecta en el analizador de gases.

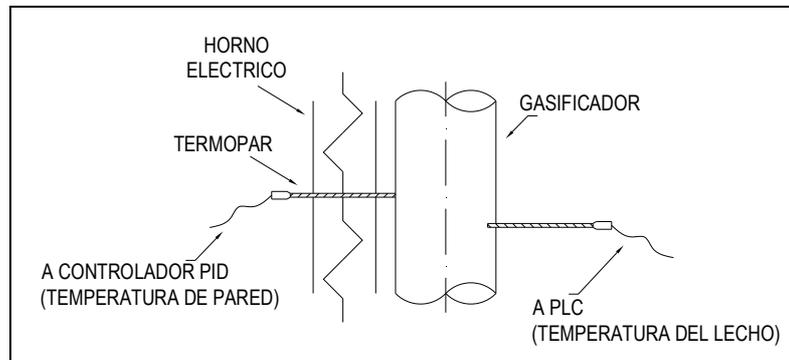
### 2.5.3. Operación de la planta en régimen permanente

Uno de los aspectos significativos de los experimentos presentados en este trabajo, es que se llevaron a cabo en condiciones cercanas a las adiabáticas: el sistema de calentamiento se controló de forma que sólo se suministraba la potencia necesaria para compensar las pérdidas de calor por las paredes del reactor. Para esto, una vez estabilizados los caudales, era necesario proceder a situar la instalación en condiciones adiabáticas simuladas, manteniendo la temperatura del horno eléctrico ligeramente inferior que la temperatura en el interior del gasificador. En la figura 2.17 se muestra un detalle de la configuración adoptada.



**Figura 2.16.** Respuesta transitoria de la composición de gases permanentes ante un escalón en el caudal de sólido si se mantiene constante la alimentación de agente gasificante

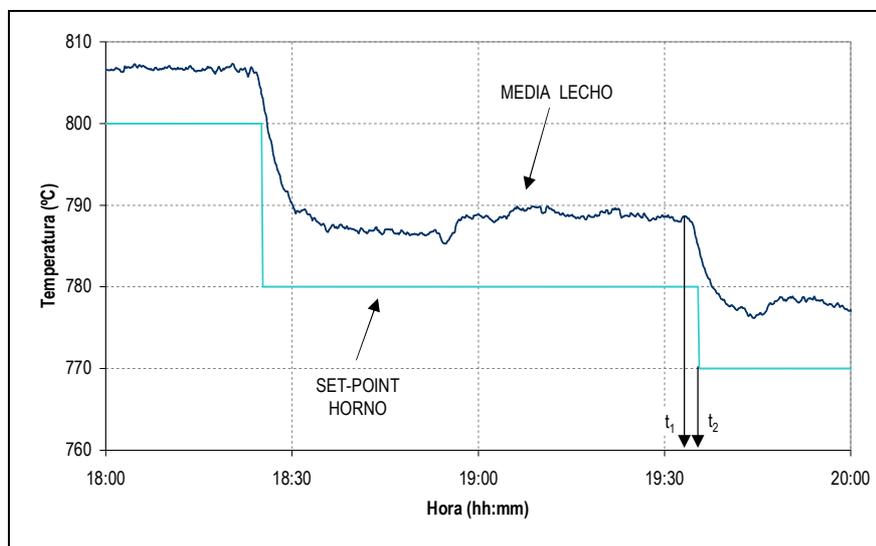
La señal del termopar situado en el interior del lecho está continuamente transmitiendo el valor de la temperatura del proceso al PLC, mientras que la temperatura de la pared del reactor se manda al controlador PID del horno eléctrico, donde este valor se compara con el punto de consigna seleccionado por el operario. La figura 2.18 muestra la evolución de las temperaturas del lecho y de la consigna del controlador a lo largo de una prueba convencional. Pueden apreciarse tres estados de régimen permanente: 806, 788 y 777 °C. La temperatura externa de la pared del reactor no se transmite al PLC y, por tanto, no se encuentra representada en la figura.



**Figura 2.17.** Detalle de la configuración de medidores de temperatura para operación cercana a adiabática

La figura 2.18 ayuda a explicar la estrategia de control adoptada: la línea que muestra la temperatura del lecho cae en el instante  $t_1$  por un aumento voluntario del caudal de biomasa. Cuando el operario aprecia que comienza a disminuir la temperatura, monitorizada on-line, cambia el set-point del controlador PID manualmente de 780 a 770 °C en el instante  $t_2$ . La temperatura del lecho evoluciona en el tiempo, alcanzando un nuevo valor de régimen estacionario a una temperatura de unos 777 °C. La elección del nuevo punto de consigna por parte del operario de la planta está basada en la experiencia adquirida en pruebas anteriores y en cálculos teóricos obtenidos previamente por medio de balances de materia y energía. En este ejemplo concreto la temperatu-

ra de consigna fue ajustada a 770 °C y la temperatura de régimen permanente obtenida fue de 777 °C. Esta diferencia se considera suficientemente buena, cumpliendo el criterio de una diferencia de temperatura máxima entorno a 10 °C.



**Figura 2.18.** Respuesta de la evolución de la temperatura media del lecho ante aumentos del caudal de biomasa y modificación de la consigna del horno para mantener condiciones adiabáticas

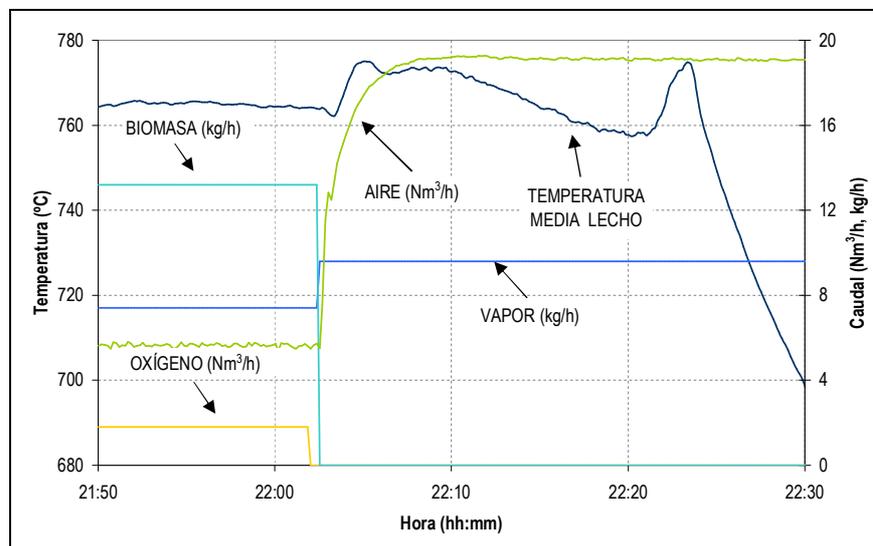
Una vez estabilizada la temperatura y composición durante un periodo suficientemente largo (entre 1 y 2 horas) se procede al muestreo de alquitranes y partículas (según la especificación técnica de muestreo de alquitranes y partículas [CEN/TS, 2006]) y de otros gases permanentes de manera off-line (hidrocarburos de bajo peso molecular mediante el uso de bolsas y contaminantes, HCl, SH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y HCN, mediante el uso de soluciones captadoras adecuadas). También se toman varias muestras de sólidos recogidos en los ciclones, en el rebosadero y en el cenicero. Todas las muestras son conservadas adecuadamente para su posterior análisis.

#### 2.5.4. Parada de la instalación

La parada de la planta se produce atendiendo a dos posibles situaciones: (1) bien por el correcto desarrollo de la experiencia y la finalización de la misma (parada normal), (2) o bien por la aparición de alguna incidencia no resoluble que pudiera afectar a la seguridad de los operarios o de los equipos e instalaciones (parada de emergencia)

La parada normal se realiza deteniendo la alimentación de sólido y desconectando los precalentadores eléctricos y el horno eléctrico. El caudal de aire se mantiene en su nivel nominal, salvo que se esté operando con oxígeno, en cuyo caso se corta la alimentación de este último, aumentando el caudal de aire para mantener una velocidad de gas adecuada. Bajo estas condiciones, el carbonizado acumulado en el lecho durante la operación se quema. El enfriamiento se realiza progresivamente durante un periodo de unas 2-3 horas hasta que es posible una parada completa de la planta a una temperatura adecuada y con una composición de gases equivalente a la del aire atmosférico. La temperatura a la que se lleva a cabo la combustión se puede manipular

por medio del caudal de vapor aportado, evitando temperaturas localmente altas que puedan dar lugar a problemas operacionales o defectos en los tubos del reactor. En la figura 2.19 se muestra un ejemplo de la evolución de caudales y temperaturas durante la parada de la planta en situación normal en la que se representa la casuística comentada.



**Figura 2. 19.** Evolución transitoria de la temperatura y los caudales de las distintas especies en una parada controlada de una experiencia de gasificación usando mezclas de aire enriquecido y vapor

En caso de necesidad de parada de emergencia, la actuación es semejante a la anterior, con la salvedad de que se detiene la soplante y el aporte de vapor y se realiza una purga del reactor con nitrógeno, procediendo a un barrido de los productos de la gasificación.

#### 2.5.5. Parámetros y condiciones operacionales comunes

Los distintos programas experimentales descritos en los capítulos venideros, presentan una serie de características comunes que se describen a continuación. Para asegurar una buena repetitividad de los ensayos presentados, algunas de las pruebas acometidas se realizaron por duplicado, mostrando una buena reproductividad. También, se han realizado, para todas las pruebas, los pertinentes balances de materia, referidos a la masa total, el carbono, el oxígeno y el hidrógeno, así como el balance de energía.

Con respecto a los balances de materia, los errores relativos entre la entrada y la salida del sistema para la masa total y el contenido en carbono han estado, generalmente, por debajo del 5%. En los balances de oxígeno e hidrógeno, debido a la dificultad de medir el contenido en agua del gas de manera fiable, estos valores pueden ser algo superiores. Como medida de chequeo de la calidad de los resultados obtenidos, se aplicó el método desarrollado por Chern y otros [Chern, 1989], para corregir las composiciones de gases en los balances de materia, no observándose diferencias significativas con los valores experimentales. Los resultados obtenidos para el balance de energía han resultado satisfactorios, pudiéndose estimar las pérdidas de calor de la instalación.

En el caso más general de los aquí presentados, teniendo en cuenta que los ensayos se han llevado a cabo simulando la operación adiabática del gasificador, existe un número limitado de variables que se pueden imponer en cada prueba. Dados el combustible, el tipo inerte (con o sin aditivos) e imponiendo la temperatura de entrada de la mezcla de agentes gasificantes en el plenum, existen un total de cuatro variables que se pueden especificar de manera independiente: los caudales de biomasa, de aire, de vapor y de oxígeno.

El precalentamiento que sufre la mezcla antes de alimentarse al reactor está diseñado para simular un hipotético intercambio energético para la recuperación del calor sensible de los gases de salida del gasificador. Como restricción para la temperatura de los gases a la salida del intercambio, se impuso una temperatura mínima de 330 °C, valor por encima del cual no existen riesgos de condensación de alquitranes. Los cálculos realizados conducen a una temperatura máxima de 400 °C en la mezcla alimentada. Es necesario destacar que ésta es una aplicación que no corresponde con la práctica industrial en la actualidad, donde el enfriador de gases en el que se llevaría a cabo el intercambio de calor presenta dificultades en el diseño y otras consideraciones que deben ser tenidas en consideración [Pels, 2004].

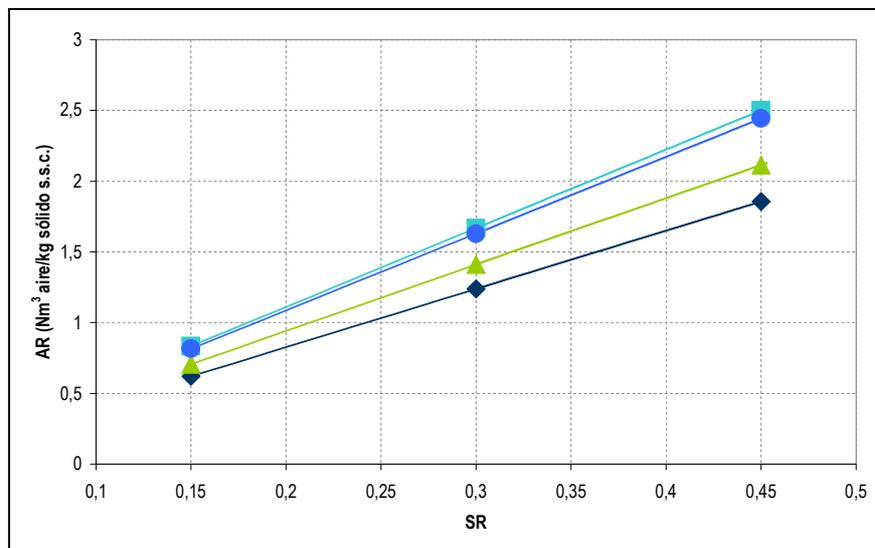
La combinación de los caudales de aire y oxígeno determinan la composición en oxígeno del aire enriquecido utilizado en las pruebas del capítulo 3. A este parámetro, de aquí en adelante, se le denominará como pureza de oxígeno (OP), expresándose en %v/v, siendo una indicación de la dilución con nitrógeno del gas generado en el proceso de gasificación (a mayor OP, menor dilución).

Para un caudal de biomasa dado, pueden definirse dos relaciones para el análisis del proceso: (1) la relación estequiométrica (SR), proporción másica entre el oxígeno total alimentado y el oxígeno necesario para la combustión completa, y (2) la relación vapor a biomasa (SBR), definida como el caudal de vapor alimentado al reactor dividido por el caudal de biomasa, expresado éste en base seca sin ceniza (s.s.c.).

Adicionalmente, el propio caudal de biomasa debe de ser tomado en cuenta como una propia variable. Aún así, para un valor acotado de este parámetro en gasificadores de lecho fluidizado, el sistema puede ser analizado aproximadamente por medio de la OP, la SR y la SBR, esperándose que el valor del caudal de biomasa alimentado tenga una influencia menor. Estos tres son los parámetros que se utilizarán en esta tesis.

Existen otros parámetros comúnmente utilizados en la bibliografía, como son: la relación de equivalencia (ER), que no es más que la relación inversa representada por la SR, y la relación de aire-combustible (AR), la cual expresa el caudal de aire alimentado dividido por el caudal de biomasa (s.s.c). Este último parámetro puede representarse frente a SR para cada una de las biomásas seleccionadas en el presente trabajo, tal y como se muestra en la figura 2.20, donde se aprecia cómo la AR necesaria para llegar a unas condiciones dadas para la SR es mayor para biomásas como las MBM o los LDS. Esta situación va acompañada de una mayor dilución del gas producto con el nitrógeno que acompaña al aire, apreciándose que el gas generado a partir de las

MBM y los LDS va a tener una peor calidad que el gas a partir de orujillo y de madera. Estas consideraciones se podrán en manifiesto en la sección 5.3.4.



**Figura 2.20.** Relación aire-combustible (AR) para alcanzar una relación estequiométrica (SR) concreta para cada uno de los combustibles ensayados: madera (◆); MBM (■); orujillo (▲); LDS (●)

Los tiempos de residencia del gas en el lecho y el freeboard son también datos de operación importantes y, por ello, deben estar claramente especificados. Se han encontrado diferencias significativas con respecto a la forma de presentar los tiempos de residencia en distintos trabajos. Idealmente, el tiempo de residencia en el lecho debe tener en cuenta el gas generado durante la devolatilización de la biomasa así como el obtenido como consecuencia de las reacciones de gasificación del carbonizado. Similamente, el tiempo de residencia en el freeboard debe estar claramente definido para evitar la incertidumbre generada por la significativa caída de temperaturas que las instalaciones de escala laboratorio presentan, típicamente 200-300 °C.

En este trabajo, el tiempo de residencia del gas en el lecho se calculó en base a la cantidad total de agente gasificante alimentado al reactor, a la temperatura media del lecho (los cuatro termopares situados a lo largo del lecho registran prácticamente la misma temperatura). Para el tiempo de residencia del gas en el freeboard, el cálculo se realizó considerando el caudal de gas seco a la salida y la temperatura media del freeboard (la humedad no se tuvo en consideración, puesto que no se midió en todas las experiencias). La temperatura del freeboard se obtuvo como la media de las tres temperaturas medidas, observándose un salto máximo de unos 100 °C entre los valores registrados por TT-5 (inicio freeboard) y TT-7 (fin del freeboard) en la operación en régimen permanente. La razón para este salto probablemente fue que, debido al considerable tamaño del freeboard, no se pudieron compensar totalmente las pérdidas en esta zona. Las velocidades calculadas de esta manera arrojan valores comprendidos entre 0,85 y 1,45 m/s para el lecho y entre 0,30 y 0,58 m/s en el freeboard. Teniendo en cuenta las dimensiones del reactor, los tiempos de residencia para el gas en el lecho y el freeboard varían entre 1,0-1,6 s y 3,7-7,2 s, respectivamente. Se asume que los rangos son, en comparación con los tiempos característicos

de las reacciones que implican al carbonizado, suficientemente estrechos como para no considerar su influencia en los análisis de resultados presentados.

Es conveniente realizar algunos comentarios sobre las condiciones fluidodinámicas de trabajo en el reactor. Bajo las condiciones descritas de velocidades, las fluctuaciones de presión observadas durante la experimentación evidencian un régimen burbujeante en el lecho. Esto ha sido confirmado teóricamente utilizando mapas de fluidización [Kunii, 1991], usando las velocidades de mínima fluidización calculadas en la sección 2.3 y unas velocidades superficiales del gas entre 0,8 y 1,5 m/s. Adicionalmente, con el fin de valorar la inexistencia de fenómenos de segregación en el lecho durante la operación con mezclas de ofita y aditivos, se calculó el módulo de mezclado a partir de la ecuación desarrollada por Nienow y otros [Nienow, 1978]. Para todas las mezclas de inventario utilizadas, este módulo arrojó valores muy cercanos a 1, afirmando que para las condiciones de velocidad superficial desarrolladas, la mezcla entre los distintos sólidos es prácticamente perfecta, no existiendo riesgo de segregación en lo referente al inerte y aditivos utilizados.

# CAPÍTULO 3

## INFLUENCIA DEL AGENTE GASIFICANTE

### 3.1. INTRODUCCIÓN

En la gasificación de biomasa con aire, la composición del gas está afectada por una importante dilución con nitrógeno, conduciendo a un gas producto con un poder calorífico bajo (típicamente entre 4 y 6 MJ/Nm<sup>3</sup>). Para producir un gas con un poder calorífico medio, entre 9 y 13 MJ/Nm<sup>3</sup>, el uso de vapor se ha revelado efectivo. Sin embargo, la gasificación con vapor es un proceso considerablemente más complicado de escalar, debido a que suministro de calor es problemático en el diseño de reactores a gran escala [Boerrigter, 2006].

Se han realizado muchos trabajos experimentales sobre gasificación de biomasa en lecho fluidizado utilizando diferentes agentes gasificantes. Se han llevado a cabo, en distintas instalaciones de escala laboratorio, experimentos usando aire [Narváez, 1996], vapor puro [Wala-wender, 1985], [Herguido, 1992], [Franco, 2003], vapor-oxígeno [Wang, 1992], [Gil, 1999], vapor-aire [Sadaka, 2002], [Lv, 2003], [Lv, 2004], [Kumar, 2009] y vapor-aire enriquecido [Tum, 1998], generando un conocimiento muy útil para la comprensión del proceso. Aunque existen algunos

desacuerdos en el papel del vapor, su efecto bajo diferentes condiciones de operación es bastante conocido: el poder calorífico y el contenido en hidrógeno del gas producto es generalmente mayor que en el caso de la gasificación con aire. Además, bajo condiciones de temperatura elevada o presencia de catalizadores, se ha verificado un aumento del reformado y craqueo de alquitranes e hidrocarburos de bajo peso molecular ( $C_2$  y  $C_3$ ) [Dupont, 2007].

Una característica generalizada de las investigaciones llevadas a cabo en esta área es el uso de reactores de pequeño tamaño, con aporte de calor al reactor por medio de un horno eléctrico y/o con calentamiento de la mezcla alimentada. Por tanto, ningún trabajo ha investigado la gasificación con mezclas aire-vapor variando las condiciones de operación durante una operación del reactor autotérmica. Algunos estudios han involucrado a la gasificación con aire autotérmica [Kurkela, 1992], [Gómez-Barea, 2005], [Ocampo, 2003] pero, el pequeño tamaño de las unidades utilizadas, hace imposible operar los ensayos adiabáticamente. Como ejemplo, Ocampo y otros [Ocampo, 2003] mostraron que la conversión de carbono y el poder calorífico del gas aumentaron cerca del 20% cuando la relación entre los caudales de vapor y carbón pasó de 0,58 a 0,71 kg/kg, en un gasificador de carbón de lecho fluidizado operado de manera autotérmica. No obstante, se estimó aproximadamente un 20% de pérdidas de la energía total aportada en la entrada debido al pequeño tamaño de la instalación y la calidad del aislamiento térmico.

Aunque varios autores han señalado la importancia de conducir los experimentos a escala piloto de manera que se asemejen a la operación a gran escala [Van Paasen, 2004], [Corella, 2005], la mayoría de los estudios se han llevado a cabo de manera alotérmica: la temperatura y los caudales de biomasa, vapor, aire y/u oxígeno se han modificado de manera independiente. En general, la adición de calor al reactor mediante calentadores eléctricos no es viable ni técnica ni económicamente para una posible aplicación a escala industrial. Por tanto, la mayoría de los resultados existentes sobre gasificación con mezclas de aire-vapor podrían ser, en el mejor de los casos, útiles para la optimización de las condiciones de operación en gasificadores indirectos y gasificadores alimentados con mezclas oxígeno-vapor. Por el contrario, para gasificación autotérmica a escala industrial, las a priori mejores condiciones de operación obtenidas a escala de laboratorio no son alcanzables tras el escalado de la unidad, debido a que las variables son interdependientes. Además, no existe información en la bibliografía sobre las mejoras acaecidas sobre el uso del vapor de baja calidad (baja presión, en condiciones cercanas a la saturación) en un gasificador de lecho fluidizado alimentado con aire.

Cuando la operación se lleva a cabo autotérmicamente, la adición de vapor de baja calidad conlleva un decremento de la temperatura de gasificación. Esta opción, sin embargo, puede ser potencialmente interesante porque la presencia de una pequeña cantidad de vapor puede alterar de manera significativa la composición del gas generado, debido a que se favorecen las reacciones de reformado y gasificación [Ocampo, 2003]. Obviamente, el nivel térmico en el gasificador debe mantenerse razonablemente alto para promover las reacciones anteriormente mencionadas.

En este capítulo se pretende estudiar el efecto de la adición de vapor en un gasificador de biomasa alimentado con aire cuando se presentan condiciones de operación cercanas a las adiabáticas, simulando las condiciones reales que se obtendrían en un gasificador de escala industrial, es decir, con bajas pérdidas de energía por las paredes. El principal objetivo de estos ensayos es estudiar el efecto de la SR y la SBR en la calidad y composición del gas generado. Como biomasa se utilizan pellets de madera y el material del lecho es ofita.

Posteriormente, para la optimización del proceso de gasificación con aire y vapor, con el fin de obtener un nivel térmico más elevado en el reactor, se estudia el uso de oxígeno como medio para enriquecer el aire y, de este modo, disminuir la dilución con nitrógeno. En este trabajo, se ha admitido una composición máxima de oxígeno en el aire enriquecido del 40% (v/v). Este valor sería la concentración máxima de oxígeno que podría producirse en equipos de separación de aire basados en tecnologías de membranas que existen actualmente a nivel comercial. La generación de oxígeno por esta vía podría mantener los costes de inversión y operacionales relativamente bajos en comparación con las tecnologías convencionales de generación, basadas en la destilación de aire o en equipos de absorción. Consecuentemente, el tamaño de las plantas diseñadas con esta tecnología no podría ser excesivamente grande, adecuándose a plantas de producción de electricidad de mediana escala (<5–10 MW<sub>e</sub>), suponiendo una limpieza adecuada de partículas y de alquitranes.

La evaluación de la mejora en la calidad del gas se realiza incluyendo una variable adicional, la pureza de oxígeno (OP), a la casuística estudiada para mezclas de aire-vapor.

Con la experimentación realizada en este capítulo, se pretende conseguir datos relevantes que puedan ser utilizados para la evaluación económica y el escalado de estas medidas a un gasificador de lecho fluidizado burbujeante industrial, es decir, grandes unidades independientes de gasificación directa sin aporte externo de calor y con bajas pérdidas por las paredes.

## 3.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

El programa experimental está compuesto por pruebas con aire, mezclas aire-vapor y mezclas aire enriquecido-vapor, variando el enriquecimiento en oxígeno en estas últimas. Las pruebas con aire se realizaron como referencia para ver el efecto de la adición de vapor. El estudio con diversos niveles de enriquecimiento está concebido para evaluar el efecto de la reducción de la dilución con el nitrógeno contenido en el aire. En la tabla 3.1 se resumen los datos principales de los ensayos realizados.

Las pruebas de gasificación con aire se llevaron a cabo de manera que la SR se varió entre 0,19 y 0,35. Éstos son valores típicos operacionales para plantas de gran tamaño trabajando con un combustible limpio (como es la madera) en condiciones adiabáticas y autotérmicas [Kurke-

la, 1992]. Para llegar a estos valores, el caudal de aire se mantuvo constante en 17 Nm<sup>3</sup>/h y el caudal de biomasa se varió entre 11,5 y 20,5 kg/h. En total se realizaron tres pruebas en estas condiciones. En las pruebas de gasificación con aire-vapor, la SR se conservó en valores cercanos a los estudiados con aire, mientras que la SBR se modificó entre 0,18 y 0,45. Estas relaciones se alcanzaron variando el caudal de vapor entre 2,5 y 6 kg/h mientras que el caudal de sólido se movió entre 12,2 y 19,1 kg/h. En total se realizaron seis ensayos con mezclas aire-vapor.

**Tabla 3.1.** Resumen de las condiciones de operación en pruebas con distintos agentes fluidizantes

Parámetro	Valor
<i>Material del lecho</i>	Ofita
<i>Combustible</i>	Pellets de madera
<i>Agente gasificante</i>	Aire, aire + vapor, aire enriquecido + vapor
<i>Temperatura de entrada del agente gasificante</i>	400 °C

Con las nueve pruebas realizadas entre aire y aire-vapor, se construyó una matriz con tres niveles de SR (0,19-0,23; 0,27; 0,33-0,35) y tres niveles de la SBR para cada valor de la SR. La tabla 3.2 recoge un resumen de los experimentos y de los resultados principales. La matriz está diseñada para permitir, aproximadamente, un estudio a bajos, medios y altos niveles de SR y SBR, mientras se mantiene la temperatura del lecho suficientemente alta (727–812 °C).

El programa experimental para las pruebas usando aire enriquecido-vapor está compuesto por ensayos en los que se utilizó aire, vapor y oxígeno en distintas proporciones, de manera que la SR, la SBR y la OP se variaron entre 0,24 y 0,38, entre 0 y 0,63 y entre 21 y 40%, respectivamente, diseñándose las combinaciones recogidas en la tabla 3.3 para cada OP. La matriz generada se diseñó para valorar la operación a nivel bajo y alto de la SR y la SBR, mientras se modificaba el valor de la OP para mantener la temperatura suficientemente alta.

Para establecer estas relaciones, los caudales se variaron entre los siguientes rangos: el de biomasa entre 10 y 21,6 kg/h, el de aire entre 5,6 y 17 Nm<sup>3</sup>/h, el de vapor entre 0 y 7,4 kg/h y el de oxígeno entre 0 y 3,7 Nm<sup>3</sup>/h. Se construyó una matriz experimental con cuatro valores para la OP (21, 30, 35 y 40) y dos niveles para la SR y la SBR, representando valores bajos y altos: 0,24-0,27 (baja SR) y 0,33-0,38 (alta SR) para la SR y 0,22-0,36 (baja SBR) y 0,43-0,63 (alta SBR) para la SBR. En total la matriz experimental consta de 16 experimentos independientes. Los resultados principales de los mismos se muestran en la tabla 3.4. Como base para la comparativa, se utilizaron las pruebas con aire-vapor anteriormente comentadas, es decir, éstas son las pruebas que se asignaron para el valor de la OP del 21% (aire ambiente). El resto de pruebas consistió en ensayos en los que la OP se fijó en 30, 35 y 40%.

La tabla 3.4 incluye un total de 20 ensayos debido a que se llevaron a cabo cuatro pruebas adicionales para estudiar el efecto del vapor con mayor profundidad. Estos ensayos adicionales se realizaron con un valor fijo de SR≈0,35 y dos valores de OP (21% en el test A3 y 40% en los ensayos E9, E11 y E12).

**Tabla 3.2.** Resultados de los ensayos con aire y aire-vapor

PRUEBA	A1	V1	V2	A2	V3	V4	A3	V5	V6
<b>Condiciones operacionales</b>									
Caudal biomasa (kg/h)	20,5	17,5	19,1	15,0	15,0	15,0	11,5	12,2	12,2
Caudal aire (Nm <sup>3</sup> /h)	17,0	17,0	15,5	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Caudal vapor (kg/h)	0	3,0	5,0	0	3,2	6,0	0	2,5	5,1
Temperatura media lecho (°C)	780	752	727	805	786	755	812	804	789
Set-point horno (°C)	770	740	720	800	780	750	800	790	780
Temp. media freeboard (°C)	687	675	660	718	708	709	716	721	709
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,4	1,1	1,1	1,3	1,1	1,0	1,3	1,1	1,0
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	4,8	4,7	4,3	4,9	4,1	4,0	4,5	3,8	3,7
<b>Variables principales para análisis</b>									
SR	0,19	0,23	0,19	0,27	0,27	0,27	0,35	0,33	0,33
SBR	0	0,18	0,28	0	0,23	0,43	0	0,22	0,45
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>									
CO (%v/v, seco)	18,2	13,8	11,5	17,6	15,0	11,9	15,8	15,4	13,8
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	13,2	14,6	16,2	12,6	14,0	16,2	8,7	11,9	13,3
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	14,2	16,9	18,6	14,9	16,2	18,6	15,1	15,9	17,0
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	6,0	5,2	5,9	5,2	4,7	5,3	5,1	4,8	4,6
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> )	25,8	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	23,8	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	17,6	16,7	15,4
Producción CH <sub>4</sub> (g/kg s.s.c.)	50	53	61	57	62	71	79	82	82
Producción alquitrán (g/kg s.s.c.)	30	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	37	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	38	40	38
Caudal gas (Nm <sup>3</sup> seco/h)	22,3	23,2	26,1	21,4	25,9	26,5	23,3	27,3	28,4
<b>Variables de proceso</b>									
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0	1,2	1,2
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	5,9	5,2	5,3	5,4	5,1	5,1	4,8	4,9	4,8
Eficiencia gasificación (%)	37	40	42	45	51	53	56	65	66
Conversión carbono (%)	87	89	89	88	90	91	89	90	92
Conversión carbonizado (%)	65	70	70	65	73	75	71	74	79

<sup>a</sup> Medido a la temperatura media del lecho y basado en el caudal de agente gasificante a la entrada

<sup>b</sup> Medido a la temperatura media del freeboard y basado en el caudal de gas generado seco a la salida

<sup>c</sup> n.d.: dato no disponible

**Tabla 3.3.** Valores experimentales de la SR y la SBR usadas para establecer los niveles de los ensayos en cada nivel de OP en pruebas con aire enriquecido

Combinación	SR		SBR	
	Alto	Bajo	Alto	Bajo
1	0,33 – 0,38	–	–	0,22 – 0,36
2	0,33 – 0,38	–	0,45 – 0,60	–
3	–	0,25 – 0,27	–	0,23 – 0,31
4	–	0,24 – 0,27	0,43 – 0,63	–

**Tabla 3.4.** Resultados de los ensayos con aire enriquecido-vapor, incluyendo los valores necesarios de la tabla 3.2

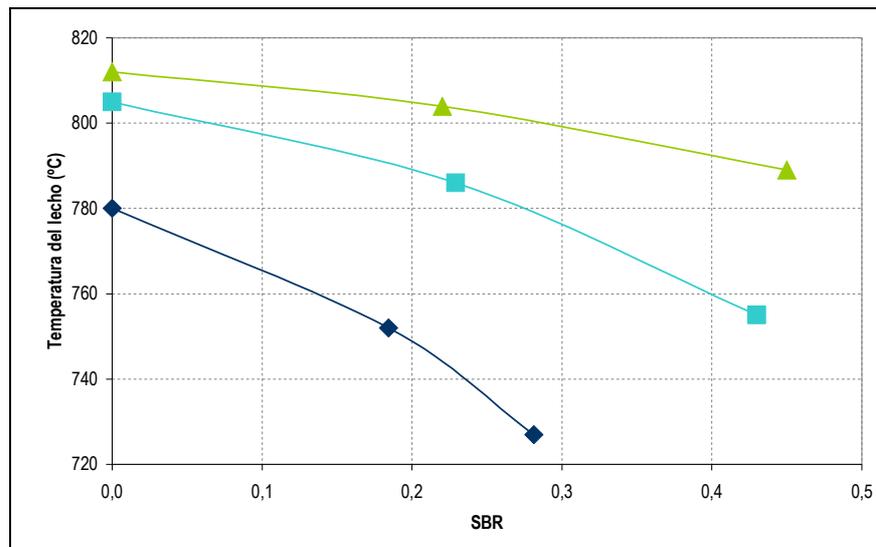
PRUEBA	A3	V5	V6	V3	V4	Condiciones operacionales															
						E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	
Caudal biomasa (kg/h)	11,5	12,2	12,2	15,0	15,0	12,4	10,0	16,2	12,0	14,0	11,8	16,8	12,6	21,6	16,2	14,8	13,2	12,0	18,8	14,0	
Caudal aire (Nm <sup>3</sup> /h)	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	11,9	9,1	10,6	7,7	11,6	8,3	9,5	7,0	11,5	9,3	8,9	7,3	6,8	8,1	5,6	
Caudal oxígeno(Nm <sup>3</sup> /h)	0	0	0	0	0	1,5	1,2	1,4	1,0	2,3	1,8	2,0	1,5	3,7	2,9	2,8	2,3	2,1	2,6	1,8	
Caudal vapor (kg/h)	0	2,5	5,1	3,2	6,0	3,7	5,6	4,7	6,5	4,3	6,2	4,9	7,4	2,1	4,4	4,9	6,6	6,4	5,3	7,3	
Temp. media lecho (°C)	812	804	789	786	755	808	790	781	765	820	795	800	757	840	829	830	813	806	803	766	
Set-point horno (°C)	800	800	780	780	750	800	780	770	750	810	780	790	750	825	815	815	800	800	790	760	
Temp. media freeboard (°C)	716	721	709	708	709	715	715	716	695	715	725	725	720	724	708	724	725	727	725	722	
Tempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,3	1,1	1,0	1,1	1,0	1,2	1,3	1,3	1,4	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4	
Tempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	4,3	4,0	4,0	3,9	3,7	4,7	6,1	4,5	6,0	4,2	5,7	4,5	5,8	3,4	4,4	4,7	5,5	5,8	4,4	6,0	
<b>Variables principales para análisis</b>																					
OP (%)	21	21	21	21	21	30	30	30	30	35	35	35	35	40	40	40	40	40	40	40	40
SR	0,35	0,33	0,33	0,27	0,27	0,36	0,35	0,25	0,24	0,38	0,34	0,27	0,26	0,32	0,33	0,35	0,32	0,33	0,26	0,24	0,24
SBR	0	0,22	0,45	0,23	0,43	0,32	0,60	0,31	0,58	0,33	0,56	0,31	0,63	0,1	0,29	0,36	0,54	0,57	0,30	0,56	0,56
Combinación (tabla 3.3)	-	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	-	1	-	-	2	3	4	4
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>																					
CO (%/V, seco)	15,8	15,4	13,8	15,0	11,9	18,9	15,7	20,8	15,3	20,0	17,5	23,9	19,3	27,4	25,1	23,9	20,2	19,3	28,5	23,5	23,5
H <sub>2</sub> (%/V, seco)	8,7	11,9	13,3	14,0	16,2	16,4	18,3	20,0	22,3	17,5	21,8	22,4	25,1	18,3	23,1	22,3	24,5	25,7	25,7	27,5	27,5
CO <sub>2</sub> (%/V, seco)	15,1	15,9	17,0	16,2	18,6	17,6	18,8	15,8	20,3	16,8	18,0	12,6	16,2	16,2	13,7	14,6	16,7	17,0	9,2	14,6	14,6
CH <sub>4</sub> (%/V, seco)	5,1	4,8	4,6	4,7	5,3	5,5	5,7	6,7	7,1	5,6	5,1	7,3	7,4	7,3	6,5	6,7	6,9	6,7	8,1	7,7	7,7
Producción CO (g/kg s.s.c.)	453	443	403	366	303	456	363	405	306	475	366	438	369	520	499	484	387	385	476	391	391
Producción H <sub>2</sub> (g/kg s.s.c.)	18	25	28	24	29	28	30	28	32	30	33	29	34	25	33	32	34	37	31	33	33
Caudal gas <sup>c</sup> (Nm <sup>3</sup> seco/h)	24,6	26,1	26,5	27,2	28,4	22,3	17,2	23,5	17,9	24,8	18,4	22,9	17,9	30,5	24,0	22,3	18,8	17,8	23,4	17,3	17,3
<b>Variables de proceso</b>																					
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	4,8	5,0	4,8	5,1	5,2	6,1	6,0	7,2	6,9	6,4	6,8	8,1	7,8	8,1	8,0	7,8	7,7	7,6	9,3	8,7	8,7
Eficiencia gasificación (%)	59	62	61	54	57	64	60	61	60	66	61	64	65	67	69	69	64	66	68	68	63
Comersión carbono (%)	93	90	92	90	91	94	95	96	96	95	95	96	96	96	97	96	96	97	96	97	97

<sup>a</sup> Calculado a la temperatura media del lecho y basado en el caudal total de agente gasificante. <sup>b</sup> Calculado a la temperatura media del freeboard y basado en el caudal gas producido. <sup>c</sup> Determinado por balance de masa

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1. Pruebas con aire-vapor

El efecto de la SBR y la SR sobre la temperatura de gasificación se muestra en la figura 3.1, apreciándose como la temperatura en el lecho decrece al aumentar la SBR para los tres niveles de SR estudiados. El efecto de la disminución es menos importante cuando la SR se mantiene en un nivel alto, es decir, cuando el caudal de biomasa alimentado es el más bajo.



**Figura 3.1.** Temperatura media del lecho como función de la SBR para diferentes niveles de la SR: baja (◆), media (■), alta (▲)

La justificación de la disminución de la temperatura con el aporte de vapor es doble. Por un lado, el vapor tiene una capacidad calorífica alta, de modo que la temperatura disminuye para equilibrar el balance de energía. Por otro lado, la presencia de mayor cantidad de vapor en el reactor puede favorecer a las reacciones de reformado/craqueo/gasificación, las cuales son endotérmicas. Existen diferencias al comparar este comportamiento con otros trabajos, que pueden justificarse por los distintos modos de operación: en los experimentos de Turn y otros [Turn, 1998] y Sadaka y otros [Sadaka, 2002], para modificar la SBR, el caudal de vapor se mantuvo constante, mientras se varió la biomasa, mientras que en el trabajo de Lv y otros [Lv, 2003] y de Kumar y otros [Kumar, 2009], los caudales de biomasa y aire se conservaron constantes, pero se cambió el calor suministrado de un ensayo a otro. En este trabajo, el caudal de aire se mantuvo constante, mientras que los caudales de biomasa y vapor se modificaron (tabla 3.2).

El efecto de la SBR en la composición del gas generado se presenta en la figura 3.2. El análisis de las pendientes sugiere que la disminución de CO (figura 3.2-a), al aumentar la SBR, es más importante para valores bajos de la SR, es decir, para temperaturas menores. Este efecto de

la SR también se aprecia para el CO<sub>2</sub> (figura 3.2-c), sólo que con un comportamiento contrario para la SBR.

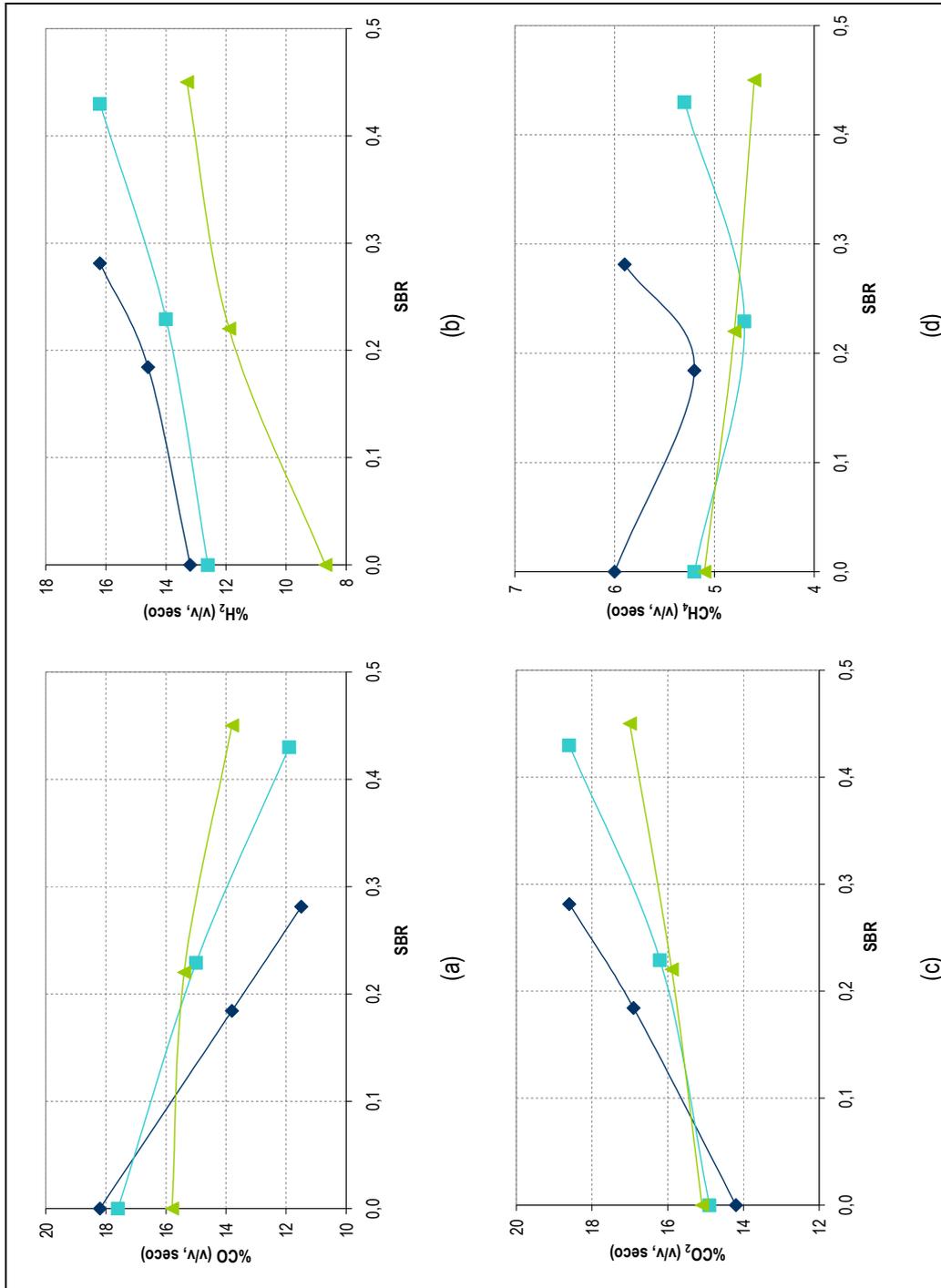
Los resultados mostrados en la figura 3.2 guardan similitud con los obtenidos por Lv y otros [Lv, 2003], pero el efecto de la variación de la SBR es mucho menor. Por el contrario, los resultados obtenidos en estas pruebas no coinciden con los alcanzados por Sadaka y otros [Sadaka, 2002], quienes obtuvieron que los valores de CO se ven afectados por la velocidad superficial del gas y que el contenido de CO<sub>2</sub> del gas disminuía a medida que se aumentaba la SBR.

Un análisis del eje de ordenadas (SBR=0, es decir, pruebas con aire) en las gráficas de la figura 3.2 permite deducir que el contenido de CO<sub>2</sub> prácticamente permanece constante para los tres niveles de la SR ensayados, mientras que el CO y el H<sub>2</sub> decrecen significativamente cuando la SR aumenta. Este decremento es especialmente relevante en el caso del H<sub>2</sub> para el máximo valor de la SR. Finalmente, la adición de vapor aumenta de manera significativa la relación entre H<sub>2</sub> y CO, como se aprecia claramente en la figura 3.3.

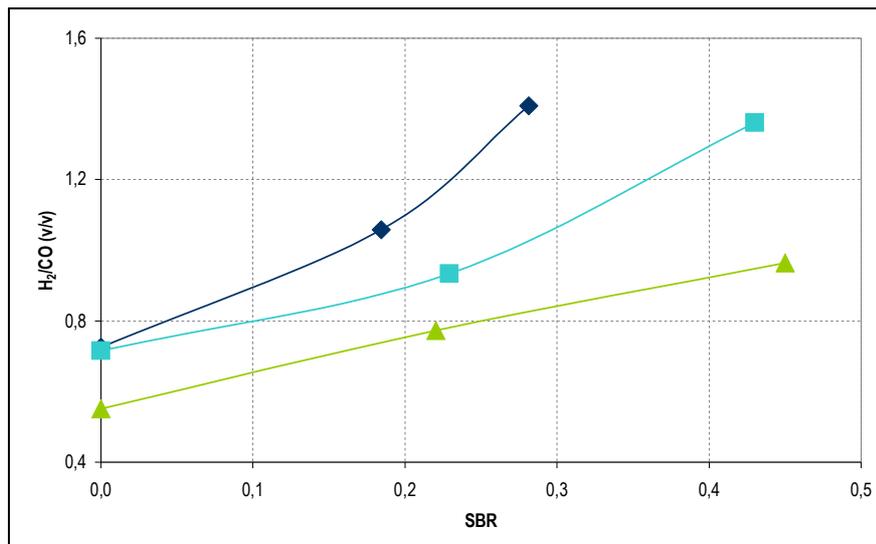
En resumen, los resultados de las figuras 3.2 y 3.3 sugieren un aumento de la reacción de desplazamiento del gas de agua ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) con la concentración de vapor en el lecho. Esto parece cumplirse a pesar de la disminución de la temperatura del lecho asociada a la inyección de vapor. Un método adecuado para verificar este resultado hubiera sido el cálculo de la conversión de vapor en el lecho. Desafortunadamente, por problemas de atascos en la sonda durante la toma de muestras, no se pudo conocer el contenido en humedad del gas producto para esta serie de ensayos.

La figura 3.4-a muestra la concentración de alquitranes en el gas de gasificación como una función de la temperatura para los cinco ensayos (tabla 3.2) en los que se realizaron muestreos: los tres tests con aire (A1, A2 y A3) y los dos experimentos con aire-vapor llevados a cabo a alto nivel de la SR (V5 y V6). La tendencia fue como cabría esperar en los ensayos con aire: a mayor temperatura del reactor, menor concentración de alquitranes en el producto.

En las pruebas en las que se utilizó vapor, es decir, SBR≠0 (representados por los puntos cuadrados en la figura 3.4-a) se muestra, además, una ligera reducción del contenido en alquitranes cuando la SBR aumenta. Debido a que la temperatura en el ensayo realizado a alta SBR (0,45) era menor que la temperatura de la prueba conducida a SBR=0,22, la figura sugiere que también la concentración de vapor afecta al contenido en alquitranes en el gas. Claramente, para los dos ensayos con mezclas aire-vapor presentados en la figura 3.4-a, los efectos contrarios sobre la conversión de alquitranes causados por la temperatura y la concentración de vapor parece que, aproximadamente, se contrabalancean, arrojando un contenido similar de alquitranes de un test a otro (16,7 frente a 15,4 g/Nm<sup>3</sup>).



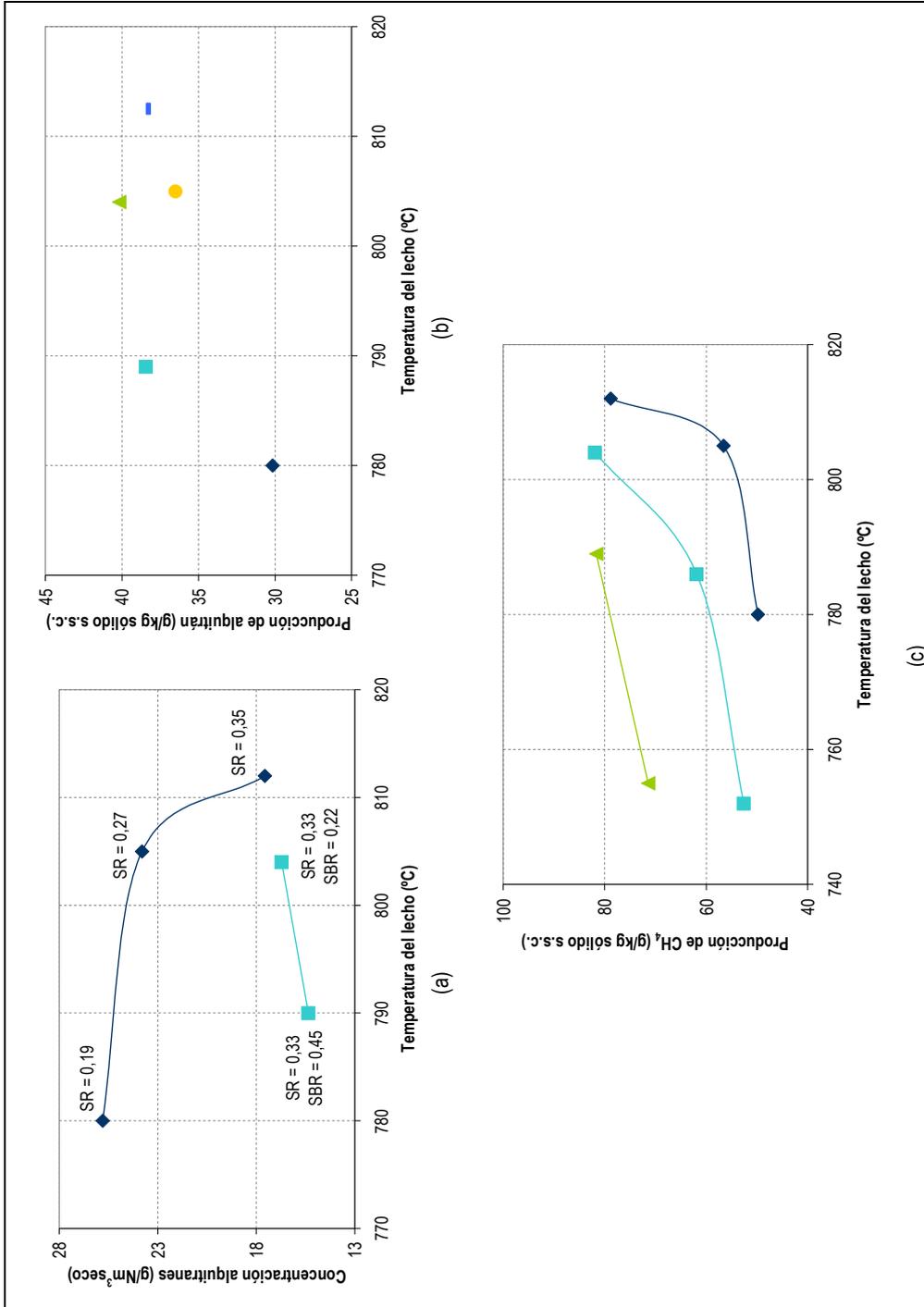
**Figura 3.2.** Composición del gas como función de la SBR para distintos valores de la SR: SR baja (♦), media (■), alta (▲). (a) Monóxido de carbono, (b) hidrógeno, (c) dióxido de carbono y (d) metano



**Figura 3.3.** Relación H<sub>2</sub>/CO como función de la SBR para diferentes niveles de la SR: baja (◆), media (■), alta (▲)

Otro hecho que merece la pena destacar de la figura 3.4-a es que en las tres pruebas en las que se utilizó aire se impusieron caudales de biomasa bastante distintos: 20,5, 15 y 11,5 kg/h. En principio, si el aporte de biomasa se varía en un intervalo muy amplio, éste puede afectar a los resultados. Para explorar esta posibilidad, se calculó el contenido de alquitrán por kilogramo de biomasa alimentada, es decir, la producción de alquitranes expresada como gramos de alquitrán por kilogramo de biomasa seca y sin ceniza. El resultado se muestra en la figura 3.4-b como una función de la temperatura, donde se aprecia que, excepto para el ensayo realizado con el mayor caudal de biomasa, las producciones son similares (aproximadamente 38 g/kg s.s.c.). Desafortunadamente, no hay suficientes medidas de alquitranes para una cuantificación más profunda de este comportamiento, pero parece que si el caudal de biomasa aumenta de manera importante, la producción de alquitranes se ve afectada incluso en pruebas con valores similares de SR y SBR.

La figura 3.4-c muestra el efecto de la SBR sobre la producción de metano, donde los resultados son inesperados, debido a que la presencia de vapor, usualmente, viene acompañada de un mayor reformado de metano y aquí se observa el comportamiento contrario. Una justificación de este comportamiento sería que el uso de vapor favorece la producción de metano durante la devolatilización, pero su efecto en las reacciones de reformado con vapor es limitado. En cualquier caso, la figura 3.4-c confirma que los valores de producción de metano obtenidos son similares a los de otros investigadores [Jand, 2006] para unas condiciones de operación y de combustible parecidas.



**Figura 3.4.** Efecto de la temperatura sobre el contenido de alquitranes y metano en el gas producto: (a) Concentración de alquitrán en las pruebas con aire (♦) y con aire-vapor (■) para los valores de SR y SBR indicados. (b) Producción de alquitrán para diferentes condiciones de operación [M<sub>biomasa</sub>-SR-SBR]: ♦ 20,5-0,19-0; ■ 12,2-0,33-0,45; ▲ 12,2-0,33-0,22; ● 15-0,35-0; ■ 11,5-0,35-0. (c) Producción de metano para diferentes valores de la SBR: SR = 0 (♦); SBR = 0,18 - 0,23 (■); SBR = 0,43 - 0,45 (▲)

La producción de gas (GY) se define como la relación entre el caudal volumétrico de gas producto (seco y sin nitrógeno) y el caudal de sólido (s.s.c.). En la figura 3.5 se muestra que la GY aumenta al aumentar la SBR para todos los valores de la SR analizados, estando este resultado en concordancia con otros trabajos revisados [Walawender, 1985], [Gil, 1999], [Franco, 2003]. Hay que destacar que, en consideración con la alimentación,  $L_v$  y otros [Lv, 2003] y Rapagna y otros [Rapagna, 2000], encontraron que el efecto del tamaño de partícula y del tipo de biomasa afecta de manera importante a la GY, sobre todo a temperaturas bajas (750 °C), donde la composición y la producción del gas están fuertemente condicionadas por la devolatilización de la biomasa.

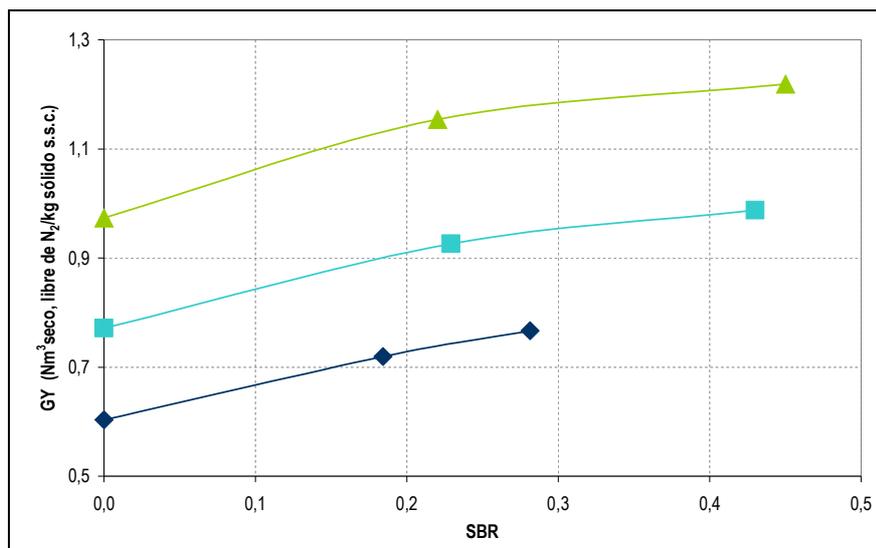
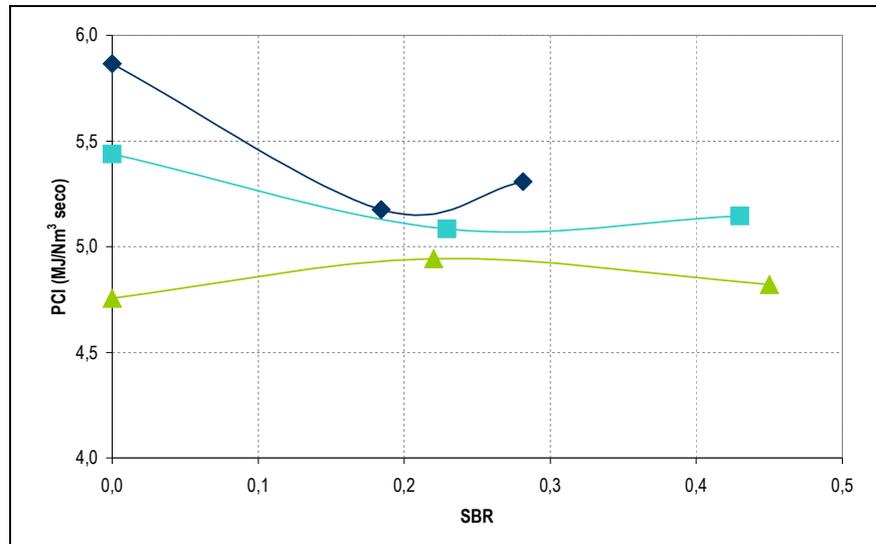


Figura 3.5. Producción de gas como función de SBR para diferentes niveles de la SR: baja (◆), media (■), alta (▲)

La figura 3.6 muestra el poder calorífico inferior (PCI) del gas generado, definido como el calor de combustión (a 25 °C) de 1  $\text{Nm}^3$  de gas seco, como una función de la SBR. Puede observarse que aumentar la SBR disminuye el PCI del gas para los niveles bajo y medio de la SR, mientras para el nivel alto permanece prácticamente constante.

En el cálculo del PCI (para todas las pruebas de este capítulo) sólo se tuvo en cuenta el contenido energético del  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Otras especies combustibles como los  $\text{C}_2$  y otros hidrocarburos ligeros, así como los alquitranes, no se consideraron al no poder cuantificarse. Por tanto, el valor real del poder calorífico del gas generado es mayor del que se presenta en la figura 3.6, como se observará en el capítulo 4. Además, el PCI presentado en la figura para el gas seco incluye el efecto de la dilución con nitrógeno, debido a que el gas generado a partir de este proceso (operación autotérmica usando aire como fuente de oxígeno) está concebido para ser quemado en aplicaciones térmicas o, si el gas fuera limpiado adecuadamente, para la producción de electricidad. Es por ello que el PCI del gas debe referirse al gas en bruto, incluyendo el  $\text{N}_2$ . Ésta no es la práctica habitual para gasificación con aire y vapor que puede encontrarse en la bibliografía, donde el PCI se expresa en base libre de nitrógeno puesto que, en estos casos, el proceso está enfocado para generar un gas de poder calorífico medio o para la producción de un gas rico en hidrógeno. Esto explica las diferencias entre los valores obtenidos para el PCI en este trabajo, desde

4,7 a 6 MJ/Nm<sup>3</sup>, en comparación con otros estudios de gasificación con aire-vapor, en los que dicho valor alcanza hasta los 12 MJ/Nm<sup>3</sup>.



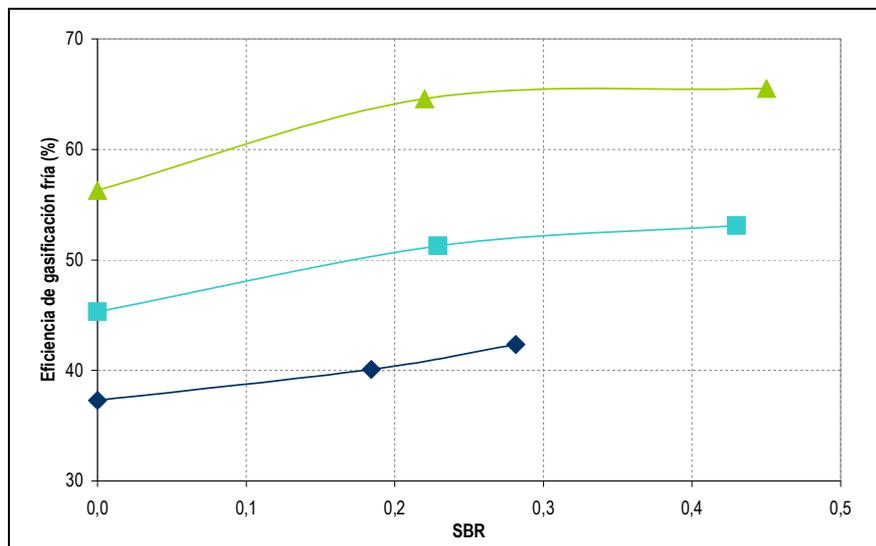
**Figura 3.6.** Poder calorífico inferior del gas generado como función de la SBR para diferentes niveles de SR: baja (♦), media (■), alta (▲)

La eficiencia de gasificación se define como la relación entre el calor de combustión del gas producto, calculada a través del PCI definido anteriormente, y el calor de combustión del sólido. La eficiencia de gasificación fría asume que la temperatura de salida de los gases es de 25 °C, con lo cual el calor sensible de los mismos no se incluye. La figura 3.7 muestra el efecto de la adición de vapor sobre la eficiencia de gasificación fría para los tres niveles de la SR objeto de estudio, observándose cómo la inyección de vapor aumenta la eficiencia desde un 55 a un 65% para la mayor de las SR probadas. Este hecho se justifica debido a que la eficiencia de gasificación tiene en cuenta simultáneamente el papel de la GY y del PCI, habiéndose demostrado que el primero crece más de lo que decrece el segundo. Estas tendencias están de acuerdo con los resultados de Lv y otros [Lv, 2003] y Sadaka y otros [Sadaka, 2002].

En la figura 3.7 también puede apreciarse (sobre todo para la SR alta) cómo aumentar SBR indefinidamente no mejora la eficiencia a partir de un cierto valor. Más adelante se presentará como la eficiencia de gasificación puede llegar incluso a disminuir, existiendo un valor óptimo de la SBR que la maximiza. Este resultado está en consonancia con el obtenido para gasificación alotérmica por Kumar y otros [Kumar, 2009].

Los valores relativamente bajos de la eficiencia pueden ser explicados como sigue: (1) no se ha tenido en cuenta para el cálculo del PCI el contenido en hidrocarburos ligeros y pesados contenidos en el gas producto. En el capítulo 4 se observará que estos compuestos pueden suponer hasta un 15-20% adicional para la eficiencia. (2) A pesar de la especial atención prestada para conducir los ensayos de manera adiabática, pueden seguir existiendo algunas pérdidas de calor a través de las paredes. De la reconciliación de datos de estos (y otros) ensayos, se ha estimado

que las pérdidas a través de las paredes pueden significar alrededor de un 5-10% de la energía introducida con el combustible. (3) Existe una ineficiencia causada por la no conversión del carbonizado, como se verá a continuación, que puede cuantificarse como un 4-8% del total de potencia del combustible. En cualquier caso, las tendencias obtenidas en estos experimentos son bastante claras, permitiendo establecer el efecto de la adición de vapor sobre la eficiencia de gasificación.



**Figura 3.7.** Eficiencia de gasificación fría como función de SBR para diferentes niveles de SR: baja (◆), media (■), alta (▲)

La conversión de carbono expresa la fracción de carbono contenido en el combustible que se transfiere a la fase gaseosa. La figura 3.8-a muestra que la conversión de carbono está comprendida entre el 87 y el 92% y que ésta aumenta con la SBR para todo el intervalo de temperaturas estudiado. Estos valores están en conjunción con aquellos obtenidos por otros autores [Lv, 2003], [Lv, 2004], [Kurkela, 1992] en los que se utilizaron combustibles, condiciones de operación y tipologías de reactor similares.

La conversión de carbonizado, definida como la conversión del carbono contenido en el residuo carbonoso tras la devolatilización de la biomasa, es una útil indicación de la extensión de la conversión del sólido obtenida en el gasificador. La figura 3.8-b presenta la conversión de carbonizado alcanzada en los ensayos, calculada ésta a partir del análisis de las cenizas recogidas en los ciclones, asumiendo que un 20% (p/p) de la biomasa se convierte en carbonizado después de la devolatilización, conteniendo éste un 96,5% (p/p) de carbono. Estos datos han sido obtenidos experimentalmente por Gómez-Barea y otros [Gómez-Barea, 2009b] en ensayos de devolatilización de pellets individuales a distintas temperaturas en un gasificador discontinuo de lecho fluidizado alimentado con nitrógeno. La comparativa de las figuras 3.8-a y 3.8-b muestra que las tendencias de las conversiones de carbono y carbonizado son muy parecidas, al estar relacionadas por la composición de la biomasa, de manera que en adelante se utilizará la conversión de carbono como parámetro para evaluar la conversión del combustible.

Los resultados de la figura 3.8-b, confirman la ineficiencia energética debida al carbonizado no convertido en el lecho que se comentó anteriormente. Aún así, la conversión de carbonizado es bastante alta si se tiene en consideración la temperatura de operación, relativamente baja. En contraste, el efecto del vapor sobre el carbonizado no es tan alto como cabría esperar, aumentando sólo un 15% al incrementar la SBR desde 0 hasta 0,45.

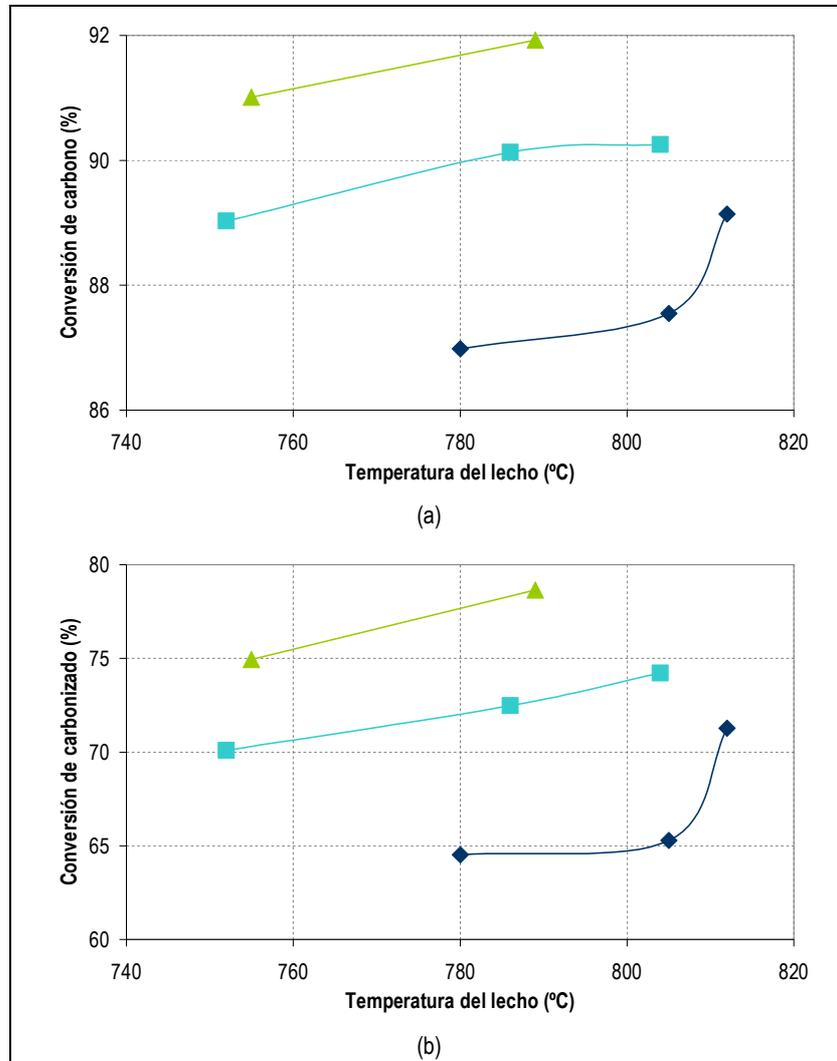


Figura 3.8. Efecto de la temperatura sobre la conversión de: (a) carbono y (b) carbonizado para diferentes valores de la SBR: SBR = 0 (♦); SBR = 0,18 – 0,23 (■); SBR = 0,43 – 0,45 (▲).

De manera general, los numerosos mecanismos involucrados en el proceso hacen que sea difícil identificar claramente los responsables de cada resultado. Para la gasificación alotérmica, una temperatura y concentración de vapor altas favorecen un aumento de la producción de gas por: (1) una mayor devolatilización, (2) la gasificación con vapor del carbonizado y (3) las reacciones de reformado con vapor y craqueo de hidrocarburos y alquitranes. La adición de vapor de baja calidad en gasificación autotérmica disminuye la temperatura de operación, pero aumenta la concentración de vapor en el reactor; pudiendo existir un compromiso entre estos dos efectos contrapuestos.

Los resultados de este trabajo sugieren que la gasificación del carbonizado (efecto 2) no está tan favorecida por la presencia de vapor como en la gasificación con vapor alotérmica. Claramente, la temperatura no es tan alta como sería necesario para una rápida gasificación del carbonizado para el tiempo de residencia del sólido, pero sí lo es para favorecer la devolatilización y las reacciones secundarias gas-gas, como son el reformado de alquitranes e hidrocarburos ligeros (principalmente  $C_2$  y  $C_3$ ) y la reacción de desplazamiento del gas de agua (reformado de CO). Las variaciones en el caudal alimentado de biomasa, en algunos ensayos, se traducen en tiempos de residencia diferentes para el carbonizado, pero la influencia de éste en su conversión fue limitada. Estas observaciones confirman que los mecanismos (1) y (3) son los principales responsables de los beneficios observados en este estudio al usar vapor.

### 3.3.2. Pruebas con aire enriquecido-vapor

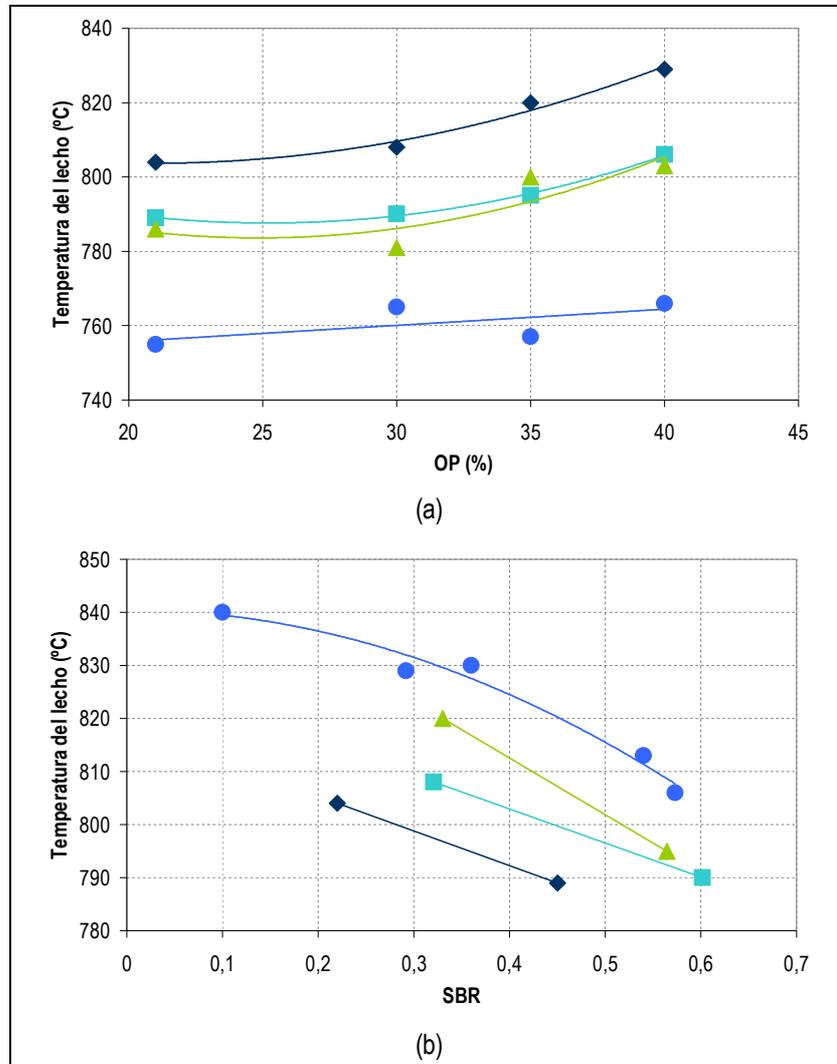
El efecto de la pureza de oxígeno (OP) sobre la temperatura de gasificación se muestra en la figura 3.9-a, comprobándose que la temperatura en el lecho aumenta con la OP para todos los niveles de SR y SBR analizados. Nótese que, para valores fijos de SR y SBR, la variación de la OP se traduce en que se consume la misma cantidad de materia combustible, mientras que la cantidad de nitrógeno que se introduce en el sistema es menor. Como resultado, el nivel térmico del gasificador aumenta.

La figura 3.9-b muestra, como cabría esperar, que la temperatura en el reactor disminuye a medida que aumenta la cantidad de vapor alimentado (SBR), para los cuatro valores de OP estudiados, alcanzándose la mayor temperatura para la mayor OP. Este resultado es bastante razonable porque la cantidad de nitrógeno a calentar disminuye. Sin embargo, las altas temperaturas también favorecen a las reacciones de reformado y de gasificación endotérmicas, cuyas velocidades están limitadas en el rango de temperaturas de proceso estudiadas en este trabajo, resultando que la temperatura no es tan alta como cabría esperar sólo considerando el efecto de la dilución con  $N_2$ . Esto se puede comprobar formulando el balance de energía global del sistema.

El efecto de la OP sobre la composición del gas está representado en la figura 3.10 (%v/v de gas seco) y 3.11 (producción por kilogramo de biomasa). La figura 3.10-a muestra que, para todas las combinaciones estudiadas, el monóxido de carbono aumenta cuando lo hace la OP, pero parece que la combinación SR baja – SBR baja (combinación 3 de la tabla 3.3) proporciona la mayor cantidad de CO, mientras que la combinación 2 (SR alta – SBR alta) conduce a la menor concentración de CO en el gas, guardando estas tendencias una similitud con las observadas para la gasificación con aire-vapor, en la que los mayores contenidos se obtenían para los valores bajos de SR y SBR. Un comportamiento análogo puede observarse para el hidrógeno, como muestra la figura 3.10-b.

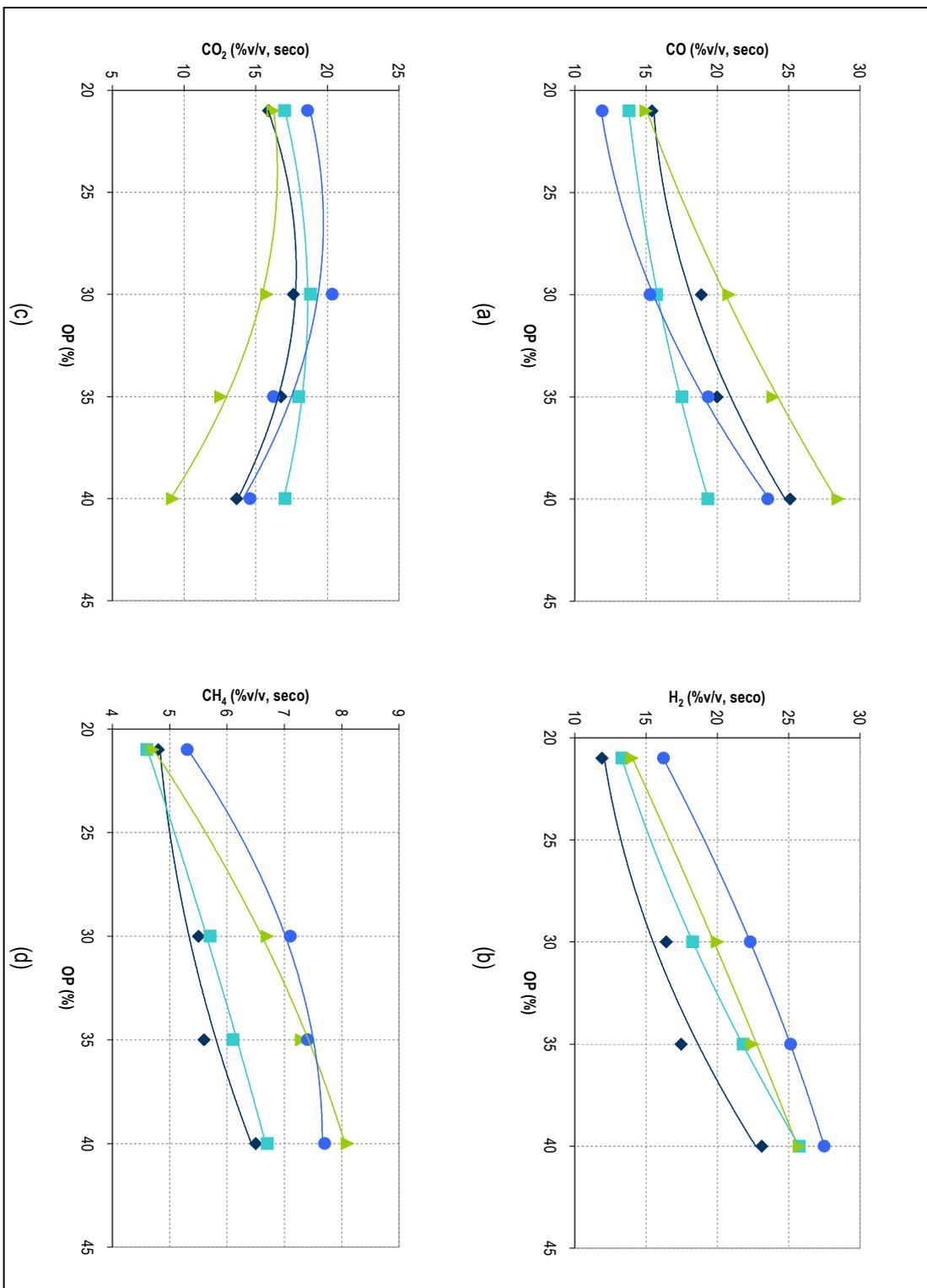
Los resultados mostrados son bastante razonables porque, en general, al aumentar la SR, una menor cantidad de CO acaba en el gas producto, ya que la fracción generada del mismo

en la devolatilización se oxida en una mayor medida. Para un valor fijo de la SR, aumentar la OP significa menor cantidad de nitrógeno y por tanto mayor concentración de CO. Además, el aumento de la temperatura puede aumentar la producción de CO para una SR y SBR dadas (como se ve en la figura 3.11-a), haciendo, de esta manera, que el aumento la concentración de CO sea incluso mayor.



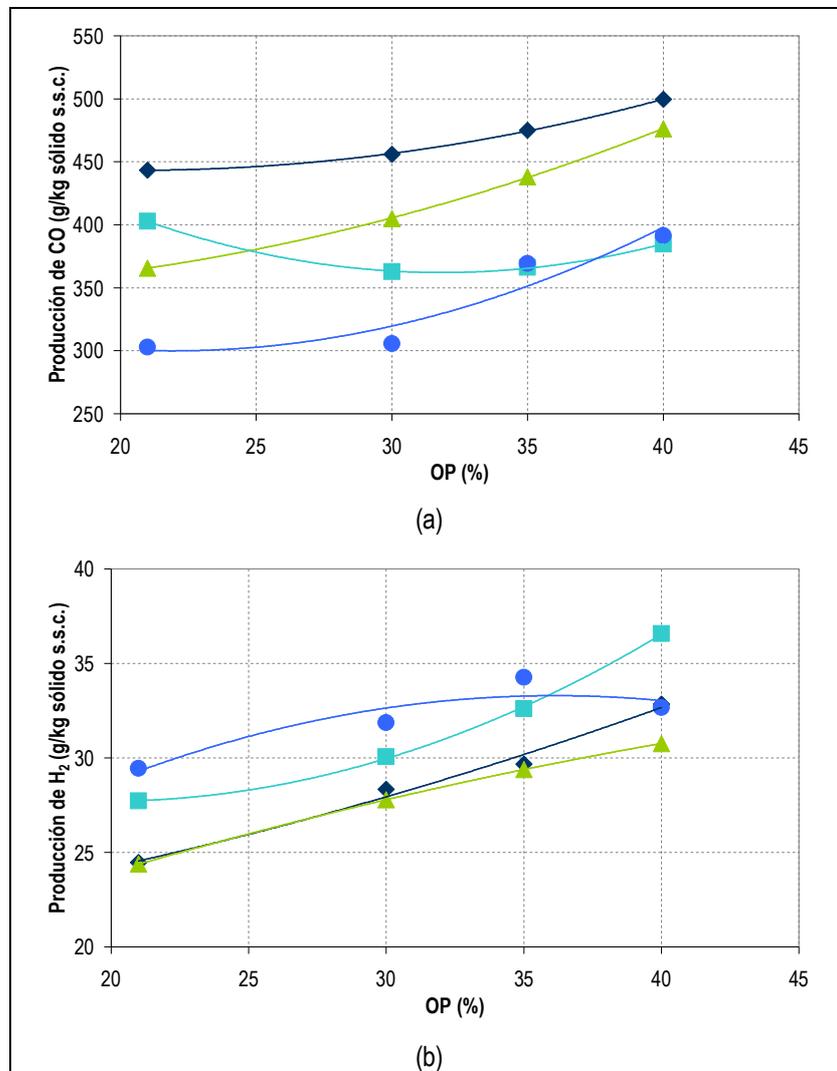
**Figura 3.9.** Temperatura del lecho como función de: (a) OP para diferentes valores de la SR y la SBR: SR alta-SBR baja (combinación 1) (♦); SR alta-SBR alta (combinación 2) (■); SR baja-SBR baja (combinación 3) (▲); SR baja-SBR alta (combinación 4) (●). (b) SBR para SR=0,35 y diferentes valores de la OP: OP=21% (♦); OP=30% (■); OP=35% (▲); OP=40% (●)

El hecho de que la SBR aumente el contenido de H<sub>2</sub> también es razonable, pero el comportamiento con respecto a la SR no era conocido a priori. Probablemente, al disminuir la SR se quemó menos H<sub>2</sub>. Sin embargo, para una OP y SBR constantes, el nivel térmico del gasificador es menor, resultando en una menor producción de H<sub>2</sub> durante la devolatilización y, posiblemente, menos reacciones secundarias (craqueo y reformado de hidrocarburos y alquitranes) en fase gas, conservándose la cantidad de hidrógeno y aumentando su fracción molar al disminuir la dilución con N<sub>2</sub>.



**Figura 3.10.** Composición del gas como función de la OP para diferentes valores de la SR y la SBR: SR alta-SBR baja (combinación 1) (◆); SR alta-SBR alta (combinación 2) (●); SR baja-SBR baja (combinación 3) (■); SR baja-SBR alta (combinación 4) (▲). (a) Monóxido de carbono, (b) hidrógeno, (c) dióxido de carbono y (d) metano

La figura 3.10-c muestra el efecto de la OP sobre el dióxido de carbono, evidenciando un comportamiento compatible con las tendencias del monóxido de carbono que se describieron anteriormente; el dióxido de carbono es el resultado tanto de la devolatilización de la biomasa como de la oxidación del CO. De hecho, la situación es más complicada porque el CO<sub>2</sub> también es un reactante para las reacciones heterogéneas con el carbonizado y, posiblemente, con el alquitrán. Por tanto hay una competición por el oxígeno entre las diferentes especies presentes en el gasificador: H<sub>2</sub>, carbonizado, alquitrán, CH<sub>4</sub>, hidrocarburos ligeros, etc. Debido a que el H<sub>2</sub> y el CO son especies más reactivas, es habitual que consuman una mayor cantidad de oxígeno. Esta conjetura está también sustentada por las pequeñas variaciones detectadas en el contenido en metano de la figura 3.10-d. La complejidad y simultaneidad de los procesos puede explicar la tendencia mostrada en la figura 3.10-c donde el contenido en CO<sub>2</sub> se ve favorecido a bajas OP (baja temperatura) y perjudicado a OP elevadas (altas temperaturas).



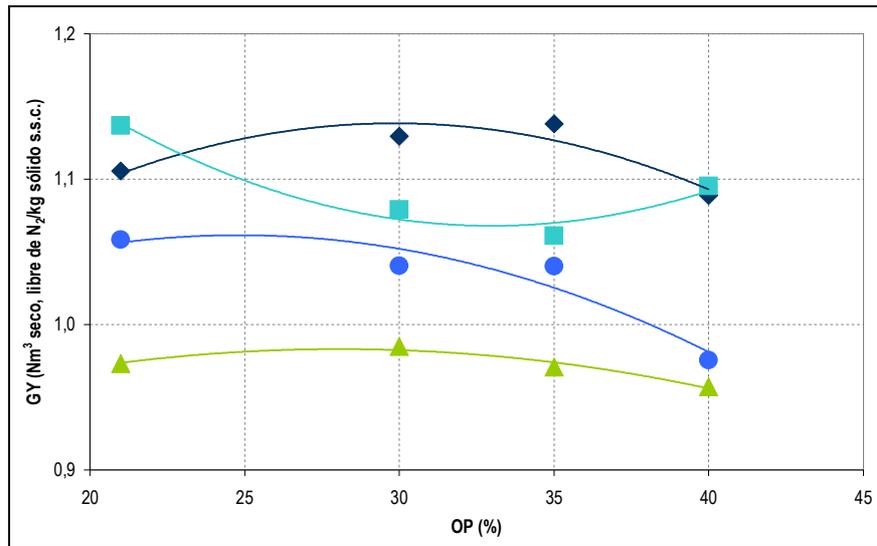
**Figura 3.11.** Producción de: (a) Monóxido de carbono, (b) hidrógeno, como función de la OP para diferentes valores de la SR y la SBR: SR alta-SBR baja (combinación 1) (◆); SR alta-SBR alta (combinación 2) (■); SR baja-SBR baja (combinación 3) (▲); SR baja-SBR alta (combinación 4) (●)

Resumiendo, de la comparación general de las diferentes gráficas de la figura 3.10, se puede observar que la devolatilización y subsecuente oxidación del hidrógeno y del monóxido de carbono proporciona una buena explicación para la distribución del gas medido a la salida del gasificador, en conjunción con la menor dilución con nitrógeno al aumentar la OP. Las cuatro gráficas de la figura 3.10 establecen que el CO y el H<sub>2</sub> aumentan, el CO<sub>2</sub> disminuye y el CH<sub>4</sub> aumenta ligeramente con el aumento de la OP del aire enriquecido. La reacción de desplazamiento del gas de agua no explica la distribución de productos obtenida para la fase gas, ya que el contenido de monóxido de carbono e hidrógeno aumentó para todos los valores de OP. Otras reacciones homogéneas y, en menor medida, heterogéneas son, probablemente, las que determinan la distribución final de productos, no alcanzándose el equilibrio en la reacción de desplazamiento del gas de agua.

La producción de gas se muestra en la figura 3.12, donde puede observarse que no existe un incremento apreciable en la GY al aumentar la OP para ninguna de combinaciones de SR y SBR probadas. El resultado esperado habría sido, sin embargo, que la GY hubiera aumentado con la OP, ya que para una misma SR y SBR, la temperatura alcanzada en el gasificador sería mayor y, consecuentemente, se generaría más gas por medio de una devolatilización más intensa. Adicionalmente, cabría esperar un aumento de la descomposición de alquitranes y de la gasificación de carbonizado, los cuales contribuirían a una mayor producción de gas.

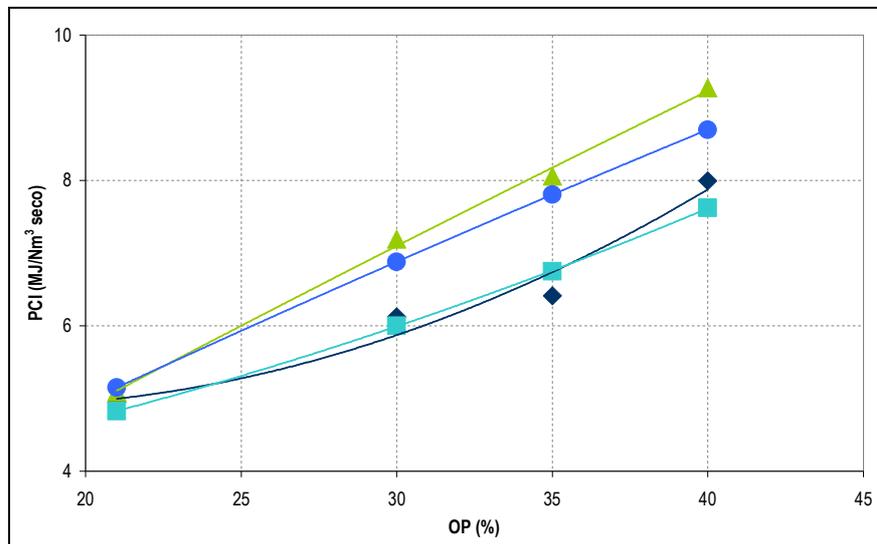
El comportamiento observado en la figura 3.12, sin embargo, probablemente se deba al modo por el cual se ha calculado la producción de gas, ya que existieron problemas de medida en el rotámetro de salida durante la realización de estos tests. Por ello, la GY incluye la contribución de las cuatro especie principales medidas on-line: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Por el contrario, los hidrocarburos ligeros y los alquitranes no se han tenido en cuenta en la producción de gas. Desafortunadamente, en las pruebas aquí presentadas no se pudo determinar el contenido de alquitrán del gas debido a problemas operacionales con la sonda de muestreo. Este dato hubiera sido interesante para su comparación con los resultados obtenidos en las pruebas de aire-vapor (sección 3.3.1) y para verificar las hipótesis realizadas sobre la GY.

La figura 3.13 muestra el poder calorífico inferior del gas producto como una función de la OP para las cuatro combinaciones de la SR y la SBR realizadas. Como cabría esperar, a mayor OP mayor PCI del gas. El análisis de la composición del gas en las figuras 3.10 y 3.11 explican el comportamiento observado para el PCI en la figura 3.13. Niveles bajos de la SR conllevan a una mayor cantidad de especies combustibles en el gas de gasificación, mientras que una mayor OP hace posible alcanzar una mayor temperatura en el gasificador para el mismo grado de oxidación del combustible, es decir, nivel de SR. Una baja SR y una alta OP conducen, por tanto, a favorecer las reacciones de reformado. Además, cabe esperar que, hasta algún valor de SBR (no conocido en principio), la mayor concentración de vapor conduzca a un mayor PCI, debido a que la presencia de vapor favorece, incluso más, las reacciones de reformado, si se mantiene una temperatura en el reactor suficientemente alta. Podría preverse una ventana de operación óptima por medio de una adecuada sincronización de los parámetros de entrada.

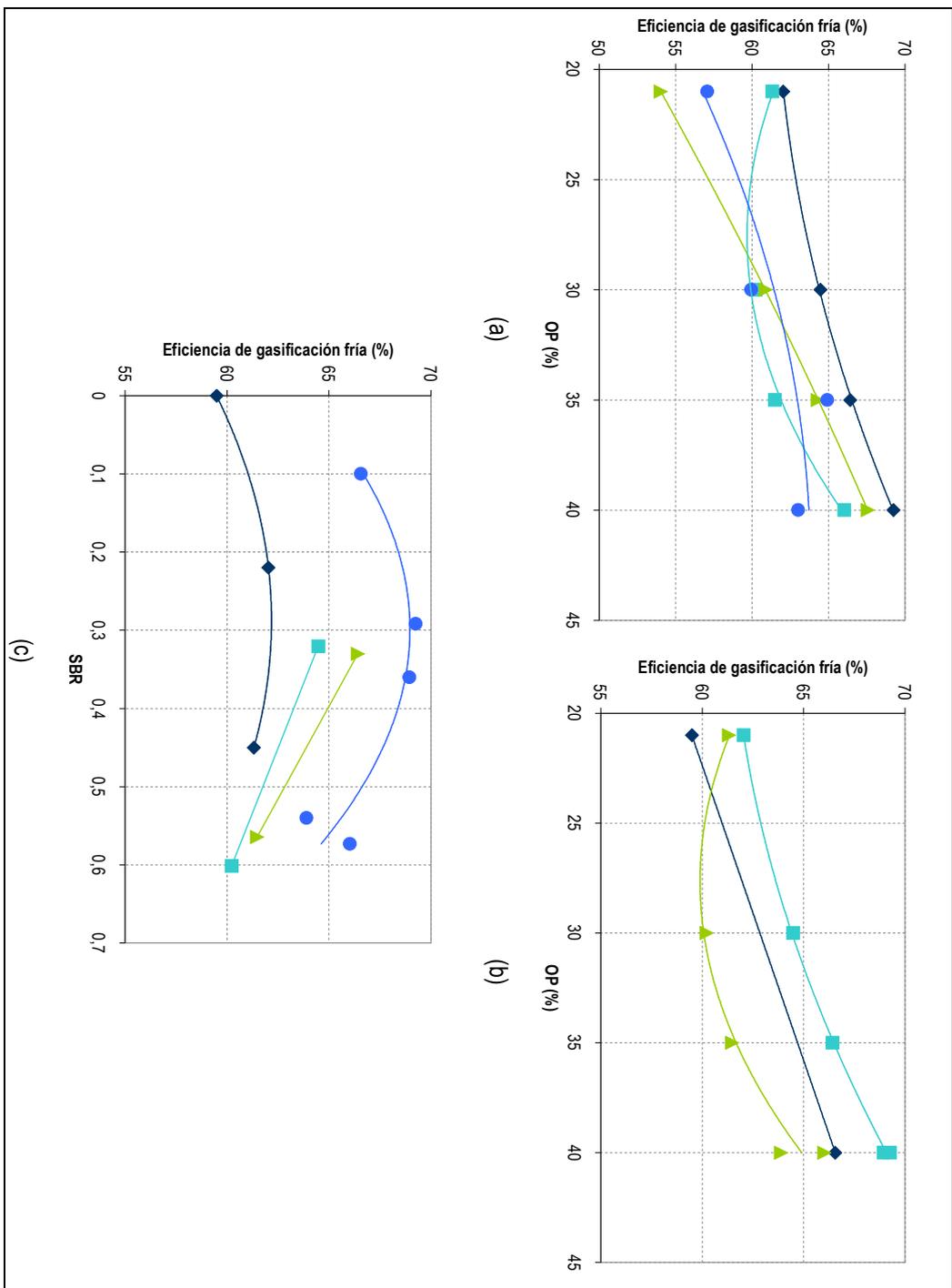


**Figura 3.12.** Producción de gas como función de la OP para diferentes valores de la SR y la SBR: SR alta-SBR baja (combinación 1) (◆); SR alta-SBR alta (combinación 2) (■); SR baja-SBR baja (combinación 3) (●); SR baja-SBR alta (combinación 4) (▲)

La figura 3.14 muestra la eficiencia de gasificación fría en estos ensayos con aire enriquecido-vapor. En la figura 3.14-a se muestra que con la combinación de SR, SBR y OP es posible el aumento de la eficiencia desde un 55% hasta un 70%. La figura 3.14-b muestra el efecto de la OP para un valor fijo de  $SR \approx 0,35$  a tres niveles de SBR: baja, media y alta, quedando patente el aumento de la eficiencia para todos los niveles.



**Figura 3.13.** Poder calorífico inferior del gas producto como función de la OP para diferentes valores de la SR y la SBR: SR alta-SBR baja (combinación 1) (◆); SR alta-SBR alta (combinación 2) (■); SR baja-SBR baja (combinación 3) (▲); SR baja-SBR alta (combinación 4) (●)



**Figura 3.14.** (a) Eficiencia de gasificación fría como función de la OP para diferentes valores de SR y SBR: SR alto-SBR bajo (combinación 1) (◆); SR alta-SBR alta (combinación 2) (■); SR baja-SBR baja (combinación 3) (▼); SR baja-SBR alta (combinación 4) (●). (b) Eficiencia de gasificación fría como una función de OP para SR≈0,35 a tres niveles de SBR: 0-0,2 (◆), 0,2-0,4 (■) y 0,4-0,6 (▼). (c) Eficiencia de gasificación fría como función de SBR para SR≈0,35 y diferentes OP (OP=21 (◆); OP=30 (■); OP=35 (▼); OP=40 (●))

La eficiencia de gasificación fría como una función de la SBR para diferentes niveles de la OP manteniendo fijo una  $SR \approx 0,35$  está representada en la figura 3.14-c, mostrándose cómo el uso de vapor aumenta la eficiencia hasta cerca de un 70%, para un valor de la OP del 40%, donde la curva alcanza su máximo valor. Esto fue argumentado previamente cuando se analizó el efecto de las condiciones de proceso sobre la composición y producción de los distintos gases, así como cuando se estudiaron los ensayos realizados con mezclas aire-vapor. Los casos de  $OP=21\%$ ,  $30\%$  y  $35\%$  sugieren un comportamiento similar, pero la falta de puntos evita poder establecer unas tendencias claras. A pesar de esta incertidumbre, la figura 3.14-c sugiere que existe un umbral de SBR a partir del cual la presencia de vapor hace disminuir la eficiencia. La aparición de la máxima eficiencia en valores intermedios de la SBR se justifica por el compromiso entre la mejora de las reacciones de gasificación y la reducción de la temperatura del lecho.

En la figura 3.15-a se muestra que la conversión de carbono se incrementa al aumentar la OP para todos los niveles de la SR y la SBR, avanzando, de media, desde un 91 hasta un 97%. El comportamiento mostrado en la figura 3.15-a puede explicarse por la mejora en las reacciones de gasificación que acontece a alta temperatura, conduciendo a una mayor conversión del carbonizado. El aumento de la conversión de carbono que se muestra en la figura 3.15-a parece que presenta un aumento adicional en el rango de la OP comprendido entre 21 y 30%, lo cual podría llegar a sugerir un hipotético comportamiento asintótico a valores de OP superiores a los estudiados aquí. Por otro lado, la figura 3.15-b muestra que el efecto de la SBR en la conversión de carbono para los ensayos a SR prácticamente constante es menor, notándose más importante el aumento de la OP.

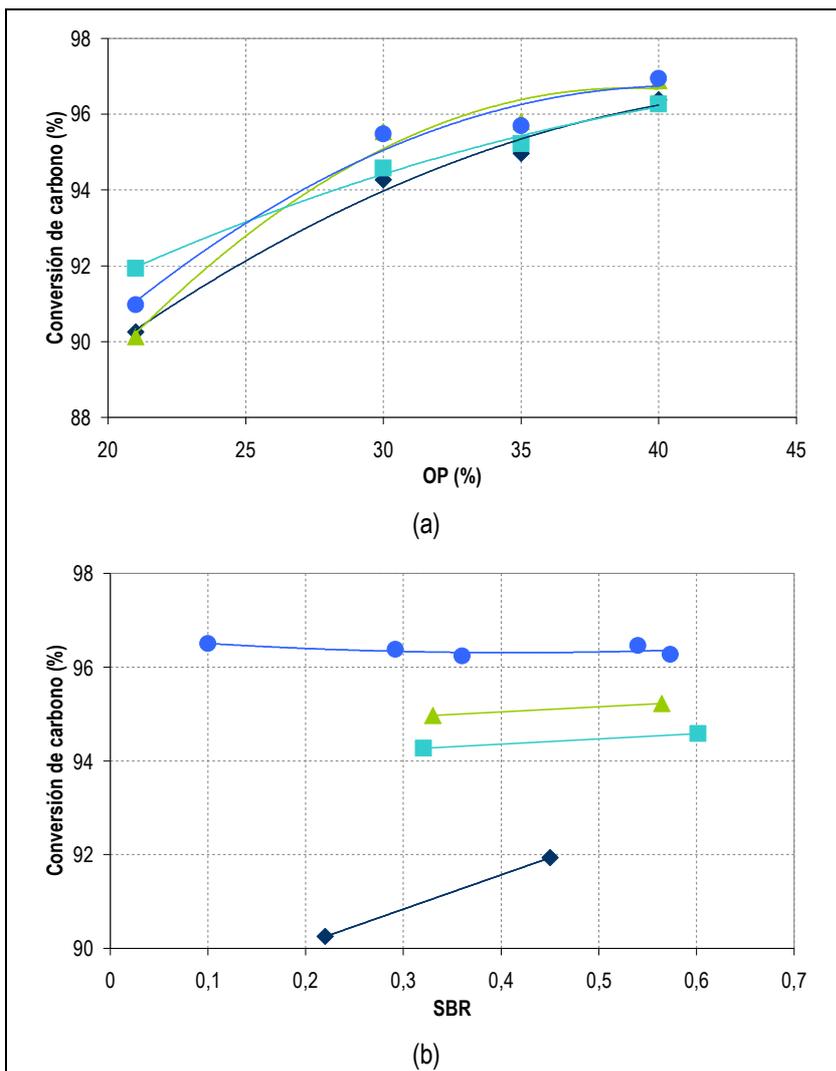


Figura 3.15. (a) Conversión de carbono como función de la OP para diferentes valores de la SR y la SBR: SR alta-SBR baja (combinación 1) (◆); SR alta-SBR alta (combinación 2) (■); SR baja-SBR baja (combinación 3) (▲); SR baja-SBR alta (combinación 4) (●). (b) Conversión de carbono como función de la SBR para SR≈0,35 y diferentes valores de la OP: OP=21% (◆); OP=30% (■); OP=35% (▲); OP=40% (●).

### 3.4. CONCLUSIONES

A pesar de que la adición de vapor disminuye la temperatura de operación del gasificador, se comprueba que su uso permite mejorar la conversión de carbono y la eficiencia de gasificación fría, para la que existe un valor de SBR que la maximiza. Este máximo corresponde con un compromiso entre la disminución de la temperatura de operación y la mayor producción de gases en la devolatilización y el posterior craqueo/reformado de hidrocarburos, debidos a la mayor concentración de vapor en el medio.

Como medida de mejora, utilizar aire enriquecido eleva la temperatura del gasificador, al reducirse la dilución con el nitrógeno del aire. Esto permite que la cantidad de vapor a añadir al reactor pueda mantenerse en un nivel más alto y mejorar la conversión de sólido y la eficiencia de gasificación, alcanzándose valores de hasta un 97% y un 70%, respectivamente, para una OP del 40%.

El concepto de gasificación aquí estudiado parece ser un compromiso interesante entre la gasificación directa con aire atmosférico en lecho fluidizado y la gasificación indirecta en lechos gemelos o la gasificación directa con oxígeno-vapor, manteniendo los costes tanto iniciales como operacionales relativamente bajos y mejorando la eficiencia del proceso de manera considerable.



# **CAPÍTULO 4**

## **USO DE MEDIDAS PRIMARIAS PARA REDUCCIÓN DE ALQUITRANES**

### **4.1. INTRODUCCIÓN**

Uno de los principales cuellos de botella para el desarrollo de tecnologías basadas en la gasificación de biomasa para la producción de electricidad es el contenido en alquitranes del gas producto. El alquitrán es indeseable debido a que produce un impacto negativo en los equipos situados aguas abajo del proceso de gasificación, causando ensuciamiento y corrosión [Devi, 2003].

Los límites admisibles de alquitrán están condicionados por la posterior aplicación del gas de proceso. Distintos autores [Bui, 1994], [Milne, 1998] han cuantificado los límites máximos tolerables para distintas tecnologías para la producción de electricidad (turbinas de gas, motores de combustión interna alternativos, etc.) o como materia prima para la producción de biocombustibles (procesos de síntesis). Una característica común de estos límites máximos es que están

referidos a la concentración total de alquitrán en el gas. No obstante, existen diversas clases de hidrocarburos que pueden estar presentes en la mezcla [Milne, 1998], [van Paasen, 2004] y con propiedades muy distintas que afectan al proceso posterior. Desde hace relativamente poco tiempo, se utiliza un criterio basado un análisis tanto cualitativo como cuantitativo [CEN/TS, 2006] permitiendo obtener información más completa, destacando la posibilidad de calcular la temperatura de rocío de la mezcla, valor que marca el límite mínimo de temperatura del gas de gasificación al que todos los alquitranes de la mezcla se encuentran en estado gaseoso. Para muchas aplicaciones (por ejemplo, la generación de electricidad mediante motores de combustión interna alternativos), es la temperatura de rocío la que delimita la aplicabilidad del gas al proceso, razón por la que se estén haciendo esfuerzos para cuantificarla sin tener que realizar la caracterización completa de los constituyentes del alquitrán [Funcia, 2008], [Vreugdenhil, 2008].

Existen dos clasificaciones, principalmente, a la hora de catalogar los tipos de alquitranes. La primera fue realizada por Milne y otros [Milne, 1998], basada en las condiciones de severidad, temperatura y tiempo de residencia a la que se generaran los alquitranes, y dividiéndose en primarios, secundarios, terciarios tipo alquil y terciarios condensados. Por su parte, la segunda clasificación [van Paasen, 2004] se basa en la estructura de las moléculas alquitranadas formadas, dividiéndose en cinco clases: clase 1 (alquitranes no detectables mediante cromatografía gaseosa, GC), clase 2 (compuestos heterocíclicos), clase 3 (compuestos aromáticos), clase 4 (hidrocarburos poliaromáticos ligeros) y la clase 5 (hidrocarburos poliaromáticos pesados). En este capítulo se utilizará esta última clasificación en lo que a la cuantificación de alquitranes se refiere, mientras que para la determinación del punto de rocío de la mezcla se utilizará la calculadora desarrollada por el Centro de Investigación de Energía de los Países Bajos, ECN [Thersites, 2007].

Los compuestos orgánicos que se forman durante la etapa de devolatilización en el proceso de gasificación, se denominan alquitranes primarios. Éstos son la suma de los distintos productos de la pirolisis de los constituyentes de la biomasa, pudiéndose identificar una gran variedad de compuestos alquitranados [Milne, 1998]. Los alquitranes primarios liberados de las partículas en la pirolisis pueden experimentar otras reacciones adicionales, denominadas reacciones secundarias como reformado, oxidación, craqueo o, incluso, polimerización [Egsgaard, 2000]. Estas reacciones pueden estar catalizadas por aditivos añadidos al gasificador (dolomita, caliza, etc.) o simplemente por trazas de especies reactivas en la superficie de las partículas en devolatilización.

La temperatura actúa sobre los alquitranes primarios a través de reacciones de craqueo, pasando de compuestos fenólicos y olefinicos (entre los 400 y los 700 °C) hasta compuestos poliaromáticos de gran tamaño (800-900 °C), sin que sean necesarios grandes tiempos de residencia para el gas [Stiles, 1989]. Adicionalmente, la presencia de oxígeno acelera la destrucción de los alquitranes primarios a través de reacciones de oxidación [Wey, 1997]. Los productos de la transformación primaria pueden reformarse en presencia de vapor y de dióxido de carbono, afec-

tando tanto la temperatura como el tiempo de residencia. Finalmente, las reacciones de polimerización o aromatización pueden producir alquitranes más pesados y/u hollín.

Existen en la bibliografía numerosos enfoques a la hora de reducir el contenido en alquitranes del gas. De hecho, uno de los campos de mayor actividad en la investigación de la conversión de biomasa mediante gasificación y pirolisis está enfocado al desarrollo de métodos de abatimiento de alquitranes de manera eficiente, tanto tecnológica como económicamente. Sin embargo, todavía existe controversia entre si es preferible la eliminación de alquitranes del gas o, por el contrario, su conversión mediante craqueo o reformado, si bien parece que esta segunda ruta es más eficiente, ya que transforma al alquitrán en otras especies gaseosas combustibles [Han, 2008]. Los métodos disponibles se pueden categorizar en dos tipos en función de donde se produzca la reducción del alquitrán: en el propio gasificador (conocidos como métodos primarios) o aguas abajo del gasificador (llamados métodos secundarios) [Devi, 2003].

Los métodos secundarios pueden ser tanto físicos como químicos. Dentro de los métodos físicos destacan el uso de filtros (cerámicos, candelas, mangas, electrofiltros, etc.) y los lavadores [Hasler, 1999]. Los métodos químicos están constituidos por el reformado o craqueo de alquitranes tanto térmica [Houben, 2005], [van der Hoeven, 2006] como catalíticamente [Simell, 1990], [Simell, 1992], [Simell, 1996], [Delgado, 1997], [Corella, 1999], [Corella, 2004], entre otros. Aunque los métodos secundarios pueden llegar a ser muy eficientes en la reducción de alquitranes, en numerosos casos no son económicamente viables, debido a los elevados costes de los catalizadores, como sucede en los métodos catalíticos, o porque generan un efluente que es necesario volver a tratar posteriormente, como ocurre en las torres de lavado. Es por ello que este tipo de métodos sólo suele utilizarse cuando la exigencia de limpieza del gas es muy elevada [Narváez, 1997].

Los métodos primarios se basan en que se puede obtener un gas de proceso de calidad aceptable si se optimiza el funcionamiento del gasificador, para lo cual debe optimizarse el diseño y la operación del mismo [Kiel, 2004]. En caso que se logren estas metas, se puede conseguir un gas con un contenido en alquitranes bastante bajo, pudiendo minimizar, o incluso, eliminar la necesidad de uso de tratamientos secundarios, según el destino final del gas. Las medidas primarias en un gasificador de lecho fluidizado se pueden agrupar en tres: (1) el ajuste de las condiciones de operación dentro del gasificador, (2) el uso de aditivos en el lecho durante la gasificación y (3) modificaciones en el diseño del gasificador.

Como se observó en el capítulo 3, las condiciones de operación durante la gasificación juegan un papel muy importante en la cantidad y composición del gas generado, el contenido en alquitrán, la conversión de carbono y la eficiencia de gasificación. Para una biomasa dada, los parámetros más influyentes son la temperatura, el agente gasificante y los tiempos de residencia del gas y del sólido. Para obtener un gas con bajo contenido en alquitrán, la temperatura de operación es el parámetro de mayor influencia [Kurkela, 1992], [Narváez, 1996]. Una temperatura elevada reduce el contenido en alquitranes de manera significativa, afectando asimismo a los

componentes constituyentes de la mezcla de alquitranes [Milne, 1998]. Sin embargo, en la operación de un gasificador alimentado por aire en operación autotérmica, la temperatura de operación es proporcional a la relación estequiométrica, con lo cual, conseguir una temperatura de operación suficientemente alta para una conversión efectiva de alquitranes se traduce en una disminución del poder calorífico del gas generado.

El uso de catalizadores para la reducción de alquitranes está muy referenciado en la bibliografía [Sutton, 2001], [Abu El-Rub, 2004], aunque existe menos información para su uso dentro del lecho. Estos catalizadores incluyen a los basados en metales de transición, las rocas calcinadas (cal, magnesita, dolomita...), el olivino, los materiales arcillosos, los óxidos de hierro, las alúminas, etc. De todos estos, sólo unos pocos se han demostrado efectivos para su uso dentro del lecho a un coste económicamente justificable, debido a su tendencia a la atrición/arrastre, su moderada actividad catalítica (en comparación con otros catalizadores) y la desactivación por coquización. Los más investigados han sido la cal, la dolomita, el olivino y la alúmina [Simell, 1992], [Orío, 1997], [Delgado, 1997], [Rapagna, 1998], [Corella, 1999], [Rapagna, 2000], [Corella, 2004b], [Manya, 2005], [Weerachanchai, 2009], donde la conversión de alquitranes estuvo comprendida entre el 50 y el 90%. Estos aditivos actúan como catalizadores in situ promoviendo distintas reacciones dentro del propio gasificador. La presencia de aditivos no sólo afecta a la producción de alquitranes, sino también a la composición de los mismos y de otros componentes del gas. Además, este tipo de materiales ayudan a prevenir la aglomeración/defluidización [van der Drift, 1999], [Dahlin, 2006], [Bartels, 2008].

La dolomita es el material más popular de los usados como aditivos dentro del lecho, presentando una actividad que permite reducciones de hasta el 80% [Olivares, 1997] a un precio competitivo. La cal, por su parte, tiene una actividad algo menor, pero su precio es inferior al de la dolomita y su disponibilidad mucho más elevada. Por el contrario, ambos compuestos presentan una baja resistencia mecánica, de modo que existe un elevado arrastre de material, siendo necesaria la reposición del mismo. Para paliar este efecto, otros aditivos, como el olivino o la alúmina, han demostrado tener un mejor comportamiento mecánico, si bien su actividad catalítica sobre los alquitranes es menor y su precio en el mercado es sensiblemente superior.

El diseño del reactor es crucial para la gasificación en términos de eficiencia, poder calorífico del gas y, también, en la formación de alquitrán. El hecho de que la naturaleza de los alquitranes (cantidad y composición) dependa del diseño del gasificador, se explica a través de los efectos fluidodinámicos, de mezclado y de concentración local de oxígeno existente para cada diseño. Existen, principalmente, dos modificaciones enfocadas a la estratificación de oxígeno para la reducción de alquitranes: el uso de tecnologías basadas en dos etapas y la adición de aire secundario.

En las tecnologías de dos etapas, tras una etapa inicial de pirólisis de la biomasa, se inyecta aire (o aire y vapor) para generar una zona de muy alta temperatura en la que se conviertan los alquitranes generados. Dentro de este concepto destacan diseños como los de la Universi-

dad Técnica de Dinamarca (DTU) [Henriksen, 2006], el Instituto Asiático de Tecnología (AIT) [Bui, 1994] o la Universidad Técnica de Viena (TUW) [Fercher, 1998], entre otros.

Por su parte, el uso de aire secundario es una práctica sobre la que prácticamente no existe información en la bibliografía [Kurkela, 1992], [Narváez, 1996], [Pan, 1999]. El estudio realizado por Pan y otros [Pan, 1999] demuestra que es posible llegar a una reducción cercana al 90% de la concentración de alquitranes por el uso de un 20% de aire secundario respecto al primario, variando, simultáneamente, la proporción aire-combustible. Sin embargo, otros estudios no son tan halagüeños con respecto a la utilización de esta técnica. A modo de ejemplo, Narváez y otros [Narváez, 1996] comprobaron que la concentración de alquitranes puede llegar incluso a aumentar desde 13 hasta 16 g/Nm<sup>3</sup>, al usar un 17% de aire secundario en el freeboard (manteniendo una SR total constante de 0,29). Sin embargo, este efecto lo asociaron a la pequeña longitud del freeboard (es decir, bajo tiempo de residencia para el gas) de la instalación en la que realizaron los experimentos.

En este capítulo se evalúa el uso dos medidas primarias, como son el uso de aditivos (caliza y alúmina) y la adición de aire secundario en el freeboard, sobre el comportamiento de los alquitranes generados en el proceso de gasificación de pellets de madera con aire, tanto en la variación de su contenido, como en su composición. Además, se cuantifica el efecto sobre la composición del gas, la conversión de carbono y la eficiencia energética. Las pruebas se realizan autotérmica y adiabáticamente, con el objetivo de valorar la implantación de estas medidas en un gasificador a escala industrial para la generación eléctrica mediante motores de combustión interna.

## 4.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

En todas las pruebas se utilizó aire como agente gasificante (caudal de 18 Nm<sup>3</sup>/h) y pellets de madera como combustible. La temperatura de precalentamiento del aire antes de entrar al gasificador fue de 400 °C.

Para poder comparar el efecto de las medidas primarias, se realizaron, en primer lugar, una serie de ensayos de referencia, en los que se usó ofita como inerte y todo el aire fue primario. Se experimentaron tres niveles de SR (0,36, 0,30 y 0,24), variando el caudal de biomasa entre 11,9 y 17,9 kg/h. Estas pruebas son muy parecidas a las realizadas con aire en el capítulo 3, con dos salvedades. La primera reside en que, en aquellas, la caracterización de las cenizas recogidas en los ciclones se realizó como la media obtenida después de todo el día de operación (ver anexo I), mientras que en los resultados mostrados en este capítulo, son valores correspondientes, exclusivamente, a las condiciones de operación en régimen permanente, mejorando la exactitud de los resultados. La otra diferencia es que, en estos ensayos, se pudo realizar la cuantificación completa del gas generado, incluyendo las determinaciones en discontinuo de alquitranes, hidro-

carburos ligeros, humedad y amoníaco, como se detalla en el anexo II. La caracterización completa de los alquitranes muestreados se recoge en el anexo III.

Se evaluaron dos tipos de medidas primarias. En primer lugar se comprobó el efecto del uso de aire secundario. Para ello se desvió un 11% (2 Nm<sup>3</sup>/h) del aire primario alimentado hacia el freeboard, manteniendo la SR referida al aire total alimentado constante. La temperatura de entrada del aire secundario en el freeboard fue la ambiente en todos los ensayos. Los valores de la SR probados fueron los mismos que se utilizaron en las pruebas con aire usadas como referencia, es decir, en total se realizaron tres ensayos mediante este método.

Como segunda medida, se ensayó el uso en el propio lecho de dos aditivos distintos: cal y alúmina. Se utilizó una carga inicial de inventario de 8 kg, al 50% (p/p) de aditivo. La cal se obtuvo por medio de calcinación de caliza en el propio lecho, de manera que la mezcla ofita-caliza se preparó añadiendo una cantidad adecuada para que la concentración de cal final fuera del 50%. No se añadió aditivo fresco junto con la alimentación de biomasa. Para cada aditivo se probaron tres SR similares a las usadas en las pruebas de referencia.

En total se realizaron doce ensayos distintos (tres de referencia, tres con aire secundario, tres con ofita-alúmina y tres con ofita-cal). En la tabla 4.1 se resumen los distintos parámetros en las pruebas realizadas durante la experimentación.

**Tabla 4.1.** Resumen de las condiciones de operación con medidas primarias

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<i>Material del lecho</i>	Ofita, ofita-alúmina, ofita-cal
<i>Combustible</i>	Pellets de madera
<i>Agente gasificante</i>	Aire, Aire primario + secundario
<i>Temperatura de entrada del agente gasificante</i>	400 °C

Los ensayos realizados están diseñados para la construcción de dos matrices experimentales. En las pruebas correspondientes para aire secundario la matriz resultante presenta seis experimentos, en los que se prueban tres niveles de SR (bajo, medio y alto) y dos niveles de aire secundario (sin aire secundario y con un 11% de aire secundario). Los parámetros de operación y los resultados obtenidos pueden encontrarse en la tabla 4.2.

Por otro lado, en las pruebas correspondientes al uso de aditivos, la matriz resultante consta igualmente de tres niveles de SR (bajo, medio y alto) y de tres niveles de aditivo (sólo ofita, mezcla ofita-alúmina y mezcla ofita-cal). En la tabla 4.3 se resumen los parámetros y los resultados principales.

**Tabla 4.2.** Resultados de los ensayos de gasificación con madera con inyección de aire secundario

PRUEBA	A4	A5	A6	S1	S2	S3
<b>Condiciones operacionales</b>						
Caudal biomasa (kg/h)	17,9	14,1	11,9	17,9	14,1	11,9
Caudal aire total (Nm <sup>3</sup> /h)	18	18	18	18	18	18
Caudal aire secundario (Nm <sup>3</sup> /h)	0	0	0	2	2	2
Temperatura media lecho (°C)	785	808	813	779	798	804
Set-point horno (°C)	780	800	800	770	790	795
Temperatura media freeboard (°C)	745	752	753	749	770	767
Temperatura sensor TT-5 (°C)	782	809	813	789	847	855
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,3	1,2	1,2	1,4	1,4	1,4
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	3,5	3,7	4,0	3,5	3,7	3,9
<b>Variables principales para análisis</b>						
SR total	0,24	0,3	0,36	0,24	0,3	0,36
Aire secundario (%)	0	0	0	11	11	11
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>						
CO (%v/v, seco)	17,8	17,5	15,9	18,1	17,9	16,6
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	13,0	10,9	8,5	12,6	10,4	8,1
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	14,4	14,8	15	13,8	13,9	14,2
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	5,9	5,1	4,9	6,2	5,5	5,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	2,4	1,9	2,8	2,5	2,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,07	0,03	0,09	0,06	0,03
Humedad (%v/v)	n.d. <sup>c</sup>	18,8	14,1	17,4	24,0	18,3
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> seco)	24,3	23,2	16,9	19,7	22,6	21,4
Producción alquitrán (g/kg s.s.c)	42	49	39	34	47	49
Alquitrán clase II (g/Nm <sup>3</sup> seco)	1,76	0,91	0,88	1,31	0,64	0,58
Alquitrán clase III (g/Nm <sup>3</sup> seco)	4,96	4,01	4,10	4,33	3,63	4,48
Alquitrán clase IV (g/Nm <sup>3</sup> seco)	4,60	4,42	3,57	6,29	4,65	4,42
Alquitrán clase V (g/Nm <sup>3</sup> seco)	0,28	0,31	0,21	0,39	0,35	0,33
Alquitranes solubles en agua (g/Nm <sup>3</sup> seco)	1,68	0,78	0,79	1,18	0,49	0,45
Concentración NH <sub>3</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> seco)	2190	840	n.d. <sup>c</sup>	1180	1320	n.d. <sup>c</sup>
Caudal gas <sup>d</sup> (Nm <sup>3</sup> seco/h)	29,1	27,5	25,5	28,8	27,2	25,5
<b>Variables de proceso</b>						
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
PCI <sup>e</sup> (gases on-line, seco)	5,8	5,2	4,7	5,9	5,3	4,9
PCI <sup>e</sup> real (con humedad, C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> y alquitrán)	n.d. <sup>c</sup>	6,1	5,5	7,0	5,9	5,6
Eficiencia gasificación (gases on-line) (%)	55	60	59	55	60	61
Eficiencia gasificación real (%)	n.d. <sup>c</sup>	82	79	78	82	83
Conversión carbono (%)	89	93	95	86	90	90

<sup>a</sup> Calculado a la temperatura media del lecho y basado en el caudal de aire a la entrada del plenum

<sup>b</sup> Calculado a la temperatura media del freeboard y basado en el caudal de gas generado seco a la salida

<sup>c</sup> n.d: dato no disponible

<sup>d</sup> Calculado por balance de masa

<sup>e</sup> PCI expresado en MJ/Nm<sup>3</sup>

Tabla 4.3. Resultados de los ensayos de gasificación con madera usando aditivos

PRUEBA	A4	A5	A6	D1	D2	D3	D4	D5	D6
<b>Condiciones operacionales</b>									
Caudal biomasa (kg/h)	17,9	14,1	11,9	17,8	14,0	11,7	18,4	14,4	12,0
Caudal aire total (Nm <sup>3</sup> /h)	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Temperatura media lecho (°C)	785	808	813	784	798	809	785	803	810
Set-point horno (°C)	780	800	800	780	790	800	780	790	800
Temperatura media freeboard (°C)	745	752	753	752	752	751	749	751	749
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,2
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	3,5	3,7	4,0	3,4	3,7	3,9	3,2	3,3	3,6
<b>Variables principales para análisis</b>									
SR	0,24	0,30	0,36	0,24	0,30	0,36	0,23	0,29	0,35
Aditivo	-	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaO	CaO
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>									
CO (%v/v, seco)	17,8	17,5	15,9	16,9	15,6	14,3	17,6	16,6	16,1
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	13,0	10,9	8,5	11,7	10,0	8,1	14,3	13,4	10,5
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	14,4	14,8	15,0	16,2	17,0	17,6	16,5	17,5	18,0
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	5,9	5,1	4,9	6,9	6,1	5,3	6,4	5,7	4,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	2,4	1,9	2,6	2,3	2,0	2,5	n.d. <sup>c</sup>	1,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,5	n.d. <sup>c</sup>	0,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,07	0,03	0,11	0,07	0,05	0,14	n.d. <sup>c</sup>	0,07
Humedad (%v/v)	n.d. <sup>c</sup>	18,8	14,1	16,7	15,7	13,5	16,9	14,0	13,1
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> seco)	24,3	23,2	16,9	21,1	17,5	14,4	16,1	12,0	10,2
Producción alquitrán (g/kg s.s.c)	42	49	39	38	37	34	30	27	26
Alquitrán clase II (g/Nm <sup>3</sup> seco)	1,76	0,91	0,88	2,15	1,78	1,28	1,92	0,91	0,61
Alquitrán clase III (g/Nm <sup>3</sup> seco)	4,96	4,01	4,10	10,90	6,81	4,67	4,42	4,17	2,40
Alquitrán clase IV (g/Nm <sup>3</sup> seco)	4,60	4,42	3,57	5,23	5,27	4,55	4,38	2,45	2,11
Alquitrán clase V (g/Nm <sup>3</sup> seco)	0,28	0,31	0,21	0,35	0,35	0,27	0,24	0,14	0,13
Alquitranes solubles en agua (g/Nm <sup>3</sup> seco)	1,68	0,78	0,79	2,03	1,67	1,19	1,83	0,85	0,57
Concentración NH <sub>3</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> seco)	2190	840	n.d.	2300	1990	1920	2970	2550	1390
Caudal gas <sup>d</sup> (Nm <sup>3</sup> seco/h)	29,1	27,5	25,5	29,4	27,7	26,0	31,5	30,4	28,1
<b>Variables de proceso</b>									
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0	1,2	1,2
PCI <sup>e</sup> (gases on-line, seco)	5,8	5,2	4,7	5,9	5,2	4,6	6,1	5,6	4,9
PCI <sup>e</sup> real (con humedad, C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> y alquitrán)	n.d. <sup>c</sup>	6,1	5,5	7,0	6,2	5,5	7,2	n.d. <sup>c</sup>	5,7
Eficiencia gasificación (gases on-line) (%)	55	60	59	57	61	60	61	69	67
Eficiencia gasificación real (%)	n.d. <sup>c</sup>	82	79	79	83	81	84	n.d. <sup>c</sup>	88
Conversión carbono (%)	89	93	95	90	94	94	88	92	93

<sup>a</sup> Medido a la temperatura media del lecho y basado en el caudal de aire a la entrada

<sup>b</sup> Medido a la temperatura media del freeboard y basado en el caudal de gas generado seco a la salida

<sup>c</sup> n.d.: dato no disponible

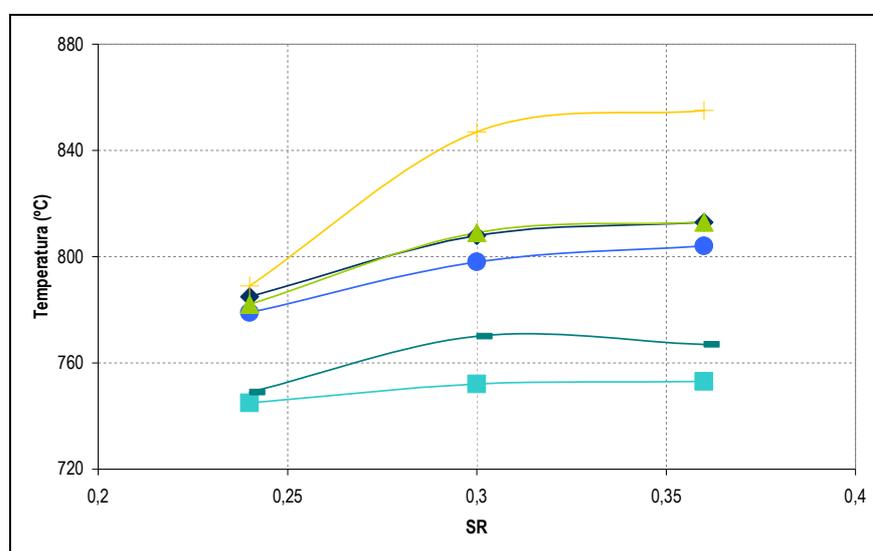
<sup>d</sup> Calculado por balance de masa

<sup>e</sup> PCI expresado en MJ/Nm<sup>3</sup>

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. Pruebas con aire secundario

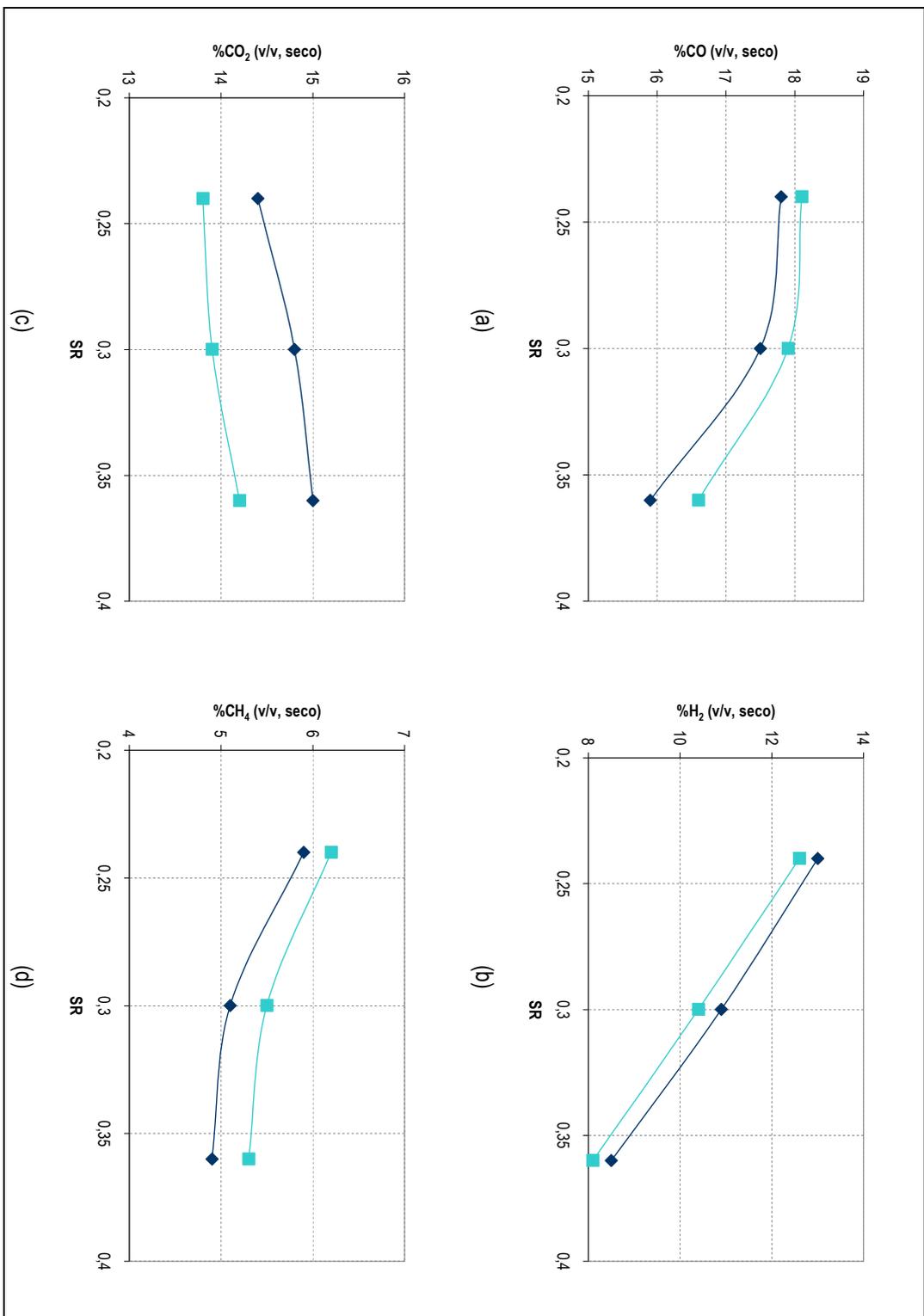
El efecto del uso de aire secundario (AS) sobre la temperatura en el lecho y en el freeboard se muestra en la figura 4.1, donde puede apreciarse cómo el uso de AS disminuye la temperatura media del lecho con respecto al caso de no utilizarlo, elevando a su vez la temperatura media del freeboard. En la figura también se muestra el valor de temperatura correspondiente al sensor de temperatura más próximo al anillo de entrada de AS (TT-5). En comparación con el valor de la temperatura media del freeboard, puede apreciarse que el valor de TT-5 es sustancialmente mayor, hasta 50 °C, formándose una zona de alta temperatura en el punto de inyección de AS.



**Figura 4.1.** Temperaturas como función de SR sin AS: media lecho (♦), media freeboard (■) y TT-5 (▲); y con AS: media lecho (●), media freeboard (▼) y TT-5 (+)

Estos comportamientos son razonables con respecto a lo que cabría esperar, ya que al conservarse el valor total de la SR aportada al reactor, el introducir parte del aire por el freeboard se traduce en una menor combustión parcial de la biomasa en el lecho, y una combustión de parte de los gases combustibles en el freeboard. Estos resultados están en consonancia con los reportados por Narváez y otros [Narváez, 1996]. Sin embargo, son distintos a los presentados por Pan y otros [Pan, 1999], en los que no se aprecia una elevación de temperatura en el freeboard, ya que la inyección de aire secundario se realizó en la parte central del lecho, consumiéndose todo el oxígeno en el lecho y homogenizándose la temperatura.

El efecto de la inyección de AS sobre la composición del gas generado se representa como función de la SR en la figura 4.2, donde puede apreciarse que existen pequeñas diferencias en la composición al utilizar AS.



**Figura 4.2.** Evolución de las composiciones como función de la SR sin uso de AS (◆) y con uso de AS (■):  
 (a) monóxido de carbono, (b) hidrógeno, (c) dióxido de carbono y (d) metano

Al introducir menor cantidad de aire en el lecho, disminuye la SR, con lo cual (como se observó en el capítulo 3) tiende a generarse una mayor cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono, disminuyendo el CO<sub>2</sub>. Al pasar al freeboard, el gas se pone en contacto con el AS, observándose que el CO y el CO<sub>2</sub> no se ven demasiado afectados por la combustión parcial, siendo el hidrógeno el que más rápido se consume (hasta agotar el oxígeno), razón por la cual su concentración disminuye hasta valores algo menores de los generados si no se usa AS. El caso del metano podría ser una consecuencia de un ligero craqueo de hidrocarburos y alquitranes.

Estos resultados no están en consonancia con los publicados por Pan y otros [Pan, 1999], en los que se muestra que el contenido de CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> disminuye ligeramente al aumentar el uso de AS (el contenido en CH<sub>4</sub> no se midió). Estas diferencias se pueden explicar si se tiene en cuenta que en esos ensayos no se mantuvo constante el valor de la SR, sino que ésta se movió simultáneamente junto al %AS, dando lugar a una mayor combustión parcial al aumentar la cantidad de AS introducida. En los resultados mostrados por Narváez y otros [Narváez, 1996], en los que la SR se mantiene constante y sólo cambia el %AS, los valores de CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> aumentan con el uso de AS, mientras que el CO<sub>2</sub> disminuye. Estos resultados se corresponden con los aquí presentados, a excepción del comportamiento del hidrógeno. La justificación de este comportamiento podría ser que en las pruebas presentadas por Narváez y otros [Narváez, 1996] se haya producido un mayor reformado/craqueo de hidrocarburos, dando lugar a un mayor contenido de hidrógeno.

En el caso de gasificación de biomasa, el principal compuesto nitrogenado que se forma (sin contar el nitrógeno molecular) es el amoníaco, suponiendo su contenido aproximadamente el 90% de los contaminantes nitrogenados que se forman [Leppälähti, 1992]. Como puede observarse en la tabla 4.2, los resultados no presentan una tendencia clara sobre el uso de AS (debido a que sólo se disponen de medidas en cuatro de los seis ensayos realizados), si bien parece que el contenido de amoníaco disminuye a medida que aumenta la SR, siendo éste un comportamiento que podría justificarse como consecuencia de la combustión de parte del NH<sub>3</sub> a NO<sub>x</sub>, no disponiéndose de datos experimentales que avalen esta cuestión.

En la figura 4.3 se muestra el efecto del uso de AS sobre el contenido de alquitranes en el gas producto. La figura 4.3-a muestra la concentración de alquitrán gravimétrico en el gas frente a la SR, observándose cómo, en función de la SR, el uso de AS puede reducir (baja SR), mantener constante (media SR) o incluso llegar a aumentar (alta SR) el contenido de alquitranes en el gas. En la figura 4.3-b se observa que este comportamiento es prácticamente el mismo si se expresa en referencia a la cantidad de biomasa (s.s.c.) alimentada al reactor. Este comportamiento puede justificarse si se tiene en cuenta que para valores elevados de la SR, la temperatura de operación del lecho es mayor y, por tanto, los alquitranes formados en la etapa de pirólisis tienden a formar compuestos policíclicos aromáticos más pesados. Estos compuestos son, además, más refractarios, de modo que no se craquean con la misma facilidad en el freeboard. Para profundizar en esta cuestión, se presenta en la figura 4.4 la caracterización de las distintas familias de alquitranes frente a la SR para las pruebas sin y con AS.

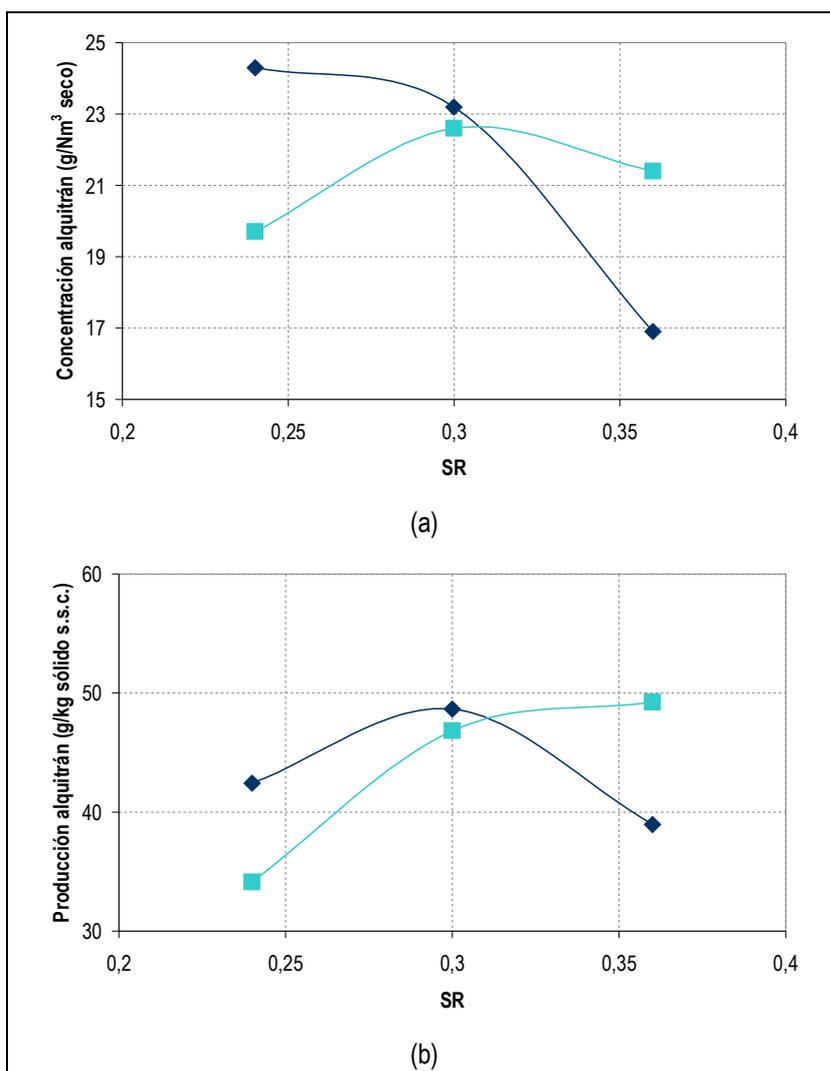
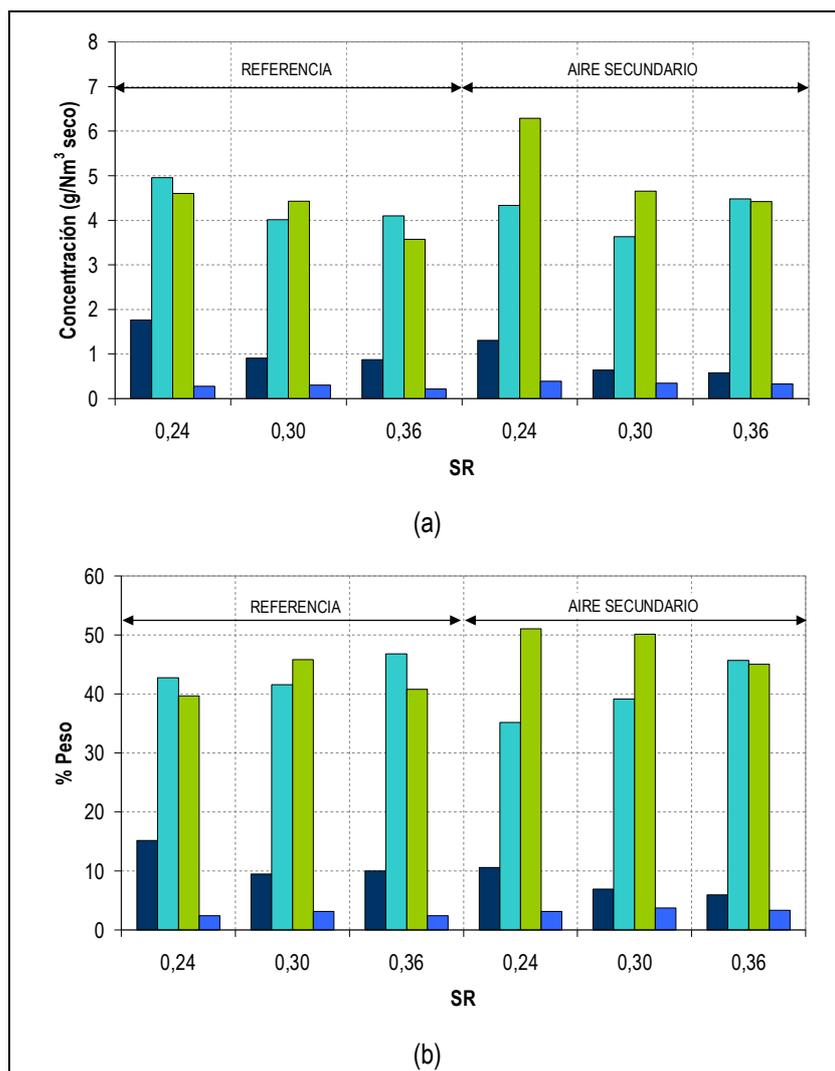


Figura 4.3. Efecto de la SR sobre el contenido de alquitranes sin AS (◆) y con AS (■): (a) Concentración de alquitrán gravimétrico total y (b) Producción de alquitrán gravimétrico total

En la figura 4.4-a puede observarse que, en las pruebas sin AS (pruebas de referencia), el aumento de la SR conlleva una disminución de la concentración de todas las clases de alquitrán representadas, si bien esta reducción parece mayor para la clase II (compuestos heterocíclicos). Estos resultados están en correspondencia con los presentados por van Paasen y otros [van Paasen, 2004], con la excepción de los correspondientes a la clase V (hidrocarburos poliaromáticos pesados), los cuales deberían aumentar su concentración con la temperatura, mientras que en el trabajo aquí presentado disminuyen ligeramente. La razón principal que justificaría este comportamiento es la temperatura relativamente baja de operación del gasificador en comparación con las presentadas en los experimentos de van Paasen y otros [van Paasen, 2004]. La comparativa con el trabajo realizado por Kinoshita y otros [Kinoshita, 1994] resulta difícil, ya que en ese trabajo se variaron de manera independiente tanto la temperatura como la SR, cuestión que no sería posible realizar en un gasificador operando de manera autotérmica.



**Figura 4.4.** Efecto de la SR y del uso de AS sobre los distintos alquitranes generados expresados como: (a) concentración (g/Nm<sup>3</sup> seco) y (b) porcentaje en peso de las distintas clases: clase II (■), clase III (■), clase IV (■) y clase V (■)

En la figura 4.4 también se observa que el uso de AS tiende a reducir los compuestos heterocíclicos (clase II) y los compuestos aromáticos de un anillo (clase III) para los valores ensayados, así como el aumento de los alquitranes más pesados (clases IV y V). Este comportamiento está en consonancia con las argumentaciones realizadas con respecto al contenido gravimétrico total, en las que se comenta cómo altas temperaturas conducen a un mayor contenido en alquitranes pesados (clases IV, V y algunos de la clase III), mediante posibles mecanismos de polimerización. Esto, finalmente, se traduce en que el uso de AS eleva el punto de rocío de la mezcla, como se representa en la figura 4.5, en la que, también, se observa que el aumento de la SR reduce ligeramente la temperatura de rocío del gas, si bien los resultados son muy similares para todos los ensayos. La razón de esta similitud se debe a que el punto de rocío está prácticamente determinado por los compuestos más pesados (clase V) y éstos presentan valores de similar orden de magnitud (entre 0,2 y 0,4 g/Nm<sup>3</sup>), de manera que al utilizar la aplicación para la determinación de la temperatura de rocío [Theresites, 2007] se obtienen resultados bastante parecidos.

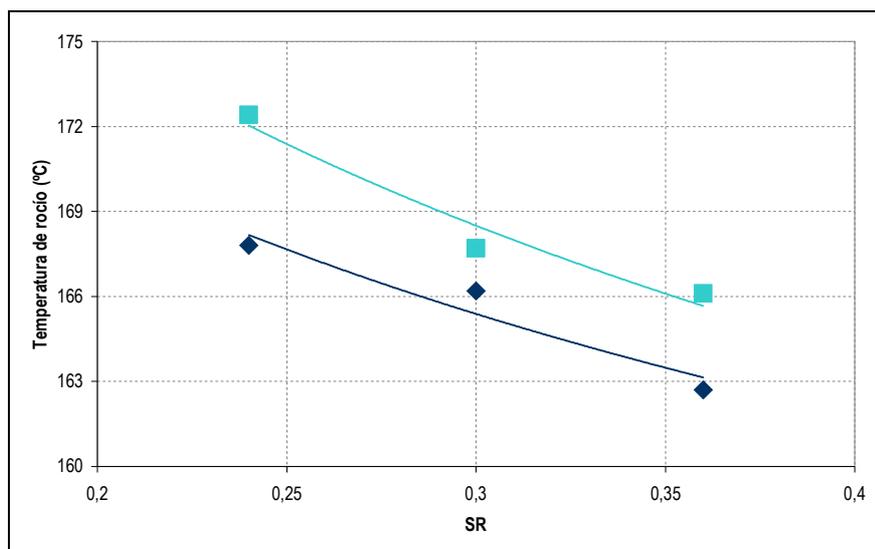


Figura 4.5. Efecto de la SR sobre el punto de rocío de los alquitranes generados sin AS (◆) y con AS (■)

En la figura 4.6 se muestra otra cuestión interesante, como es que el contenido de alquitranes solubles en agua (fundamentalmente, fenol) disminuye con la inyección de AS. Éste es un resultado importante para sistemas concebidos para un posterior lavado del gas producto. Además, el resultado era esperable debido al aumento de la temperatura en el freeboard [Kinoshita, 1994], [Milne, 1998].

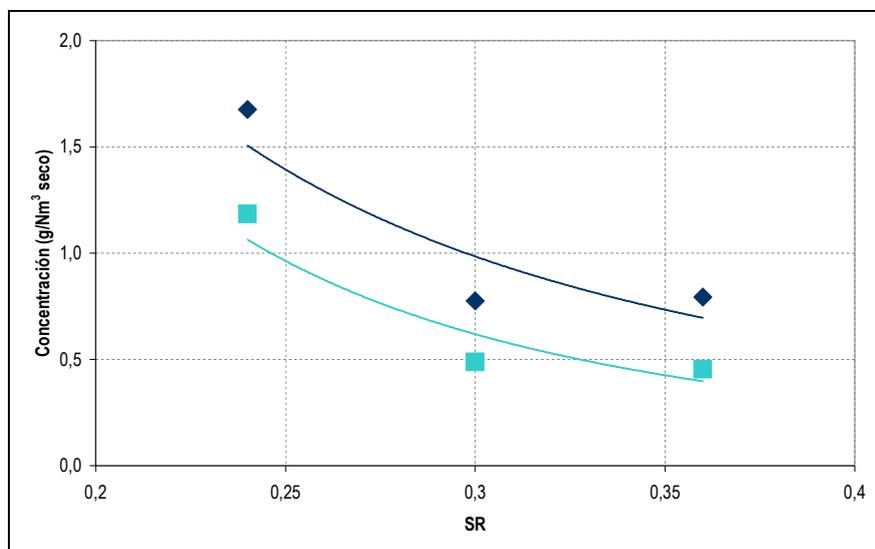
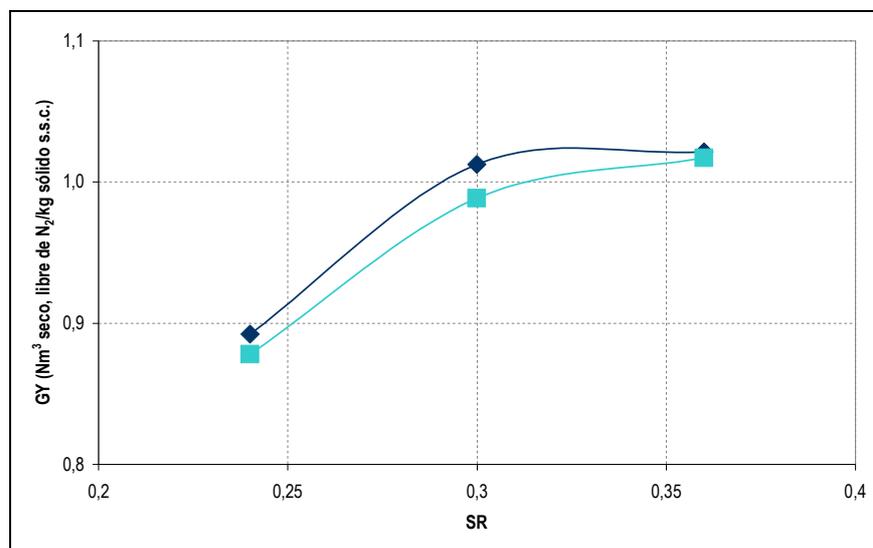


Figura 4.6. Efecto de SR sobre la concentración de alquitranes solubles en agua sin AS (◆) y con AS (■)

La producción de gas está representada en la figura 4.7, observándose que la GY prácticamente no se ve afectada por el uso de AS. No ha sido posible comparar este resultado con otros estudios al no reportarse estos valores, pero parece que los resultados obtenidos son razonables, puesto que la concentración de gases permanentes, tanto los medidos on-line como los

medidos en discontinuo, principalmente  $C_2$  y  $C_3$  (ver tabla 4.2), no se ve muy afectada por el uso de AS, razón por la que se mantiene prácticamente constante la GY para una SR dada.



**Figura 4.7.** Efecto de la SR sobre producción de gas: sin AS (◆) y con AS (■)

El poder calorífico inferior del gas generado, como función de la SR y del uso de AS, se muestra en la figura 4.8, representando los valores correspondientes a la contribución de los gases medidos exclusivamente on-line ( $CO$ ,  $H_2$  y  $CH_4$ ), en base seca y con nitrógeno, y el correspondiente al valor prácticamente real del gas, es decir, teniendo en cuenta el aporte energético del alquitrán (con la excepción de los no determinables por medio de GC, es decir, la clase I), de los gases no condensables tipo  $C_2$  y  $C_3$ , el contenido en humedad y la dilución con nitrógeno. Puede apreciarse que el valor del PCI real es, aproximadamente, un 15% mayor que el obtenido a partir de la medida on-line. En la figura también puede verse como el PCI del gas prácticamente no se ve afectado por el uso de AS, manteniéndose entre los valores normales reportados en la bibliografía. Esto se debe a que, aunque las familias de alquitranes cambian con la inyección de AS, el aporte energético en que se traduce estos cambios es relativamente pequeño (del orden de 0,1-0,2 MJ/Nm<sup>3</sup>).

Los valores de PCI reportados por Pan y otros [Pan, 1999] muestran que el uso de aire secundario disminuye el valor del poder calorífico del gas. Este comportamiento se debe, como se comentó anteriormente, a que en el citado trabajo no se mantuvo constante el valor de SR, aumentándolo entre las distintas pruebas, razón por la cual disminuye el PCI. En el estudio de Narváez y otros [Narváez, 1996] se observa que el uso de aire secundario aumenta el valor del poder calorífico, pasando de 5,4 a 6 MJ/Nm<sup>3</sup>, si bien en esos valores no se recoge el aporte de los alquitranes al PCI.

La eficiencia energética, basada tanto en el PCI real como en el determinado a partir de gases on-line, se encuentra representada en la figura 4.9, comprobándose que la inyección de AS, prácticamente, no modifica los valores de la eficiencia energética, ya que ni la producción ni el

poder calorífico del gas cambian apreciablemente, como se ha ido relatando a lo largo de este capítulo. También puede observarse en la figura 4.9 que la contribución de los hidrocarburos tipo C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> y los alquitranes suponen entorno a un 20% de la eficiencia energética fría, siendo este resultado una consecuencia del elevado poder calorífico que aportan los hidrocarburos ligeros y del aumento de gas producido cuando se tiene en cuenta la humedad del gas.

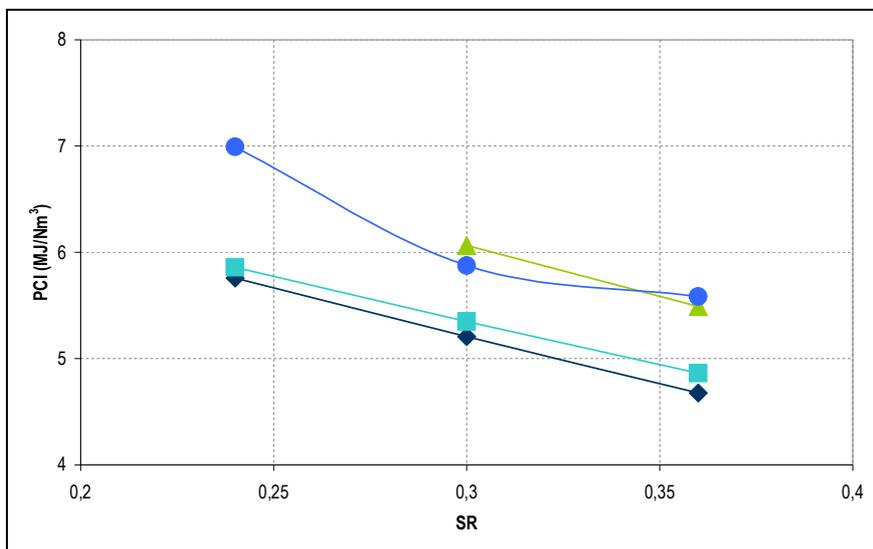


Figura 4.8. Efecto de la SR sobre el PCI del gas a partir de la composición on-line: sin AS (◆) y con AS (■); y considerando la humedad, los hidrocarburos ligeros y los alquitranes: sin AS (▲) y con AS (●)

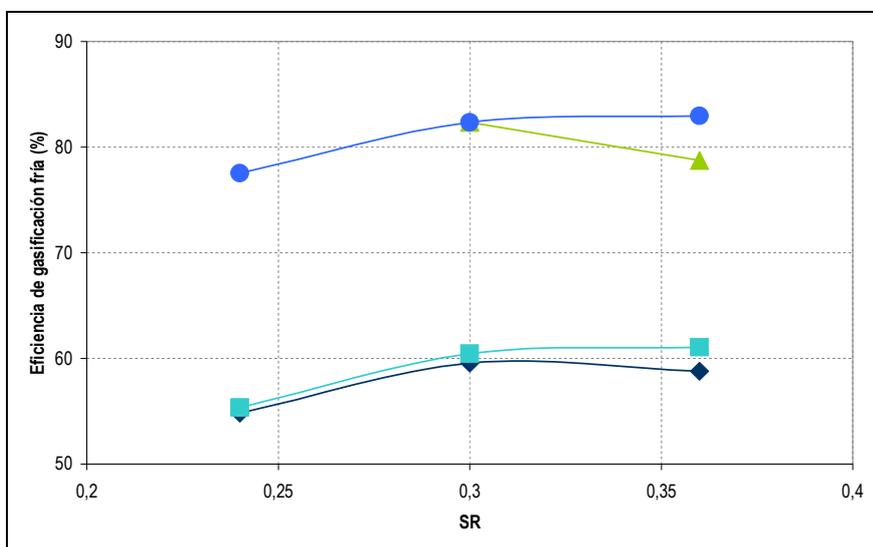


Figura 4.9. Efecto de la SR sobre la eficiencia de gasificación fría a partir de la composición on-line: sin AS (◆) y con AS (■); y considerando la humedad, los hidrocarburos ligeros y los alquitranes: sin AS (▲) y con AS (●)

En la figura 4.10 está representado el efecto del AS sobre la conversión de carbono para las SR ensayadas. Como puede comprobarse, los valores de conversión de carbono son algo menores (un 3–5%) al inyectar AS, pudiendo ser una consecuencia de la reducción de la SR en la

zona del lecho cuando se introduce AS, la cual conlleva una disminución de la temperatura. Por desgracia, no existe en la bibliografía ningún estudio que permita comparar los valores aquí obtenidos y profundizar en esta cuestión.

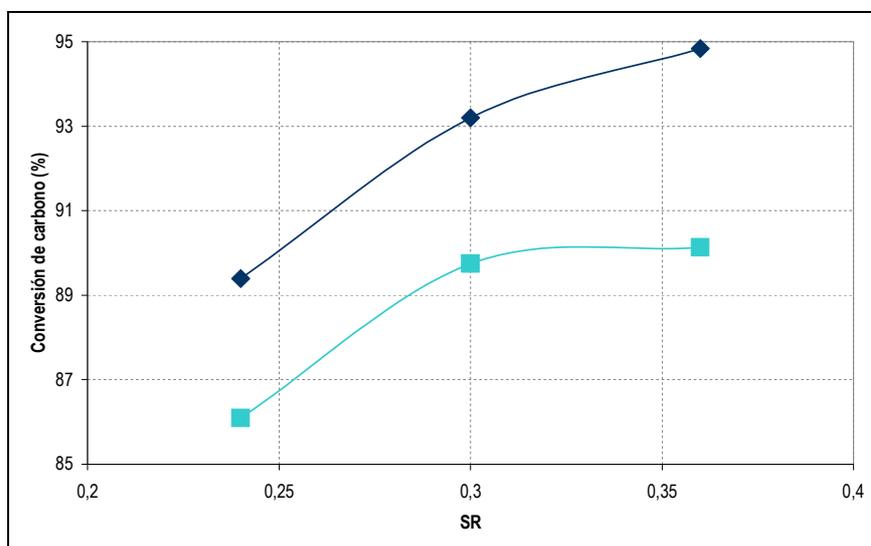


Figura 4.10. Efecto de la SR sobre la conversión de carbono: sin AS (◆) y con AS (■)

#### 4.3.2. Pruebas con aditivos

La figura 4.11 representa la evolución de la temperatura del lecho frente a la SR para las pruebas realizadas con ofita, mezcla ofita-alúmina y mezcla ofita-cal, observándose que al utilizar aditivos la temperatura es ligeramente inferior. Este comportamiento puede ser una consecuencia de las reacciones de reformado/craqueo promovidas por los aditivos [Corella, 2004b], de carácter endotérmico.

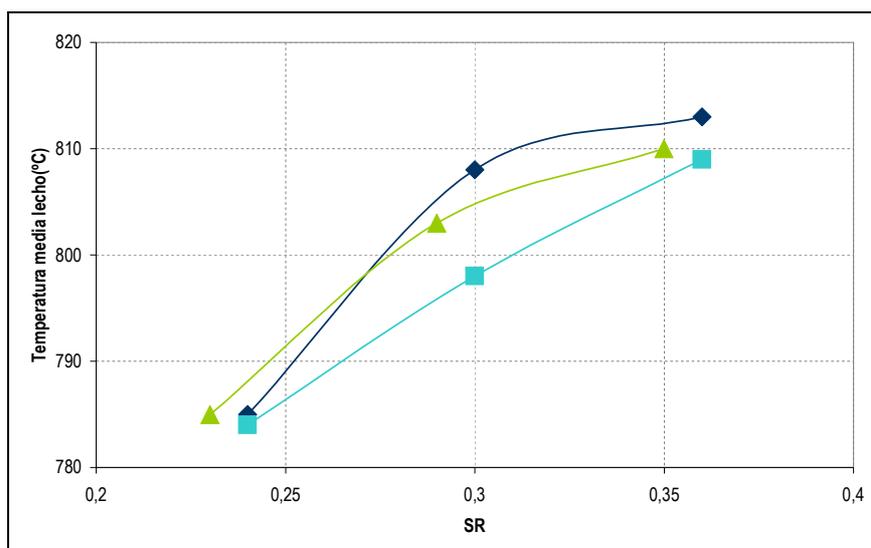
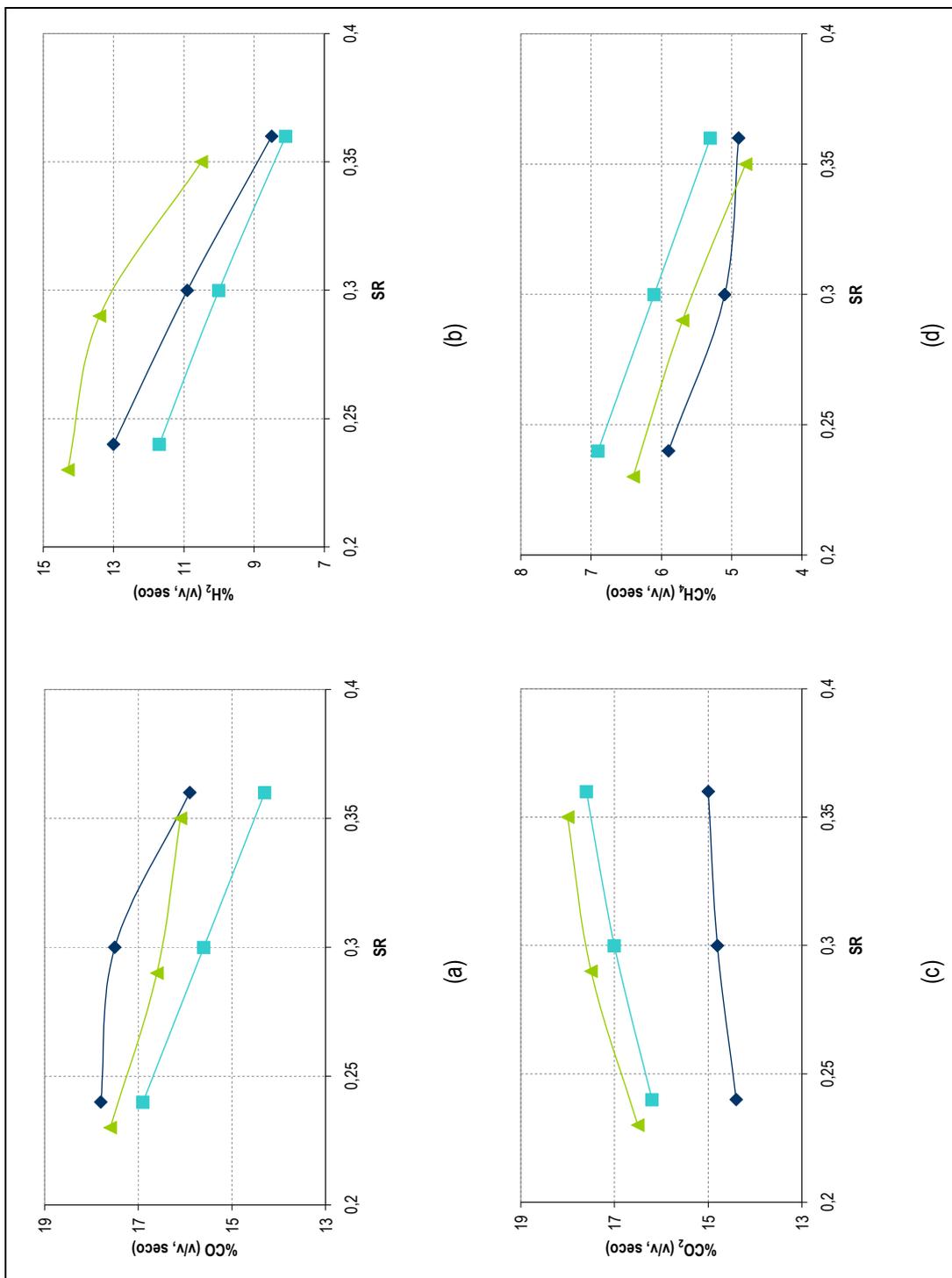


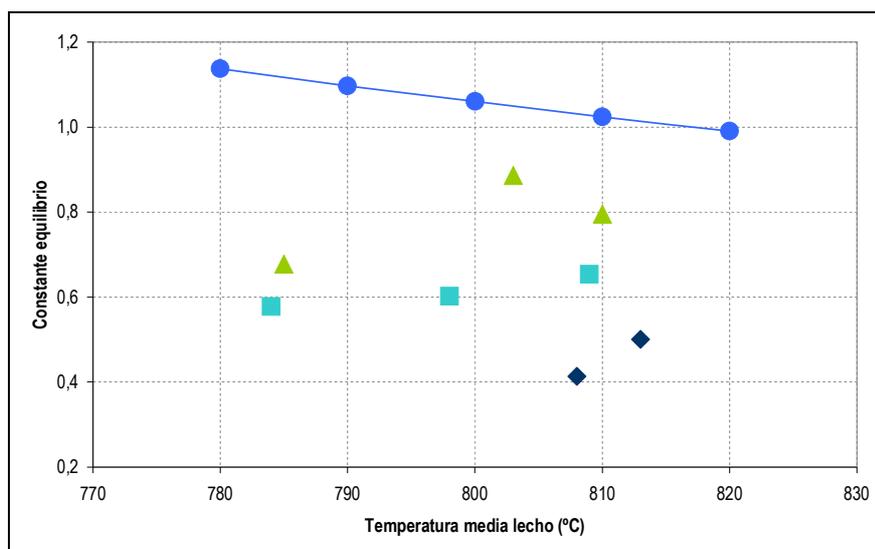
Figura 4.11. Temperaturas medias del lecho como función de la SR con distintos mezclas de sólidos: ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)

La disminución de temperatura también afecta a la devolatilización y a las reacciones de gasificación del carbonizado. El conjunto de reacciones de devolatilización, gasificación, reformado, y craqueo son las encargadas de determinar la composición final del gas, que se muestra en la figura 4.12. Sin embargo, el elevado número de fenómenos involucrados hace difícil precisar cuál es el encargado de cada comportamiento en la composición. Además, según se adelantó en el capítulo 1, la composición del gas se encuentra alejada del equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua, como se muestra en la figura 4.13, donde se ha comparado la constante de equilibrio real de esta reacción con la obtenida de manera experimental a partir de los datos de composición.

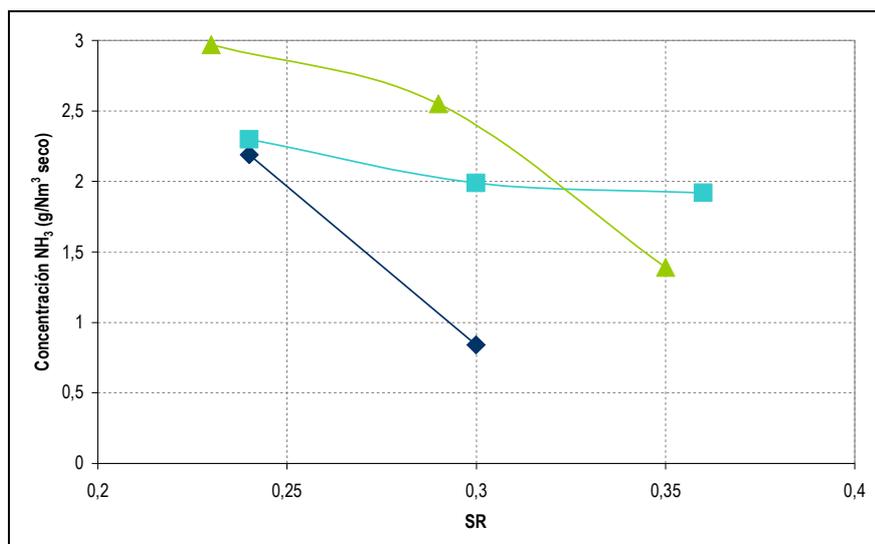
Es bien conocido [Devi, 2003], [Paterson, 2005], [Zhuo, 2002] que el uso de aditivos puede afectar al contenido de compuestos nitrogenados formados durante el proceso de gasificación. En la figura 4.14 se muestra el efecto del uso de aditivos en el contenido de  $\text{NH}_3$  del gas generado, para distintos valores de la SR, donde se puede observar que la concentración disminuye al aumentar la SR. El uso de aditivos hace aumentar la concentración de  $\text{NH}_3$ , siendo ésta una consideración desfavorable en caso de instalaciones con un tratamiento secundario de limpieza.



**Figura 4.12.** Composiciones principales del gas como función de la SR con distintos mezclas de sólido: ofita (♦), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲). (a) Monóxido de carbono, (b) hidrógeno, (c) dióxido de carbono y (d) metano

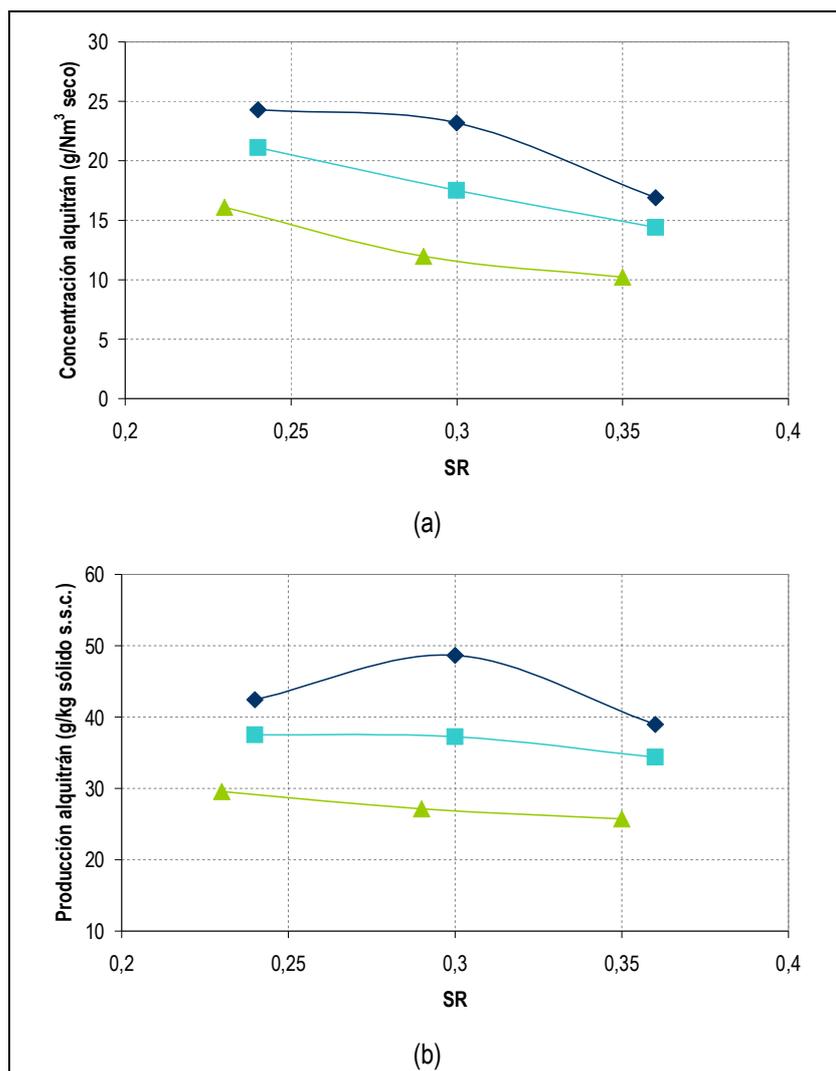


**Figura 4.13.** Comparativa del acercamiento al equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua entre los distintos sólidos usados [ofita (♦), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)] y los valores reales de la constante (●) en función de la temperatura de operación del gasificador



**Figura 4.14.** Concentración de amoníaco en el gas producto como función de la SR con distintas mezclas de sólidos: ofita (♦), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)

El efecto del uso de aditivos sobre el contenido gravimétrico de alquitranes en el gas producto como una función de la SR se muestra en la figura 4.15. En la figura 4.15-a se observa que la concentración de alquitranes disminuye con los aditivos, siendo más marcado el efecto de la cal, con una reducción de hasta el 50%, que el de la alúmina (máxima reducción del 25%). Estas tendencias son similares si se representa la producción de alquitrán por kg de biomasa (s.s.c.), como se aprecia en la figura 4.15-b.

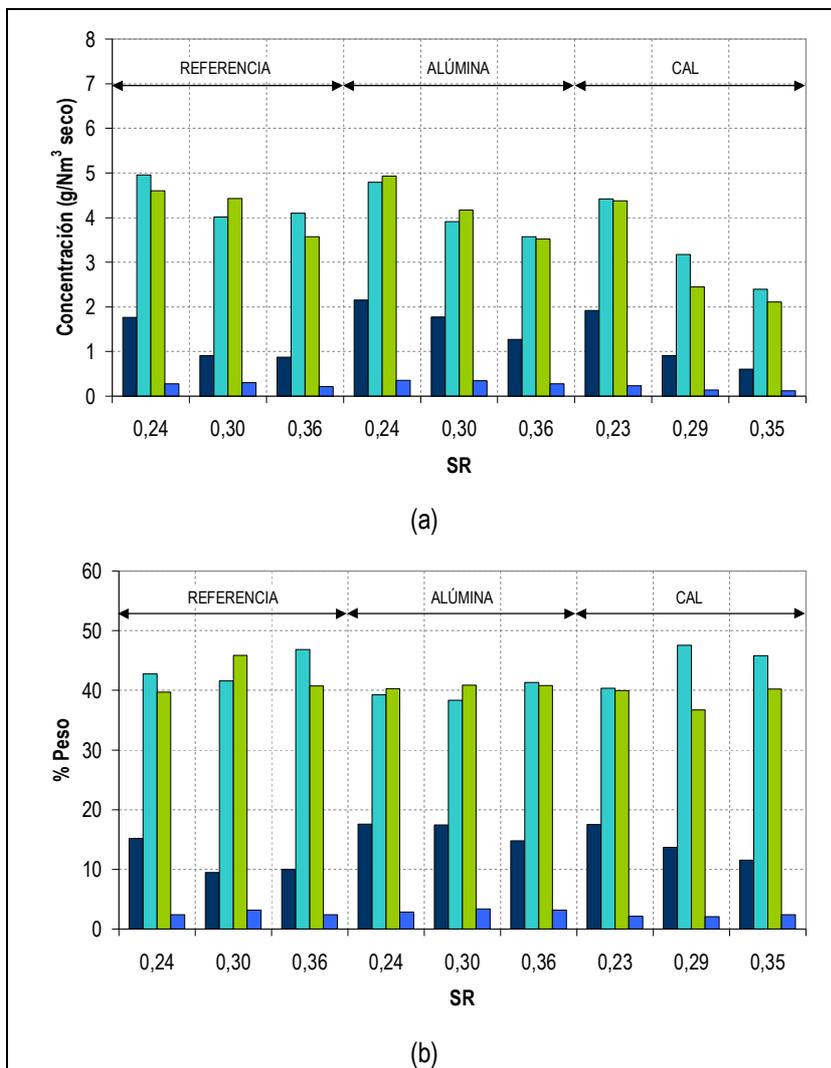


**Figura 4.15.** Efecto de la SR sobre el contenido de alquitranes con ofita (♦), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲).  
(a) Concentración de alquitrán gravimétrico total y (b) producción de alquitrán gravimétrico total

En la figura 4.16 se muestran las distintas especies de alquitranes que aparecen en el gas producto para los ensayos realizados. En la figura 4.16-a se representan las concentraciones de las distintas clases de alquitrán para los experimentos con distintos sólidos en el reactor y valores de la SR, apreciándose cómo el uso de alúmina reduce muy ligeramente el contenido en alquitranes de las clases III y IV, mientras que hace aumentar de manera considerable el contenido para las clases II y V. En el caso del uso de cal, se muestra una actividad catalítica sustancialmente mayor, observándose una reducción en todas las clases de alquitranes, si bien ésta es muy poco acusada para los compuestos de clase II.

Si se examina la distribución porcentual de familias de alquitrán (figura 4.16-b), puede comprobarse que los compuestos pesados (clase IV y V) disminuyen en su porcentaje con respecto al total de la muestra con el uso de cal, aumentando las clases más ligeras (II y III). Por su parte, para la mezcla ofita-alúmina, los porcentajes correspondientes a la clase III y IV disminuyen con respecto a la referencia (sólo ofita). Como el efecto de los aditivos sobre los compuestos más

pesados (clase V) es bajo en ambos aditivos, no se aprecian cambios importantes en la temperatura de rocío de la mezcla (figura 4.17).



**Figura 4.16.** Efecto de la SR y del uso de aditivos sobre los distintos alquitranes generados expresados como (a) concentración y (b) porcentaje en peso de las distintas clases: clase II (■), clase III (■), clase IV (■) y clase V (■)

En la figura 4.18 se muestra el efecto de los aditivos sobre los alquitranes solubles en agua, comprobándose que el uso de alúmina eleva la concentración de éstos. Por otra parte, la cal reduce levemente su contenido. Estos son resultados a considerar para una posible limpieza adicional del gas mediante lavado.

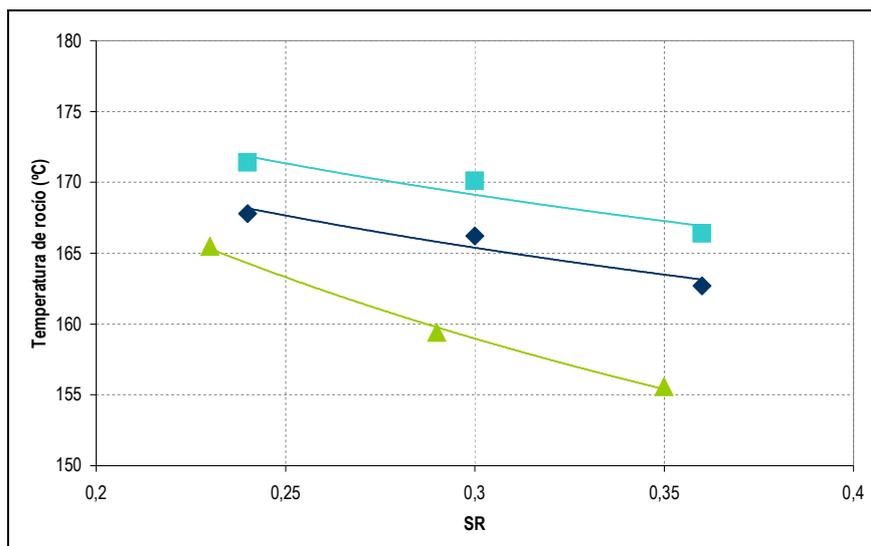


Figura 4.17. Efecto de la SR sobre el punto de rocío de los alquitranes generados con ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)

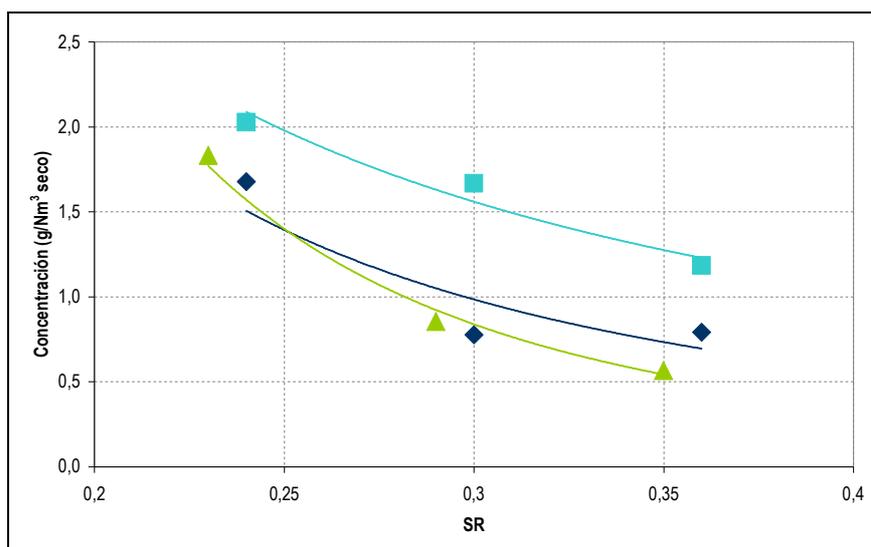


Figura 4.18. Efecto de la SR sobre la concentración de alquitranes solubles en agua para: ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)

En la figura 4.19 se representa la evolución de la producción de gas frente a la SR para los tipos de material de lecho ensayados, observándose que el reformado de alquitranes se traduce en un aumento de la GY, siendo este efecto mayor en la cal. Estos resultados están en consonancia con observados en la figura 4.15.

El PCI del gas solamente se ve parcialmente afectado con los aditivos, como se observa en la figura 4.20, tanto si se tienen en consideración sólo los componentes analizados on-line como si se tienen en cuenta todos los componentes cuantificados.

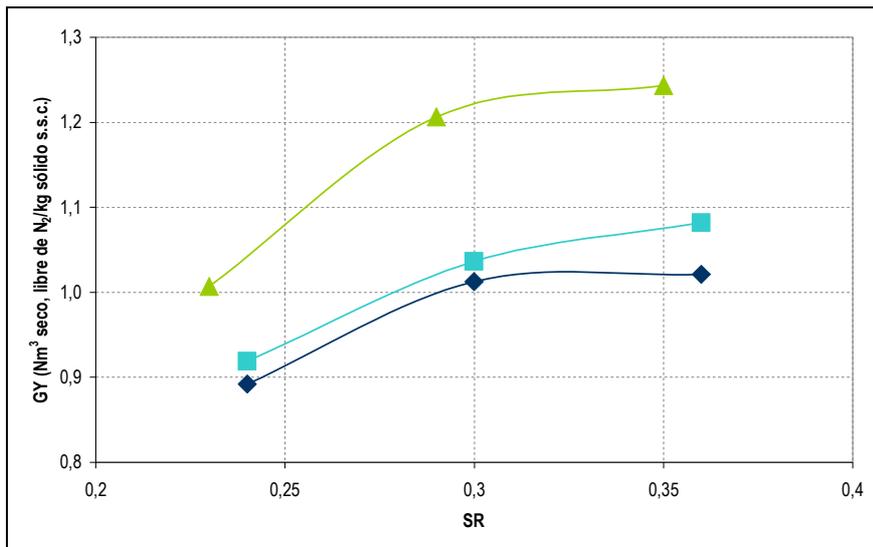


Figura 4.19. Producción de gas producto como función de la SR con distintas mezclas de sólidos: ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)

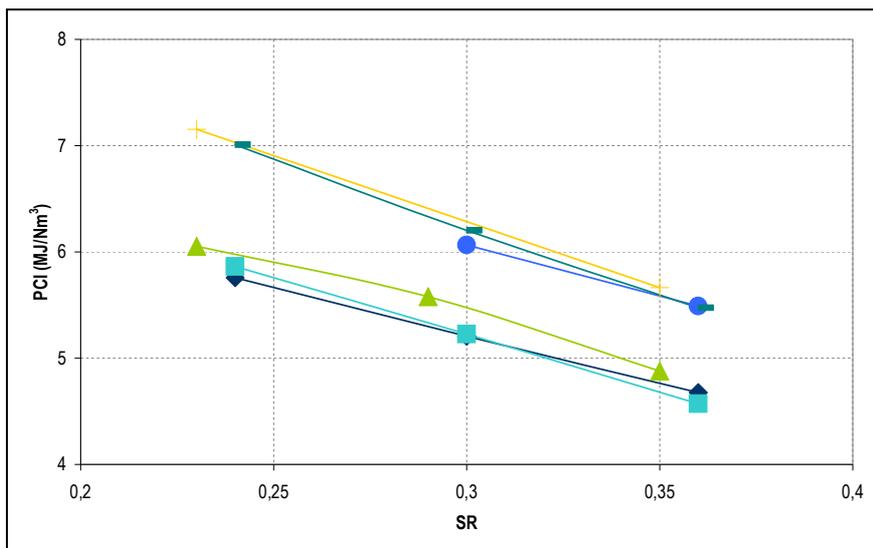
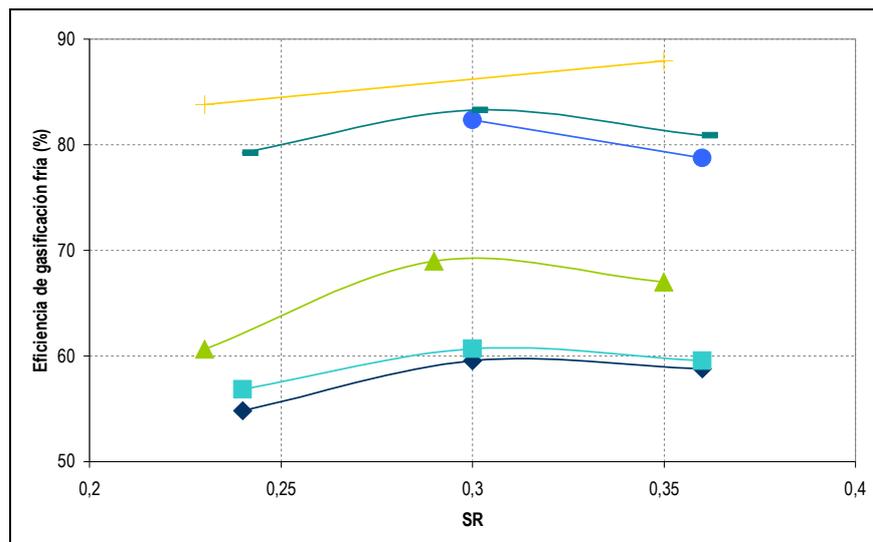


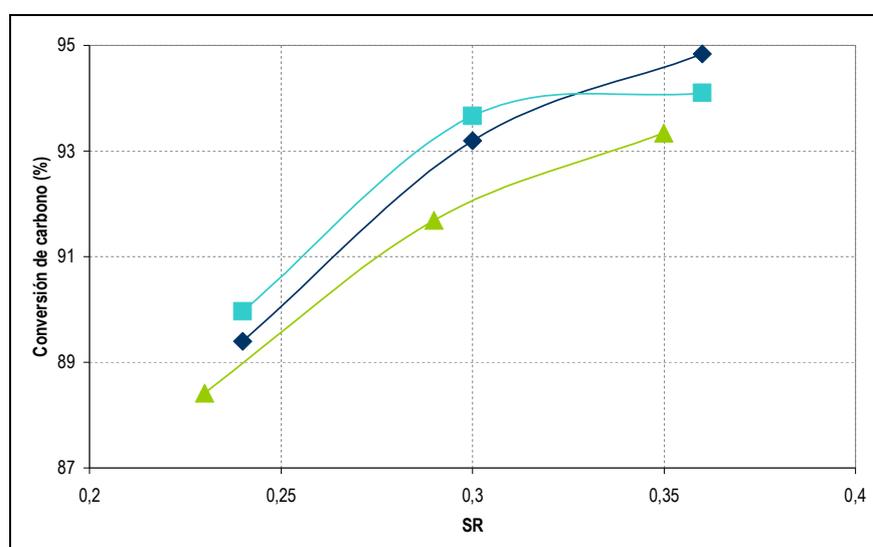
Figura 4.20. Efecto de la SR sobre el PCI del gas medido on-line con: ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲); y considerando la humedad, los hidrocarburos ligeros y los alquitranes: ofita (●), ofita-alúmina (—) y ofita-cal (+)

La figura 4.21 muestra la evolución de la eficiencia energética del gas frío basada en el PCI del gas real y en el PCI de los gases permanentes medidos on-line. Puede observarse que la eficiencia energética cuando se añade cal como aditivo es mayor que en las pruebas en las que se utiliza ofita, debido al aumento de la GY, como se puso en manifiesto en las figuras 4.19 y 4.20. Puede comprobarse que la contribución de los hidrocarburos ligeros y los alquitranes llega a suponer hasta un 20%. En la figura 4.21 también se observa que el valor óptimo de la eficiencia se encuentra en el entorno de la SR=0,3.



**Figura 4.21.** Efecto de la SR sobre la eficiencia energética fría del gas a partir de medidas on-line con: ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲); y considerando la humedad, los hidrocarburos ligeros y los alquitranes: ofita (●), ofita-alúmina (—) y ofita-cal (+)

La conversión de carbono como función de la SR está representada en la figura 4.22, en la que puede observarse que el uso de distintos aditivos no es especialmente influyente en la conversión alcanzada, obteniéndose valores parejos para las tres mezclas probadas.



**Figura 4.22.** Conversión de carbono como función de SR con distintas mezclas de sólidos: ofita (◆), ofita-alúmina (■) y ofita-cal (▲)

De manera general, las diferentes propiedades tanto físicas como químicas de los sólidos usados, así como las diferentes reacciones que pueden suceder durante el proceso de gasificación (ya de por sí muy complejo), hacen difícil identificar los factores más influyentes en cada uno de los resultados que se han ido presentando a lo largo de la presente sección. Globalmente, parece que la actividad catalítica, tanto de la alúmina como de la cal, promueve reacciones de reformado, principalmente, y de craqueo de alquitranes [Corella, 2004b], las cuales modifican la

composición tanto del gas como de los alquitranes generados. Estas tendencias están en consonancia con las descritas en otros trabajos en las que se han utilizado diferentes aditivos, tanto en gasificación autotérmica y alotérmica, como en trabajos con agentes gasificantes distintos al aire [Walawender, 1981], [Kinoshita, 1994], [Narváez, 1996], [Olivares, 1997], [Gil, 1999b], [Rapagna, 2000], [Corella, 2004], [Weerachanchai, 2009].

Las reacciones de reformado y craqueo promovidas por la presencia de aditivos suelen ser mayoritariamente endotérmicas, razón por la cual la temperatura del reactor puede disminuir en comparación con una operación sin aditivos (en este caso con ofita), tal y como se ha puesto de manifiesto en la figura 4.11. Este comportamiento (aumento de reformado y disminución de temperatura) son dos efectos contrapuestos sobre el contenido de alquitranes, en los que a la vista de los resultados presentados en la figura 4.15, parece ser más importante el reformado. Distintos trabajos publicados [Delgado, 1996], [Corella, 2006] abordaron este tema, llegando a la conclusión de que existe un límite de temperatura por debajo del cual la actividad catalítica de los aditivos es muy reducida. En los experimentos aquí realizados, parece ser que las temperaturas de operación siguen siendo suficientemente altas para que las conversiones de alquitrán sean apreciables.

Otra consideración importante es la influencia de la concentración de aditivo en el reactor. En los ensayos aquí realizados se han utilizado las mismas cantidades iniciales de alúmina y cal y, además, no se aportó aditivo junto con la alimentación, ni se extrajo sólido por el rebosadero. Sin embargo, durante la evolución de una prueba la concentración de aditivo no tiene por qué ser la inicialmente cargada en el reactor, puesto que existen dos factores que afectan al inventario en el reactor, como son: (1) la acumulación inicial de carbonizado y ceniza desde el arranque hasta el régimen permanente y (2) los arrastres de aditivo, que se pueden ver potenciados por fenómenos de atrición en el lecho.

Para evaluar este último factor, se analizó el contenido de silicio, aluminio y calcio tanto en las muestras tomadas del interior del reactor como en las cenizas recogidas en los ciclones. En la tabla 4.4 se presentan las concentraciones típicas de estos elementos, recogidos del interior del reactor, en un instante cercano a la finalización de una prueba, de manera que puede suponerse que se alcanzó el régimen permanente de composición de sólidos en el interior del gasificador. Como cabría esperar, el contenido en Si es mucho mayor en la prueba en la que sólo se usó ofita, debido a la composición de la misma. De igual modo, la concentración de Si es muy similar en las pruebas en las que se usaron aditivos. Sin embargo, puede observarse que el contenido de Al de la prueba con alúmina es sensiblemente superior que el contenido en Ca de la prueba con cal. Esta comparación sugiere que existe una mayor pérdida de cal durante una prueba con mezcla ofita-cal que durante una prueba ofita-alúmina.

En la tabla 4.5 se muestran los valores medios de los análisis de Si, Al y Ca en las cenizas recogidas en los ciclones durante los distintos ensayos realizados. Como se observa, se confirma la tendencia comentada anteriormente, encontrándose una cantidad de calcio considerable

en las cenizas de gasificación. El comportamiento reportado en las tablas 4.4 y 4.5 no hace más que confirmar una tendencia severa a la atrición y al arrastre de la cal, como es bien conocido [Ray, 1987], [Li, 2000], [Scala, 2000].

**Tabla 4.4.** Valores típicos de la concentración de silicio, aluminio y calcio en el interior del gasificador para pruebas con distintas mezclas de sólidos

Prueba	Concentración (g/kg sólido interior seco)		
	Si	Al	Ca
<i>Ofita</i>	328	47	39
<i>Ofita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	167	212	16
<i>Ofita-CaO</i>	182	31	167

**Tabla 4.5.** Valores típicos de la concentración de silicio, aluminio y calcio en las cenizas de gasificación para pruebas con distintas mezclas de sólidos

Prueba	Concentración (g/kg ceniza seca)		
	Si	Al	Ca
<i>Ofita</i>	58	21	34
<i>Ofita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	19	41	23
<i>Ofita-CaO</i>	22	12	61

#### 4.4. CONCLUSIONES

El uso de AS reduce la temperatura de operación del lecho, aumentando a su vez la temperatura media del freeboard. En concreto, aparece un frente de elevada temperatura en el punto de inyección de aire secundario, donde se alcanzan valores de hasta 50 °C superiores a la temperatura media del freeboard. A pesar de estos cambios en las temperaturas, no existen variaciones en la composición de gases permanentes al variar el contenido de AS para el nivel de inyección ensayado. Con respecto al contenido gravimétrico en alquitranes, el uso de AS reduce la concentración de los mismos sólo para un rango limitado de relación estequiométrica (SR menores a 0,3), pudiendo incluso llegar a aumentar el contenido en los mismos para valores altos de este parámetro (SR mayores a 0,3). Además, los alquitranes son más pesados tras el uso de AS que sin la adición de aire en el freeboard, elevándose el punto de rocío de la mezcla. Por el contrario, la adición de AS reduce la concentración de alquitranes solubles en agua.

El uso de aditivos conlleva una pequeña disminución de las temperaturas de operación del gasificador y a cambios apreciables en la composición no condensable del gas. Se han alcanzado reducciones de hasta el 50% en la concentración gravimétrica de alquitranes con la adición de cal mientras que estos valores no han superado el 25% para la alúmina. Sin embargo, el efecto sobre los compuestos más pesados fue menor, con lo que la temperatura de rocío no sufrió cambios importantes al utilizar aditivos. Los alquitranes solubles en agua sólo disminuyeron con la cal, aumentando con la alúmina. Respecto a otras variables de proceso, la eficiencia de gasificación mejora con el uso de aditivos, principalmente como consecuencia del aumento de la producción de gas.

Se ha comprobado que el uso de cal se encuentra limitado por problemas de atrición y arrastre de sólidos, siendo recomendable un aporte fresco de aditivo con el fin de mantener una concentración de sólido constante en el lecho. Este factor introduce un gasto adicional de aditivo y una mayor necesidad de desempolvado de gases.

Los resultados expuestos en este capítulo no son alentadores para la justificación de medidas primarias como único medio para la eliminación de alquitranes con el fin de la generación de electricidad a partir de gasificación. Sin embargo, sí pueden ser interesantes en lo referente a que reducirían la necesidad de uso de equipos de limpieza aguas abajo del gasificador, puesto que se pueden llegar a alcanzar cargas de alquitrán sustancialmente menores que sin el uso de medidas primarias. Además, la disminución del contenido de alquitranes solubles en agua que se alcanza por la inyección de aire secundario y por la adición de cal, hace patente la reducción de un posible tratamiento de efluentes líquidos derivado del uso de tecnologías basadas en lavadores como medida secundaria para el abatimiento de alquitranes.

# **CAPÍTULO 5**

## **GASIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS**

### **5.1. INTRODUCCIÓN**

La adquisición de un combustible de tipo madera, en sistemas basados en conversión termoquímica de biomasa, puede llegar a significar hasta el 30% del coste total de la producción de electricidad [van Paasen, 2006]. Para una generación a un precio considerablemente menor (o, incluso, negativo), el uso de residuos y subproductos presenta un elevado potencial, con algunas ventajas adicionales, como pueden ser: no sufrir la competencia de otros mercados, elevada disponibilidad y estacionalidad baja.

Estos combustibles de bajo coste suelen presentar en su composición importantes cantidades de material inorgánico, en forma de cenizas (en ocasiones con cloro, sodio, potasio y metales pesados), azufre y nitrógeno, de modo que, en los procesos de combustión, se transforman en contaminantes (partículas, HCl, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>), que deben ser eliminados del gas efluente para el cumplimiento de la legislación ambiental y evitar la corrosión en equipos e instalaciones. En los procesos de gasificación, las condiciones reductoras en el interior del reactor, transforman los

elementos anteriores en compuestos en su forma reducida (HCl, SH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y, en menor medida, HCN). Estas especies son precursoras de los mismos contaminantes que en el caso de la combustión [Stahlberg, 1998], sin embargo, pueden ser abatidas antes del uso final del gas. Esta sería una opción atractiva, comparada con la combustión directa en calderas, donde la naturaleza corrosiva del gas de combustión limita la presión y el sobrecalentamiento del vapor, permitiendo aumentar la eficiencia [Kurkela, 2004]. Existen diferentes opciones de limpieza para cada uno de los contaminantes, incluyendo procesos de eliminación por vía seca, lavado, catalítico, etc., de manera que la economía del proceso se encuentra muy ligada al uso final del gas y a la posible recuperación de los contaminantes como subproducto [Wilén, 2004], [van Paasen, 2006].

La composición de la ceniza juega un papel fundamental en la estabilidad de la operación de un gasificador de lecho fluidizado. Para el caso de combustibles con un alto contenido en sodio o potasio, existe el riesgo de aglomeración y defluidización del lecho [van der Drift, 1999], [Bartels, 2008]. Además, el reciclado de las cenizas generadas es otra cuestión importante, existiendo diversos destinos potenciales para su reutilización, en función de la calidad de las mismas, siendo éste un campo de una investigación muy activa en la actualidad [Pels, 2006], [Gómez-Barea, 2009].

El objetivo de este capítulo es el estudio de la gasificación de harinas cárnicas (MBM), orujillo de aceitunas y lodos de depuradora secos (LDS) en una instalación de gasificación de lecho fluidizado burbujeante. En los experimentos se ha tratado de simular una operación auto-térmica y adiabática, tal y como se produciría en su aplicación industrial. En este trabajo se busca conseguir una operación de la instalación adecuada durante un periodo suficientemente largo, evaluando la calidad del gas generado, así como la generación de cenizas y su contenido, con el fin de valorar una posible aplicación a gran escala. Los resultados obtenidos se compararán con los alcanzados para la gasificación de madera con aire. A continuación se presentan algunas consideraciones sobre cada uno de los residuos tratados.

### *5.1.1. Harinas cárnicas*

A raíz de investigaciones que señalaron, unívocamente, que las MBM son las responsables de la transmisión de la encefalopatía espongiiforme bovina (EEB) [Bradley, 1991], está prohibido, desde el año 1994, el uso de este material como alimento para ganado en la Unión Europea (UE) y, desde el año 2001, no se permite su importación/exportación hacia/desde la UE [Official, 2001]. Actualmente, las alternativas posibles admitidas por el gobierno de España para la valorización de este combustible son su combustión en cementeras o en centrales térmicas [BOE, 2000], [BOE, 2001], donde las altas temperaturas y elevados tiempos de residencia para el gas y el sólido alcanzados durante el proceso, permiten la destrucción completa de los patógenos causantes de la EEB. La combustión de las MBM es un proceso relativamente bien estudiado [McDonell, 2001], [Visser, 2001], [Conesa, 2003], [Gulyurtlu, 2005], [Fryda, 2006], [Fryda, 2007], [Senneca, 2008] en el que una gran parte de la investigación se centra en la co-combustión junto a

otros combustibles de mejor calidad y a la destrucción de las dioxinas y otros contaminantes liberados en el proceso.

La gasificación de las MBM podría resultar interesante, ya que la valorización de las mismas podría realizarse en plantas de pequeño tamaño anejas a las plantas de extracción de grasa, reduciendo los costes de transporte y de utilización en grandes instalaciones basadas en combustión. Sin embargo, existe muy poca información con respecto a la gasificación de este combustible en la bibliografía especializada, donde sólo se relatan algunas experiencias de co-gasificación en la central térmica de gasificación integrada en ciclo combinado de Puertollano, no superando éstas un 5% de MBM en la alimentación de combustible [García-Peña, 2002] y un reciente estudio de gasificación en dos etapas en lecho fijo alotérmico para la producción de hidrógeno [Soni, 2009]. Es por tanto, que se precisa una mayor investigación sobre la gasificación de este combustible.

### 5.1.2. Orujillo

El orujillo es un combustible que presenta una producción en España de aproximadamente 2 Mt/año, de las cuales, aproximadamente, el 60% se concentran en Andalucía [Bas, 2001]. El uso habitual del orujillo está destinado a su aprovechamiento en la combustión en plantas de potencia de mediano tamaño en ciclos de vapor convencionales (12–20 MW<sub>e</sub>) o su exportación para combustión en otros países europeos. Al igual que se ha comentado para las MBM, una alternativa a considerar, desde el punto de vista económico, es la generación de electricidad en plantas de pequeña potencia por medio de gasificación.

El orujillo es una biomasa para la que, debido a su elevado contenido en potasio, los problemas de defluidización pueden resultar importantes para la operación en instalaciones basadas en tecnologías de lecho fluidizado [Visser, 2001b], [Arvelakis, 2003]. Existen algunos trabajos en la bibliografía en los que se gasifica orujillo en una tecnología de lecho fluidizado, tanto circulante [García-Ibañez, 2001], [Corella, 2004b], [García-Ibañez, 2004] como burbujeante [Corella, 2004b], [Gómez-Barea, 2005], si bien éstos no están enfocados hacia una operación de larga duración, libre de problemas para evaluar la viabilidad a escala industrial de la gasificación de orujillo sin tratar.

### 5.1.3. Lodos de depuradora secos

Los lodos de depuradora secos (LDS) presentan una alta disponibilidad. Sin embargo, su principal problema es el muy elevado contenido en cenizas, destacando la presencia de algunos metales pesados, que deben eliminarse en vertederos controlados para evitar el lixiviado de los mismos [Fytli, 2008], con el consiguiente coste asociado. El procesado termoquímico de los LDS permitiría reducir la cantidad de material a transportar a vertedero, además de su aprovechamiento energético.

La gasificación de lodos en diferentes tecnologías de lecho fluidizado es un proceso sobre el que existen numerosos trabajos [van der Drift, 2001], [Harris, 2003], [Saiga, 2004], Petersen, 2005], [Manya, 2005], [Manya, 2006], [Manya, 2006b], [Aznar, 2007], [Tastsumi, 2007], si bien la mayoría guarda un denominador común: los ensayos realizados fueron de corta duración (inferior a una hora) y en instalaciones de pequeño tamaño. Estas características evitan extraer conclusiones sobre la operatividad de la instalación, caracterización de las cenizas, emisiones gaseosas, etc., que serían de gran interés para el escalado del proceso a plantas industriales.

## 5.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

En todas las pruebas se utilizó aire como agente gasificante y ofita como inerte. Para la gasificación de MBM también se realizaron una serie de ensayos con mezclas de ofita-caliza al 65/35 (%p/p), de modo que, tras la calcinación, resultara una mezcla ofita-cal al 80/20, para evaluar el efecto sobre los alquitranes. En algunas pruebas de gasificación de LDS se añadió vapor para reducir la temperatura de operación, tratando de retrasar la defluidización causada por la acumulación y aglomeración del material del lecho. En la tabla 5.1 se resumen las condiciones operacionales ensayadas.

**Tabla 5.1.** Resumen de las condiciones de operación con residuos

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<i>Material del lecho</i>	Ofita, ofita-cal <sup>a</sup>
<i>Combustible</i>	MBM, orujillo, LDS
<i>Agente gasificante</i>	Aire, aire-vapor <sup>b</sup>
<i>Temperatura de entrada del agente gasificante</i>	200 – 400 °C

<sup>a</sup> Sólo en algunas pruebas con MBM se usaron mezclas ofita-cal al 80/20% (p)

<sup>b</sup> En algunas pruebas con LDS

Los pruebas programadas están diseñadas para una operación en condiciones adiabáticas y autotérmicas, procediendo tal y como se ha especificado en capítulos anteriores. Sin embargo, la limitada potencia del horno en la zona del freeboard durante la realización de los ensayos con MBM y orujillo (ver anexo I), limita este propósito, siendo la temperatura del freeboard menor de lo esperable para un gasificador de tamaño industrial. La temperatura de entrada del aire en el gasificador se fijó en 400 °C. En algunas pruebas de gasificación de LDS, este valor se disminuyó hasta los 200 °C, reduciendo la temperatura de operación para retrasar la defluidización, según se comentará más adelante.

Las pruebas de gasificación de MBM comprendieron dos tipos de ensayos. En los ensayos con ofita la SR estuvo comprendida entre 0,25 y 0,42. Para esto se mantuvo constante el caudal de aire en 14 Nm<sup>3</sup>/h y se varió el aporte de biomasa entre 7,2 y 12 kg/h. Los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Resultados de los ensayos con MBM usando ofita como inerte

PRUEBA	HO1	HO2	HO3	HO4	HO5
<b>Condiciones operacionales</b>					
Caudal biomasa (kg/h)	7,2	8,7	9,6	10,2	12,0
Caudal aire (Nm <sup>3</sup> /h)	14	14	14	14	14
Temperatura media lecho (°C)	857	850	843	832	808
Set-point horno (°C)	840	840	830	820	800
Temperatura media freeboard (°C)	538	540	544	559	566
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	7,0	7,1	7,1	6,8	6,3
<b>Variables principales para análisis</b>					
SR	0,42	0,35	0,31	0,29	0,25
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>					
CO (%v/v, seco)	5,9	6,1	6,5	7,8	10,9
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	1,2	1,7	2,0	3,9	7,8
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	12,6	13,4	14,2	14,4	13,8
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	2,0	2,7	3,1	3,8	4,1
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> )	19,0	n.d. <sup>c</sup>	19,5	n.d. <sup>c</sup>	25,3
Producción CH <sub>4</sub> (g/kg s.s.c.)	48	53	54	65	63
Producción alquitrán (g/kg s.s.c.)	64	n.d. <sup>c</sup>	48	n.d. <sup>c</sup>	55
Caudal gas (Nm <sup>3</sup> seco/h)	18,2	18,0	17,8	18,4	19,6
<b>Variables de proceso</b>					
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	1,3	1,1	0,9	1,0	0,9
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	1,6	1,9	2,2	2,8	3,7
Eficiencia gasificación fría (%)	20	20	20	25	30
Conversión carbono (%)	99	99	99	99	99

<sup>a</sup> Calculado a la temperatura media del lecho y a partir del caudal total de aire a la entrada

<sup>b</sup> Calculado a la temperatura media del freeboard y a partir del caudal gas seco a la salida

<sup>c</sup> n.d: valor no determinado

En el otro tipo de ensayos se realizaron cargas iniciales de aditivo calculadas para alcanzar una proporción ofita-cal del 80/20 (%p/p), manteniéndose el resto de parámetros. Con el fin de compensar las pérdidas de cal debidas a arrastres, la alimentación de sólido contuvo un 10% (p/p) de caliza fresca. Esta adición se traduce en un 5% de CaO tras la calcinación, suficiente para asumir que el inventario se mantiene constante en aditivo [Gil, 1999b]. Los resultados de estos ensayos se recogen en la tabla 5.3.

**Tabla 5.3.** Resultados de los ensayos con MBM usando ofita-cal (80/20 %p/p) como lecho

PRUEBA	HD1	HD2	HD3	HD4	HD5
<b>Condiciones operacionales</b>					
Caudal alimentación (kg/h)	7,1	10,0	11,0	12,8	15,3
% Caliza en alimentación (p/p)	10	10	10	10	10
Caudal aire (Nm <sup>3</sup> /h)	14	14	14	14	14
Temperatura media lecho (°C)	828	810	805	792	775
Set-point horno (°C)	810	800	800	780	770
Temperatura media freeboard (°C)	574	580	584	590	596
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	6,3	5,7	5,6	5,4	5,2
<b>Variables principales para análisis</b>					
SR	0,42	0,30	0,27	0,24	0,20
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>					
CO (%v/v, seco)	4,0	7,1	9,1	12,3	14,5
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	1,1	3,4	4,6	7,1	10,2
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	15,2	15,6	15,0	14,4	12,9
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	2,2	3,1	3,5	3,7	4,3
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> )	8,2	n.d. <sup>c</sup>	12,7	n.d. <sup>c</sup>	14,1
Producción CH <sub>4</sub> (g/kg s.s.c.)	64	69	72	68	68
Producción alquitrán (g/kg s.s.c.)	30	n.d. <sup>c</sup>	33	n.d. <sup>c</sup>	28
Caudal gas (Nm <sup>3</sup> seco/h)	19,5	21,2	21,5	22,3	23,1
<b>Variables de proceso</b>					
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	1,8	1,5	1,4	1,3	1,2
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	1,4	2,4	2,9	3,7	4,5
Eficiencia gasificación (%)	22	28	32	36	38
Conversión carbono (%)	98	98	98	97	97

<sup>a</sup> Calculado a la temperatura media del lecho y a partir del caudal total de aire a la entrada

<sup>b</sup> Calculado a la temperatura media del freeboard y a partir del caudal gas seco a la salida

<sup>c</sup> n.d.: valor no determinado

Los ensayos con orujillo se muestran en la tabla 5.4. Se analiza un rango de SR entre 0,23 y 0,43. Estos valores se alcanzaron con caudales de aire de 14 y 17 Nm<sup>3</sup>/h y de alimentación entre 8 y 15 kg/h. Las pruebas se realizaron con el rebosadero lateral abierto, como medida para renovar el inventario del lecho y retrasar la defluidización. Se probaron distintos contenidos de ofita fresca en la alimentación: 0, 5 y 10 (%p/p).

**Tabla 5.4.** Resultados de los ensayos con orujillo

PRUEBA	O1	O2	O3	O4
<b>Condiciones operacionales</b>				
Caudal alimentación (kg/h)	8,0	10,2	12,9	15,0
% Ofita en alimentación (p/p)	0	10	5	0
Caudal aire (Nm <sup>3</sup> /h)	14	14	17	14
Temperatura media lecho (°C)	870	835	830	770
Set-point horno (°C)	850	820	820	760
Temperatura media freeboard (°C)	580	580	595	630
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,5	1,6	1,3	1,7
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	6,0	5,7	4,5	4,5
Tiempo hasta defluidización (h)	4	7	6	9
<b>Variables principales para análisis</b>				
SR	0,43	0,37	0,34	0,23
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>				
CO (%v/v, seco)	7,5	9,3	9,7	10,8
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	8,7	10,3	11,0	12,7
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	17,9	17,5	16,8	15,2
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	4,0	4,9	5,4	6,7
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> )	10,0	11,6	12,3	16,1
Producción CH <sub>4</sub> (g/kg s.s.c.)	93	103	107	103
Producción alquitrán (g/kg s.s.c.)	32	34	34	35
Caudal gas (Nm <sup>3</sup> seco/h)	20,3	21,2	26,6	25,3
<b>Variables de proceso</b>				
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	1,5	1,4	1,4	1,2
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	3,3	4,0	4,4	5,1
Eficiencia gasificación (%)	53	59	60	55
Conversión carbono (%)	94	93	88	70

<sup>a</sup> Calculado a la temperatura media del lecho y a partir del caudal total de aire a la entrada

<sup>b</sup> Calculado a la temperatura media del freeboard y a partir del caudal gas seco a la salida

Los valores principales obtenidos en la gasificación de LDS se muestran en la tabla 5.5. El patrón fundamental de la experimentación planeada se basó en la modificación de parámetros operacionales con el fin de aumentar lo máximo posible el tiempo transcurrido hasta la defluidización del lecho. Como medidas para lo anterior se añadió vapor, ofita fresca y se redujo la temperatura de entrada del agente gasificante. El valor de la SR se modificó en un rango amplio de operación (desde 0,30 hasta 0,52), al que se llegó variando los caudales de aire entre 11 y 16 Nm<sup>3</sup>/h y de sólido entre 7,5 y 16 kg/h.

Tabla 5.5. Resultados de los ensayos con LDS

PRUEBA	L1	L2	L3	L4	L5
<b>Condiciones operacionales</b>					
Caudal alimentación (kg/h)	16,0	9,2	11,6	7,5	14,0
% Ofita en alimentación (p/p)	0	10	10	10	10
Caudal aire (Nm <sup>3</sup> /h)	15	11	11	11	16
Caudal vapor (kg/h)	0	1,8	2,6	3,7	4,8
Temperatura media lecho (°C)	840	810	790	795	765
Set-point horno (°C)	820	800	780	790	750
Temperatura media freeboard (°C)	780	770	775	770	716
Temperatura entrada agente gasificante (°C)	400	400	400	200	200
Tiempo residencia lecho <sup>a</sup> (s)	1,5	1,7	1,6	1,5	1,1
Tiempo residencia freeboard <sup>b</sup> (s)	4,8	6,7	6,1	7,3	5,6
Tiempo hasta defluidización (h)	2	2	6	7	3
<b>Variables principales para análisis</b>					
SR	0,30	0,42	0,34	0,52	0,41
SBR	0	0,10	0,10	0,25	0,65
<b>Gas: composición, producción y caudal</b>					
CO (%v/v, seco)	9,9	7,3	8,3	5,4	5,5
H <sub>2</sub> (%v/v, seco)	8,4	9,4	10,2	6,8	6,5
CO <sub>2</sub> (%v/v, seco)	15,2	16,5	16,1	17,6	16,5
CH <sub>4</sub> (%v/v, seco)	8,1	4,6	6,6	3,5	3,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	2,8	3,6	2,3	n.d. <sup>c</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%v/v, seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,2	0,3	0,1	n.d. <sup>c</sup>
Contenido alquitrán (g/Nm <sup>3</sup> seco)	n.d. <sup>c</sup>	16,7	65,1	15,4	n.d. <sup>c</sup>
Alquitrán clase II (g/Nm <sup>3</sup> seco)	n.d. <sup>c</sup>	1,53	4,04	0,58	n.d. <sup>c</sup>
Alquitrán clase III (g/Nm <sup>3</sup> seco)	n.d. <sup>c</sup>	7,82	8,55	1,52	n.d. <sup>c</sup>
Alquitrán clase IV (g/Nm <sup>3</sup> seco)	n.d. <sup>c</sup>	4,06	9,56	2,28	n.d. <sup>c</sup>
Alquitrán clase V (g/Nm <sup>3</sup> seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,27	1,36	0,24	n.d. <sup>c</sup>
Alquitranes solubles en agua (g/Nm <sup>3</sup> seco)	n.d. <sup>c</sup>	0,45	0,82	0,14	n.d. <sup>c</sup>
Producción CH <sub>4</sub> (g/kg s.s.c.)	64	69	72	68	68
Producción alquitrán (g/kg s.s.c.)	n.d. <sup>c</sup>	55	181	58	n.d. <sup>c</sup>
Caudal gas <sup>d</sup> (Nm <sup>3</sup> seco/h)	20,7	14,9	16,1	13,7	18,8
Caudal cenizas (kg/h)	1,6	0,8	1,7	n.d. <sup>c</sup>	3,0
Caudal rebosadero (kg/h)	3,0	4,4	6,8	1,7	5,2
<b>Variables de proceso</b>					
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg s.s.c.)	1,0	1,3	1,2	1,3	0,9
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	5,1	3,6	4,5	2,7	2,6
Eficiencia gasificación (%)	59	58	62	48	35
Conversión carbono (%)	89	85	66	n.d. <sup>c</sup>	87

<sup>a</sup> Calculado a la temperatura media del lecho y a partir del caudal total de aire a la entrada

<sup>b</sup> Calculado a la temperatura media del freeboard y a partir del caudal gas seco a la salida

<sup>c</sup> n.d.: valor no determinado

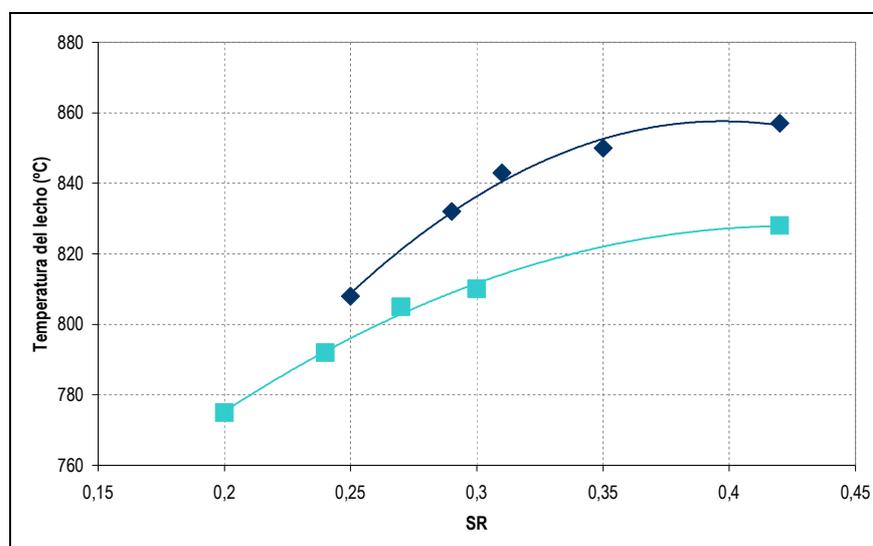
<sup>d</sup> Determinado a partir de balance de materia

## 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.3.1. Operación con MBM

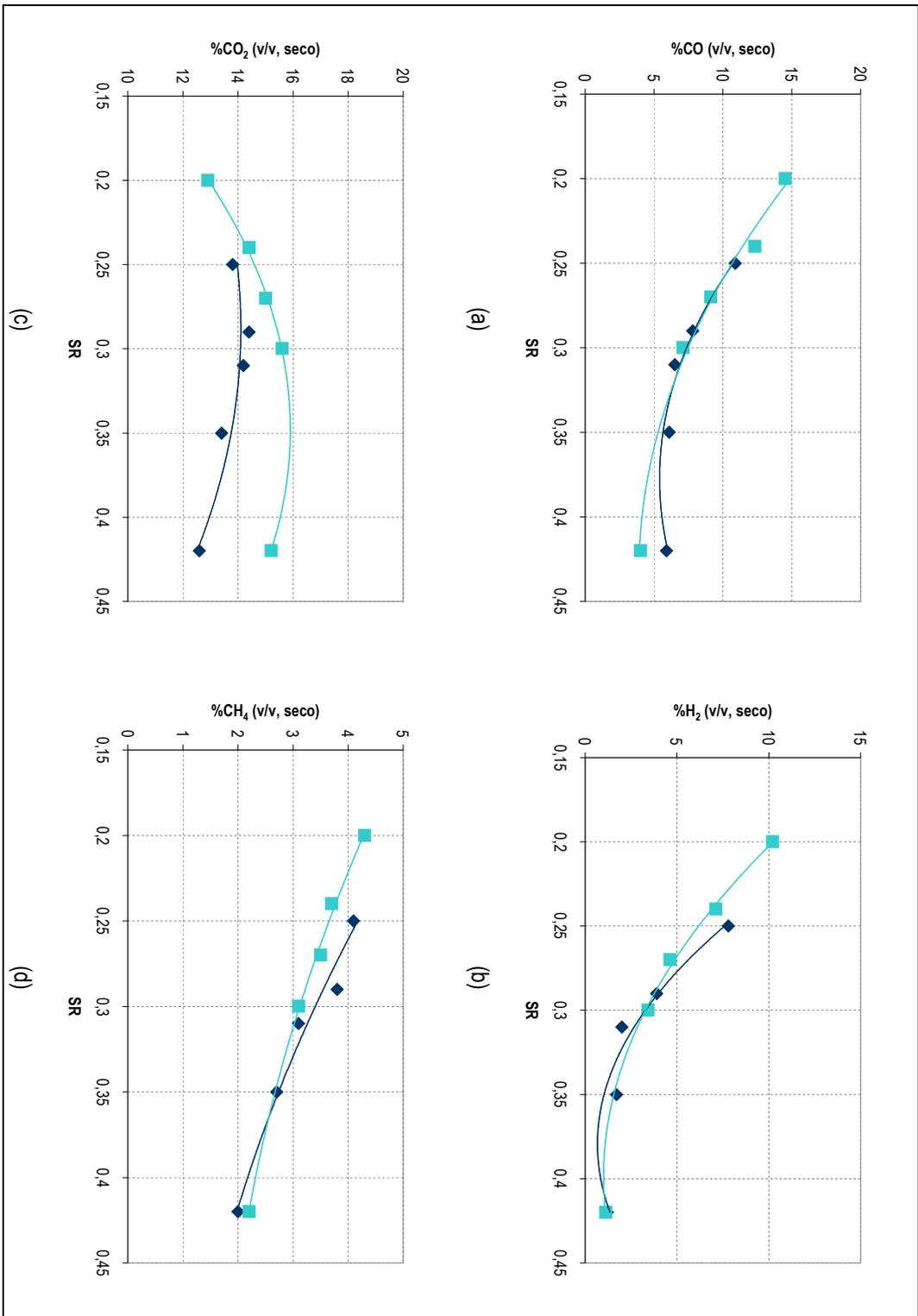
En los ensayos, inicialmente, se trataron de gasificar las MBM directamente, tal y como fueron suministradas: en forma granular con un tamaño menor de 1 mm. A pesar de presurizar la tolva de alimentación, se formaron bóvedas que impedían una alimentación continua satisfactoria. Se probó a utilizar una partida de harinas de mayor tamaño (menor de 4 mm), con idéntico resultado. Finalmente, fue necesario proceder a la pelletización del material para solucionar el problema. Las características de los pellets están descritas en la sección 2.4.

En la figura 5.1 se muestra la temperatura de operación frente a la SR. Puede apreciarse cómo la temperatura aumenta a medida que la SR aumenta, debido a la mayor proporción de sólido que se quema al aumentar la SR. También se aprecia que la temperatura es inferior al utilizar aditivo. Esta disminución de la temperatura puede justificarse por dos mecanismos que involucran reacciones endotérmicas. En primer lugar, debido a que se favorecen las reacciones de reformado y de craqueo de hidrocarburos y, en segundo lugar, debido al calentamiento y la descomposición de la caliza fresca alimentada en cal y dióxido de carbono ( $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Estos efectos parecen ser más importantes a altas SR, siendo mayor la diferencia de temperatura.



**Figura 5.1.** Evolución de la temperatura frente a la SR en gasificación de MBM con: ofita (◆) y ofita-cal (■)

La composición del gas generado como función de la SR se representa en la figura 5.2. Comparando con la gasificación de madera, puede apreciarse que los valores alcanzados en los distintos componentes es bastante bajo, sobre todo en el caso del hidrógeno (figura 5.2-b). Estas composiciones son una consecuencia del mayor aporte de aire necesario (proporción aire/biomasa), en comparación con otros combustibles, para operar con un valor determinado de SR, traduciéndose en una mayor dilución con nitrógeno, como se predijo en la sección 2.5.5.



**Figura 5.2.** Evolución de las composiciones como función de SR en ensayos con MBM para ofia (♦) y ofia-cal (■): (a) monóxido de carbono, (b) hidrógeno, (c) dióxido de carbono y (d) metano

Otra cuestión a destacar es que, al contrario que lo que sucedía en las pruebas con madera y aditivos, los contenidos de CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> no parecen estar afectados por el uso de cal, si bien es cierto que no se disponen de valores para los hidrocarburos tipo C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>. Esto no es cierto para el dióxido de carbono (figura 5.2-c), donde puede apreciarse un mayor contenido al utilizar caliza. Esta tendencia se justifica por la descomposición en el gasificador de la caliza fresca alimentada.

El contenido de alquitranes en el gas frente a la SR se muestra en la figura 5.3. Se observa cómo el uso de cal reduce la concentración de alquitrán para todos los niveles de la SR (figura 5.3-a). Los resultados son similares a los obtenidos para madera (figura 4.14-a), con valores de concentración prácticamente idénticos. En la figura 5.3-b se aprecia que la producción de alquitrán presenta valores relativamente constantes para el uso de cal, mientras que es difícil establecer una tendencia clara para el uso de ofita.

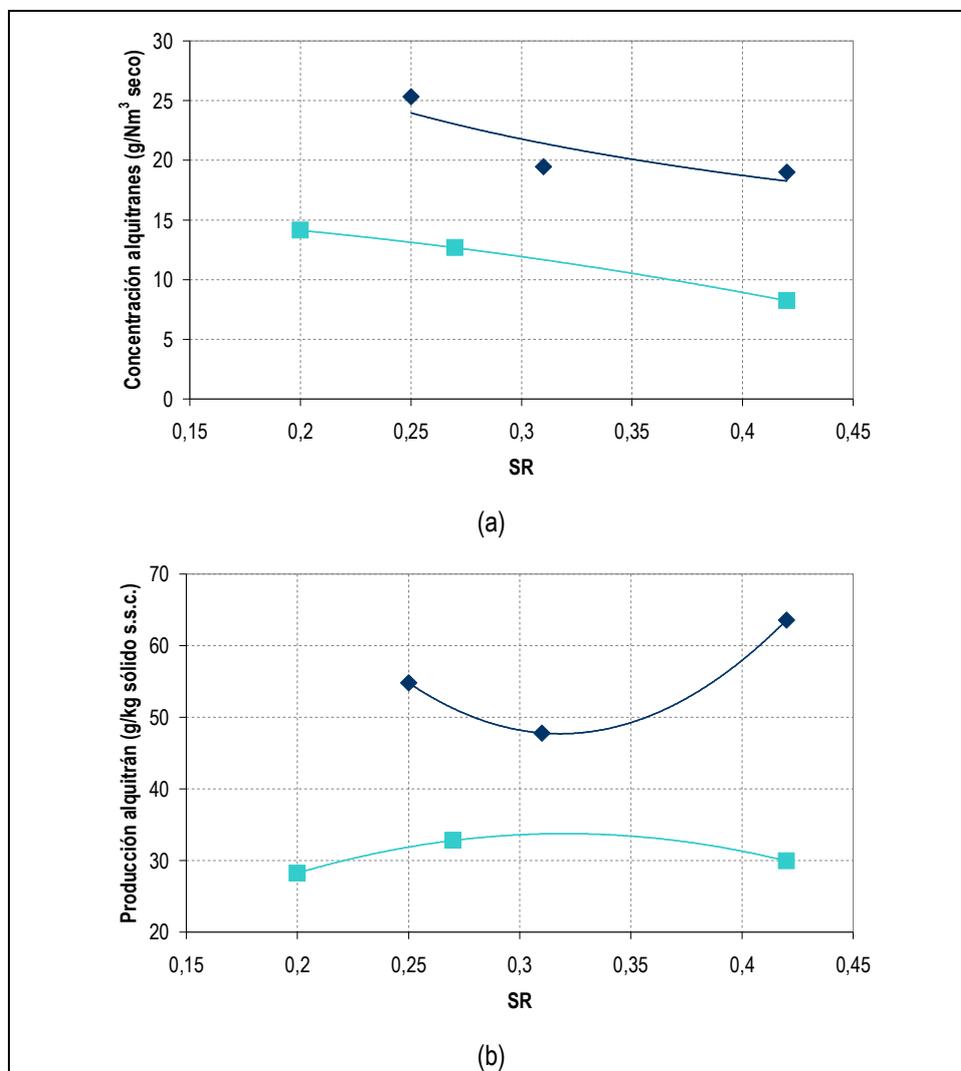
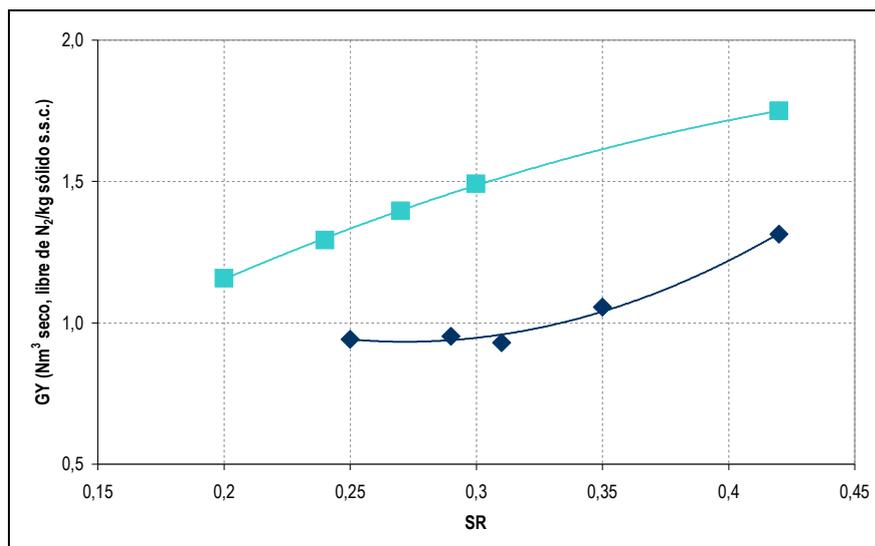


Figura 5.3. Efecto de la SR sobre el contenido en alquitrán del gas en gasificación de MBM con: ofita (◆) y ofita-cal (■). (a) Concentración de alquitrán, (b) producción de alquitrán

La figura 5.4 muestra la producción de gas, apreciándose que es sustancialmente mayor en el caso de utilización de caliza, debido a dos motivos: la producción adicional de  $\text{CO}_2$  que se obtiene al alimentar caliza junto con la biomasa y la generación de hidrocarburos ligeros por el reformado de alquitranes por la acción catalítica de la cal. La contribución del  $\text{CO}_2$  se traduce en un aumento de  $0,22 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  caliza. Si se supone, según la figura 5.3-b, un reformado de 25 g de alquitrán por kg sólido s.s.c y el peso molecular del naftaleno (128 g/mol) como el medio de la mezcla de alquitranes, se obtiene una producción de  $0,04 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  caliza, es decir, que la contribución de la calcinación de la caliza es del 85%, mientras que la del reformado del 15% restante.



**Figura 5.4.** Evolución de la producción de gas frente a la SR para gasificación de MBM con ofita (◆) y ofital (■)

El poder calorífico inferior del gas producto se encuentra representado en la figura 5.5. Se aprecia el muy bajo valor de este parámetro, que se debe a la gran dilución con nitrógeno que se comentó anteriormente. El cálculo del PCI se ha realizado teniendo en consideración el poder calorífico de las especies combustibles medidas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ ). Si se incluyeran los hidrocarburos ligeros, el PCI debería ser mayor con el uso de aditivo.

La eficiencia de gasificación fría aparece representada en la figura 5.6, donde se observan valores bajos. Al contrario que sucede con otras biomásas, no se aprecia un máximo en la eficiencia. La mayor eficiencia energética con el uso de caliza sólo puede justificarse por la mayor producción de gas, ya que los PCI (figura 5.5) son similares sin/con aditivo. Sin embargo, como se observó antes, casi toda la contribución de la mayor producción de gas se debe a la presencia del  $\text{CO}_2$  proveniente de la calcinación, siendo éste un resultado aparentemente contradictorio, pero consecuencia del modo en que se ha definido la producción de gas en esta tesis ( $\text{Nm}^3$  de gas seco libre de nitrógeno/kg de biomasa s.s.c).

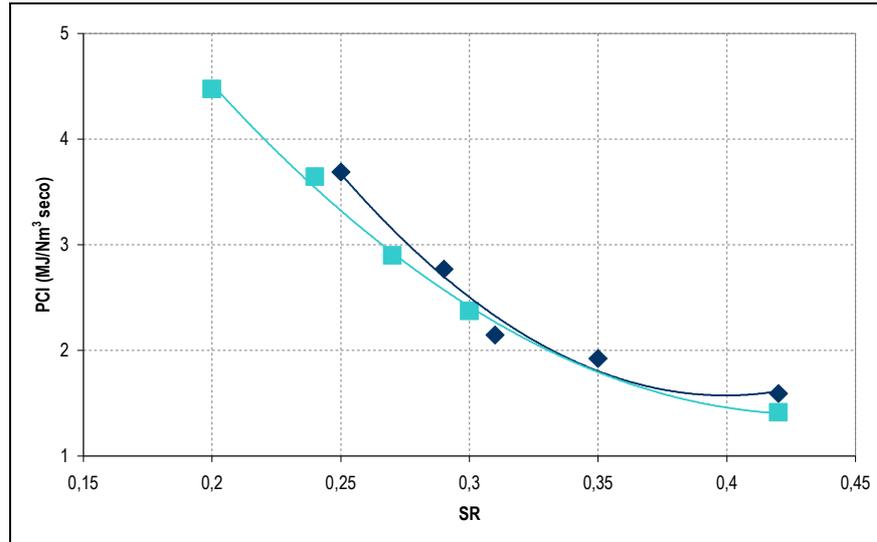


Figura 5.5. Poder calorífico inferior frente a la SR en gasificación de MBM con ofita (◆) y ofita-cal (■)

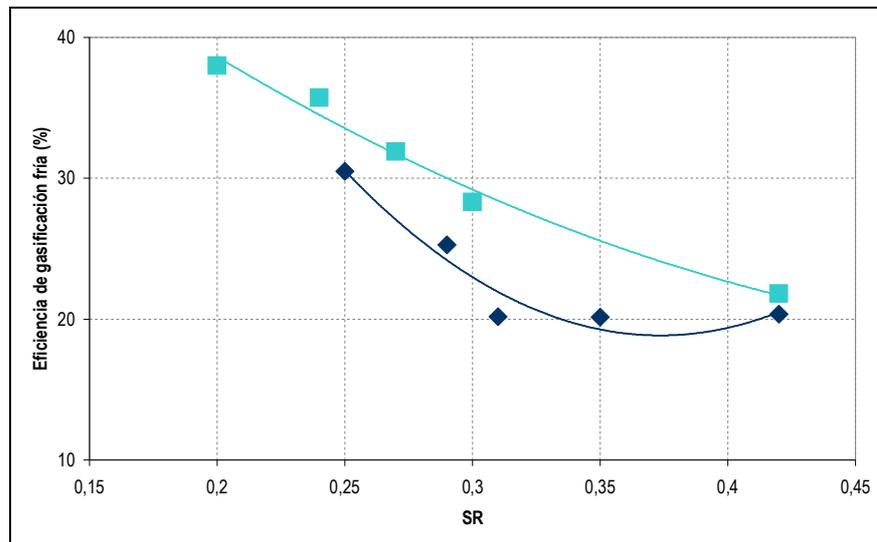


Figura 5.6. Eficiencia de gasificación fría frente a la SR en gasificación de MBM con ofita (◆) y ofita-cal (■)

En la figura 5.7 se muestra la conversión de carbono en el proceso, donde puede apreciarse que se alcanzan valores elevados para todo el intervalo de SR. En el caso de la mezcla con cal, el valor de la conversión es relativamente menor, justificándose por el aumento de los arrastres asociados a la mayor velocidad del gas (menores tiempos de residencia) en el freeboard al aumentar la GY, como puede observarse al comparar las tablas 5.2 y 5.3.

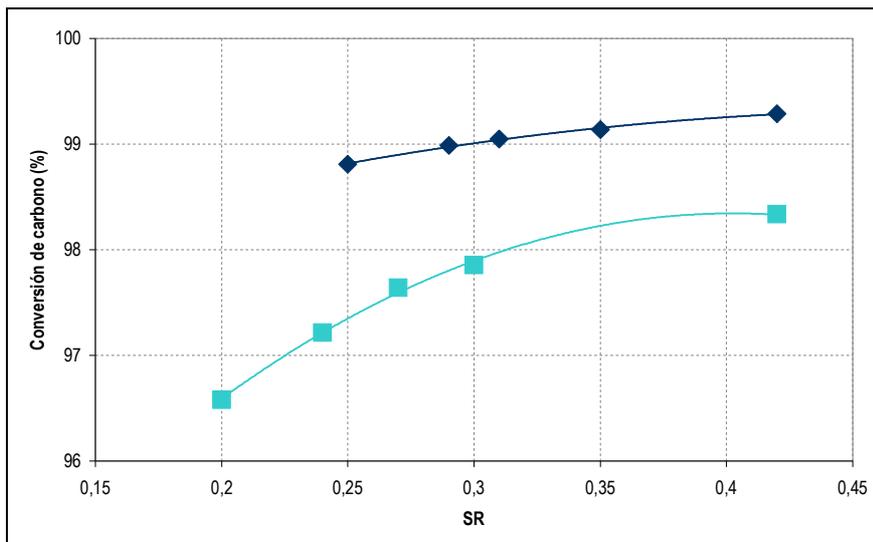


Figura 5.7. Conversión de carbono frente a la SR en gasificación de MBM con ofita (◆) y ofita-cal (■)

### 5.3.2. Operación con orujillo

La figura 5.8 muestra la temperatura de operación frente a la SR, incluyéndose los valores obtenidos en la misma instalación (pero sin horno eléctrico para compensar pérdidas de calor) por Gómez-Barea y otros [Gómez-Barea, 2005]. Se observa que, en ambas tendencias, la temperatura resulta muy lineal con la SR. Este resultado no se ha podido comparar con otros trabajos en los que se gasificó orujillo en lecho fluidizado burbujeante, debido a que, o bien se usaron mezclas de orujillo con madera [Corella, 2004b], o bien el proceso operó de manera alotérmica [Arvelakis, 2003].

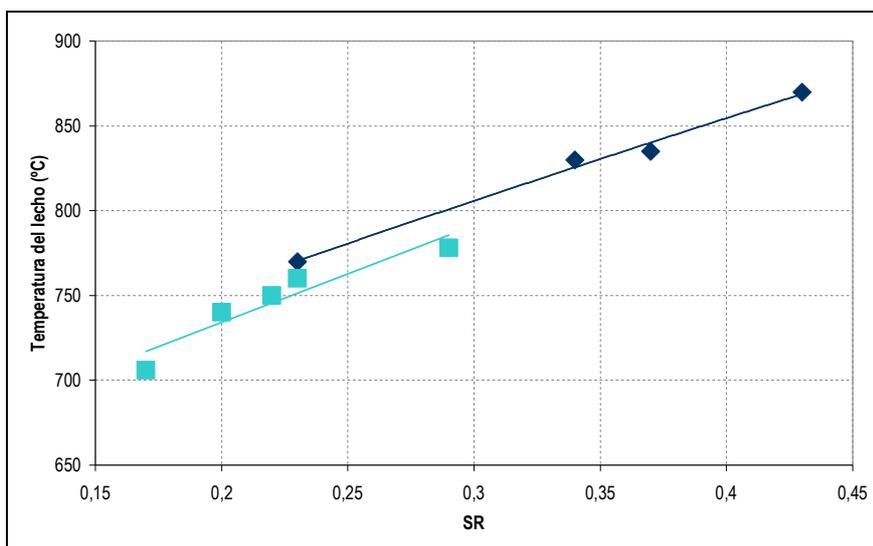


Figura 5.8. Evolución de la temperatura media del lecho frente a la SR en gasificación de orujillo: esta tesis (◆), [Gómez-Barea, 2005] (■)

La composición del gas producto se presenta en la figura 5.9, donde se observa que el contenido en CO e H<sub>2</sub> es comparable al obtenido para madera en gasificación con aire, obteniéndose un gas de buena calidad.

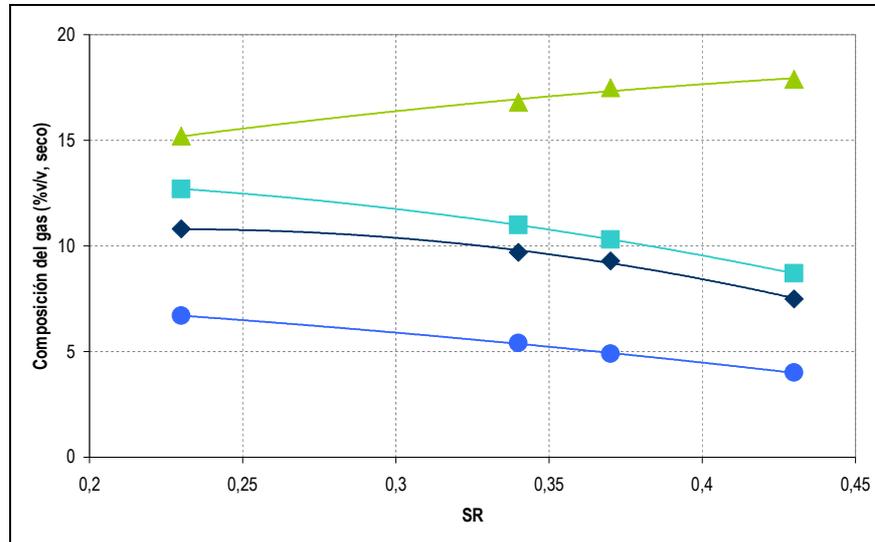


Figura 5.9. Composición del gas de gasificación como función de la SR en pruebas con orujillo: CO (◆), H<sub>2</sub> (■), CO<sub>2</sub> (▲), CH<sub>4</sub> (●)

El comportamiento de los alquitranes generados frente a la SR se muestra en la figura 5.10, donde puede apreciarse cómo el contenido en alquitranes disminuye al aumentar la SR, tanto en la concentración como en la producción. Las concentraciones obtenidas son menores que las de gasificación de madera (17-26 g/Nm<sup>3</sup>), posiblemente debido a la mayor temperatura de los ensayos con orujillo, y mayores que las reportadas por Corella y otros [Corella, 2004b], en las que se utilizaron dolomita y olivino como aditivos.

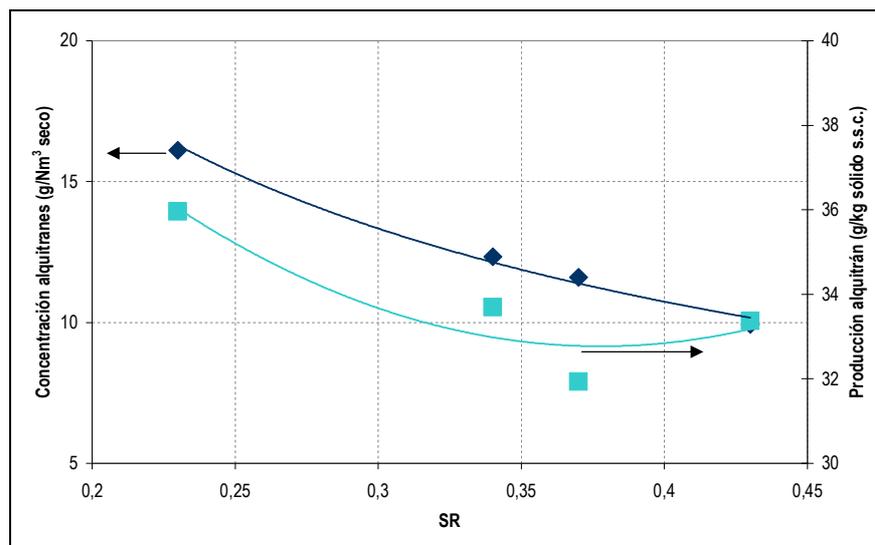


Figura 5.10. Efecto de la SR en la evolución de los alquitranes en su concentración (◆) y su producción (■) para gasificación de orujillo

La producción y el poder calorífico inferior del gas están representados frente a la SR en la figura 5.11, observándose una GY muy alta por el aumento de la generación de volátiles, al ser la temperatura de operación elevada. El PCI del gas alcanza valores aceptables, sobre todo en comparación con los obtenidos para las MBM.

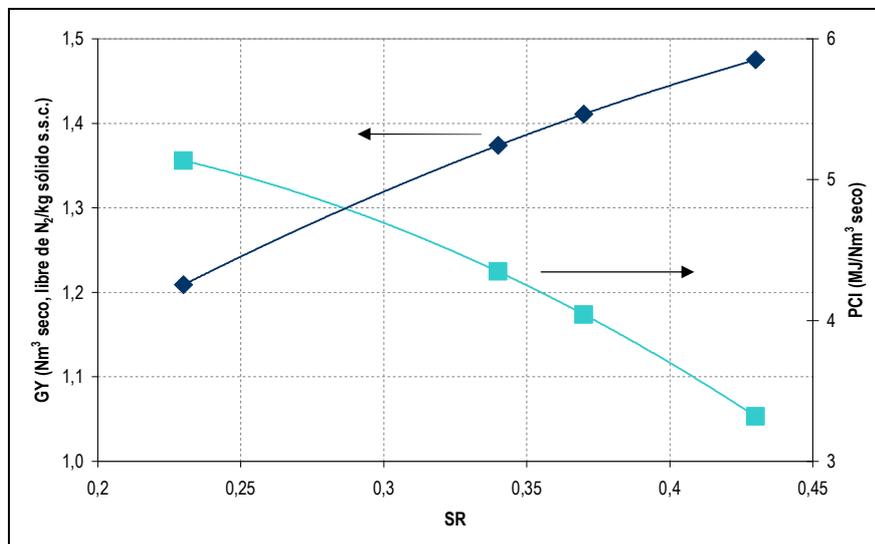


Figura 5.11. Efecto de la SR (orujillo) en la evolución de la producción (♦) y en el poder calorífico (■) del gas

En la figura 5.12 se refleja la variación de la eficiencia de gasificación fría y de la conversión de carbono como función de la SR. Se observa que es posible alcanzar una eficiencia de hasta el 60% para una SR≈0,35 y conversiones de carbono de hasta 94% para los valores de SR más elevados. Estos resultados son del mismo orden que los de gasificación con madera, pero están enfrentados con una operación estable de la instalación, ya que, como se muestra en la tabla 5.4, el tiempo hasta la parada por defluidización disminuye muy rápidamente si aumenta la temperatura, incluso renovando el lecho por rebosadero y aportando inerte con el sólido.

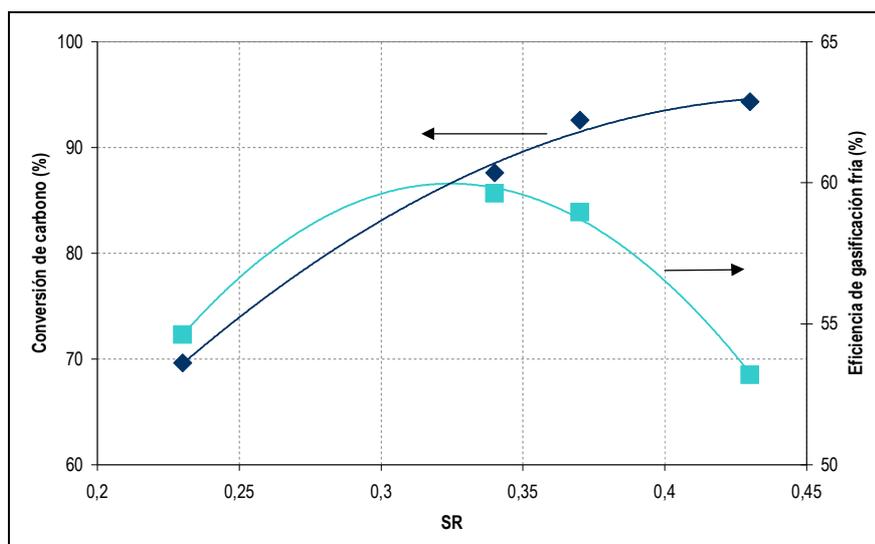


Figura 5.12. Efecto de la SR (para orujillo) en la evolución de la conversión de carbono (♦) y eficiencia de gasificación (■)

### 5.3.3. Operación con LDS

En los ensayos preliminares se observó que no era posible realizar pruebas de larga duración con LDS ya que, al cabo de pocas horas de operación, el lecho se defluidizaba, obligando a finalizar la operación. Al inspeccionar el gasificador tras la parada, se recogieron aglomerados de gran tamaño. Es bien conocido que el contenido en material inorgánico (principalmente potasio y sodio) [van der Drift, 1999] en el combustible es el principal causante de la aglomeración del lecho. La comparativa con otros lodos [Reed, 2005], [Wei, 2005], [Manya, 2006b], [Pinto, 2007] muestra que, para los LDS aquí gasificado, los contenidos en sodio y potasio son hasta 20 y 100 superiores, respectivamente. Sin embargo, los numerosos factores que influyen en la aglomeración [Bartels, 2008], hacen que esta relación no sea unívoca, existiendo la posibilidad de que la defluidización se produzca por una acumulación excesiva de ceniza en el lecho durante la operación.

Para tratar de retrasar la defluidización, se modificó el protocolo de arranque descrito en la sección 2.5.1. La primera de las medidas usadas fue el aumento del inventario de ofita en el lecho. Para ello se procedió a un periodo de alimentación de pellets de madera con un contenido de ofita que podía variar entre el 10 y el 30% en función de la prueba. De esta manera se llegaba a una carga de ofita inicial de unos 12 kg, con lo cual el tiempo necesario para que el lecho alcanzara el nivel del rebosadero disminuía. La segunda medida fue que, durante la fase de arranque, se procedió a la alimentación simultánea de aire con vapor, de forma que se consiguiera reducir los picos de temperatura durante la etapa inicial de combustión (sección 2.5.2).

Los resultados que se recogen en la tabla 5.5 provienen de unos experimentos diseñados para conseguir una operación lo más larga posible, sin la aparición de problemas de defluidización. Las condiciones de operación son tan distintas de una prueba a otra que resulta complicado valorar unas tendencias claras, como se ha ido realizando hasta ahora en el desarrollo del presente documento.

La SR, la SBR y la temperatura de precalentamiento del aire se variaron para intentar mantener una temperatura suficientemente baja como para retrasar la defluidización pero suficientemente alta para alcanzar una conversión adecuada del combustible. Se fijó una temperatura límite de 820 °C en el lecho [Hallgren, 1999]. En el ensayo L1 (tabla 5.5) se buscaron, de manera tentativa, condiciones de operación cercanas a las industriales, aún sabiendo que la temperatura podría ser excesivamente alta y se acortaría el tiempo necesario para llegar hasta la defluidización del lecho. Este ensayo se hizo para tomar los valores alcanzados como referencia de la mejora lograda en la operatividad de la instalación al ir cambiando las condiciones de entrada.

Al igual que sucede con las MBM, los valores recogidos en la tabla 5.5 confirman que la dilución del gas con el nitrógeno del aire es importante, debido al elevado contenido de ceniza de los LDS. Este resultado ya se predijo en la sección 2.5.5. A raíz de esto, la eficiencia de gasificación es relativamente pequeña comparada con las obtenidas para madera y orujillo. El poder

calorífico del gas no es muy elevado (menor de  $4,5 \text{ MJ/Nm}^3$  salvo en L1 que es de  $5,1$ ) y la conversión de carbono es baja. Los bajos valores de eficiencia de gasificación y conversión de carbono están también influidos por el uso del rebosadero, donde la alta velocidad de extracción de inventario va acompañada de una retirada continua de carbonizado. La mayor eficiencia de gasificación se obtuvo en la prueba L3, en la que se alcanzaron valores del 62%, si bien los resultados de este experimento son cuestionables en cuanto a que se alejan mucho de los valores obtenidos para otras pruebas sin que cambiaran en exceso la SR y la SBR, mientras que la conversión de carbono se mantuvo en todas las pruebas en valores por debajo del 90%.

Las pruebas muestran, en general, un contenido de alquitranes de unos  $15\text{-}16 \text{ g/Nm}^3$  (salvo en la prueba L3, en la que se sale de rango). En el apartado 5.3.4 se amplía la información relativa a la composición de estos alquitranes, así como a otros contaminantes, comparándolos con los resultados habituales obtenidos en gasificación de madera.

Las pruebas de mayor duración sin defluidización fueron las pruebas L3 y L4. En éstas la temperatura se mantuvo por debajo de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por otro lado, como se observa en la tabla 5.5, un caudal extraído por el rebosadero elevado no garantiza que se retrase la aparición del fenómeno de la defluidización.

En la figura 5.13 se muestra la evolución temporal de la composición del gas y la presión durante una prueba típica, donde a partir de una serie de horas de funcionamiento en operación en régimen estable comenzó a producirse la defluidización. Este fenómeno se aprecia en la curva de la presión donde, a partir de un cierto momento, la señal comienza a fluctuar de manera acusada. La prueba, finalmente, debe concluirse por falta de calidad en los valores que permita extraer conclusión alguna.

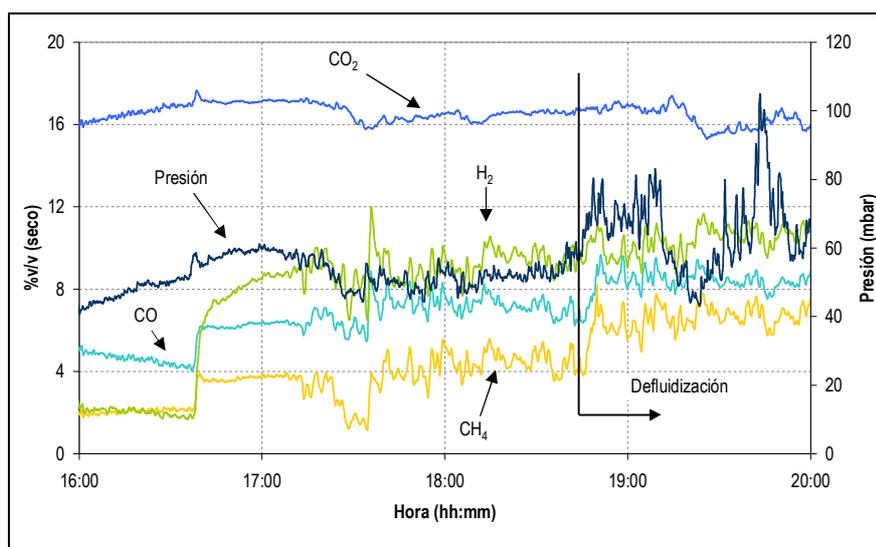


Figura 5.13. Evolución de la composición del gas y la presión en el lecho durante una prueba con LDS

Hay que hacer notar que el nivel de sólidos en el lecho se mantiene constante a lo largo de la prueba, debido a la apertura del rebosadero. Esto se constata a lo largo de la prueba midiendo la diferencia de presión entre el extremo inferior del reactor y el extremo superior. Sin embargo, durante la prueba existe un cambio de composición gradual en el lecho, pasando de ser sólo ofita en el arranque a ir enriqueciéndose en ceniza.

Es bien conocido que la aglomeración puede controlarse mediante renovación del lecho a través del sistema de extracción de cenizas [van der Drift, 1999], [Dahlin, 2006], [Bartels, 2008] ya sea mediante extracción por la parte inferior y/o por el rebosadero. Sin embargo, en las pruebas de gasificación con LDS, no fue posible la descarga de cenizas por la parte inferior, debido a que se formaron atascos en la tubería de drenaje. Parece ser que la extracción sólo por medio del rebosadero no se realizó a la suficiente velocidad para disminuir el contenido en cenizas y evitar la aglomeración.

Una observación interesante que se ha repetido durante todas las pruebas en las que se han utilizado LDS ha sido la segregación de temperatura de la parte superior del lecho, como se observa en la figura 5.14. En esta figura se presenta la evolución de las temperaturas medias del lecho y el freeboard junto con la medida del sensor de temperatura situado justamente en la parte superior del lecho (sensor TT-4). La elevación de esta última temperatura se interpreta como una combustión de volátiles en la parte alta del lecho. Esto concuerda con las observaciones realizadas por diversos investigadores [Petersen, 2005] y se debe a que los gránulos de LDS flotan sobre la superficie durante la mayor parte del proceso de devolatilización, donde se queman parte de los volátiles con el oxígeno que atraviesa el lecho en el interior de las burbujas. Existen por tanto, por un lado, una rápida migración de los gránulos desde el punto de alimentación hasta la superficie del lecho y, por otro, un severo by-pass de oxígeno que atraviesa el lecho en el interior de las burbujas sin pasar a la emulsión y reaccionar con el carbonizado. Este comportamiento contrasta con el observado en otras biomásas, donde las partículas están la mayor parte del tiempo volatilizándose en la parte inferior del lecho y el oxígeno se agota a los pocos centímetros de penetrar a través del distribuidor.

#### 5.3.4. Comparativa entre combustibles

A lo largo de esta tesis se han gasificado, utilizando aire y ofita, cuatro combustibles distintos. En la tabla 5.6 se resumen los principales resultados obtenidos en la gasificación de los mismos.

Además de los datos recogidos en la tabla 5.6, es conveniente hacer notar que los alquitranes generados por uno u otro combustible son distintos en composición, aunque los niveles medios medidos en la concentración total sean parecidos. Esto se pone de manifiesto en la comparativa de los resultados obtenidos para madera y para LDS, los cuales se encuentran representados en las tablas 4.2, 5.5, A-III.1 y A-III.5, en las que puede apreciarse cómo el contenido en alquitranes pesados (clases IV y V) es, sin tener en consideración la prueba LDS-3, ligeramente

inferior en el caso de gasificación de lodos. Esto puede justificarse debido al uso de vapor de agua en estas últimas, como ya se comentó en el capítulo 3 o, incluso, debido a un ligero efecto catalítico del contenido inorgánico en el interior del reactor en las pruebas con lodos [Fytili, 2008]. Con respecto a los alquitranes ligeros (clase III), el contenido es bastante inferior en la gasificación de madera que en la de lodos. Por último, un resultado interesante es que los compuestos heterocíclicos (clase II) son mayores en las pruebas con madera que en las de LDS, resultado que podría justificarse por la mayor cantidad de oxígeno presente en la madera que en el LDS. Esto además conduce a una menor concentración de alquitranes solubles en agua para la operación con lodos de depuradora que con madera.

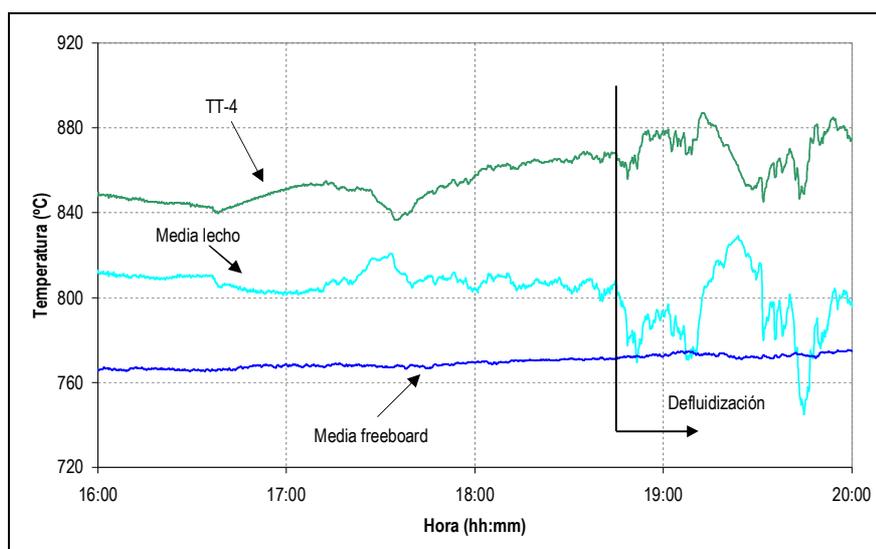


Figura 5.14. Evolución de las temperaturas en el lecho durante una prueba con LDS

Tabla 5.6. Resumen de resultados de pruebas de gasificación con aire, ofita y distintas biomásas

	MADERA	MBM	ORUJILLO	LDS
AR (Nm <sup>3</sup> /kg sólido s.s.c.)	0,9 – 1,6	1,5 – 2,6	1,2 – 2,2	1,8 – 3,1
SR	0,19 – 0,35	0,25 – 0,42	0,23 – 0,43	0,3 – 0,52
Temperatura media lecho (°C)	780 – 812	793 – 857	770 – 870	765 – 840
GY (Nm <sup>3</sup> seco, sin N <sub>2</sub> /kg sólido s.s.c.)	0,9 – 1,0	0,9 – 1,3	1,2 – 1,5	0,9 – 1,3
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> seco)	4,7 – 5,8	1,6 – 3,7	3,3 – 5,1	2,6 – 5,1
Eficiencia gasificación fría (%)	55 – 60	20 – 30	53 – 60	35 – 59
Conversión de carbono (%)	89 – 95	98 – 99	70 – 94	66 – 87
Concentración de alquitranes (g/Nm <sup>3</sup> seco)	17,6 – 25,8	19,0 – 25,3	10,0 – 16,1	15,4 – 16,7
Con. alquitranes solubles agua (g/Nm <sup>3</sup> seco)	0,78 – 1,68	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,11 – 0,45
<b>Rango de la composición del gas (%v/v, seco)</b>				
CO	15,8 – 18,2	5,9 – 10,9	7,5 – 10,8	5,4 – 9,9
H <sub>2</sub>	8,7 – 13,2	1,2 – 7,8	8,7 – 12,7	6,5 – 10,2
CO <sub>2</sub>	14,2 – 15,1	12,6 – 14,4	15,2 – 17,9	15,2 – 17,6
CH <sub>4</sub>	5,1 – 6,0	2,0 – 4,1	4,0 – 6,7	3,4 – 8,1
<b>Valores típicos de contaminantes (mg/Nm<sup>3</sup> seco)</b>				
NH <sub>3</sub>	1000	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1700
HCl	190	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1000
H <sub>2</sub> S	40	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	90

<sup>a</sup> n.d.: dato no disponible

En la tabla 5.6 puede observarse que los niveles de emisión de contaminantes (NH<sub>3</sub>, SH<sub>2</sub> y HCl) son sensiblemente superiores en el uso de LDS que respecto a los generados con madera, como era previsible habida cuenta de la composición de uno y otro. Aunque no se dispone de datos, sería esperable que, para el caso del orujillo, los niveles de contaminantes fueran bajos, mientras que se esperarían altas concentraciones (sobre todo de NH<sub>3</sub>) para la gasificación de MBM.

La caracterización básica de las cenizas recogidas en los ciclones se encuentra en las tablas 5.7, 5.8 y 5.9. La composición elemental e inmediata se encuentra en la tabla 5.7, donde puede observarse que, para el caso de la madera, la ceniza está compuesta básicamente por carbonizado, sugiriendo que el uso como combustible de ésta es una vía de aprovechamiento muy prometedora. El contenido en carbonizado para orujillo y LDS es elevado y supone una ineficiencia similar a la causada por la extracción de sólido por rebosadero, donde el contenido en carbono fijo fue de 5,26% para el orujillo y de 8,62% para los LDS. Para la MBM, se confirma la alta conversión de carbono que se comentó anteriormente.

**Tabla 5.7.** Composición inmediata y elemental típica de la ceniza recogida en los ciclones en operación con aire y ofita para distintos tipos de combustible

	MADERA		MBM		ORUJILLO		LDS	
	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>	<i>b.h.<sup>a</sup></i>	<i>b.s.<sup>b</sup></i>
C (%p/p)	-	69,33	-	2,95	-	8,61	-	8,45
H (%p/p)	-	n.c.	-	0,10	-	<0,05	-	0,48
N (%p/p)	-	n.c.	-	0,54	-	0,50	-	0,69
S (%p/p)	-	n.c.	-	0,20	-	n.c.	-	0,76
O (%p/p)	-	n.c.	-	1,60	-	5,08	-	<0,30
Humedad (%p/p)	4,03	-	1,15	-	0,98	-	0,74	-
Cenizas (%p/p)	22,36	23,30	93,52	94,61	85,17	86,02	90,06	90,73
Volátiles (%p/p)	5,00	5,21	3,86	3,91	7,79	7,86	4,37	4,40
Carbono fijo (%p/p)	68,61	71,49	1,46	1,48	6,06	6,12	4,83	4,87

<sup>a</sup> Base húmeda

<sup>b</sup> Base seca

En la composición en elementos mayoritarios (tabla 5.8) destaca que la ceniza de LDS contiene un alto contenido en Fe y Al, afirmando el posible efecto catalítico de las mismas para el reformado de alquitranes. El contenido en K para el orujillo es alto, mientras que en las MBM destaca el contenido en Ca.

**Tabla 5.8.** Composición en elementos mayoritarios de las cenizas recogidas en los ciclones durante la operación con aire y ofita para distintos tipos de combustible

Combustible	%p/p (base húmeda)						
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
MBM	2,53	41,71	3,62	10,03	3,19	4,66	1,24
Orujillo	5,32	26,08	8,64	41,02	8,03	1,29	8,26
LDS	13,76	11,77	4,27	27,67	12,99	1,23	1,17

En la tabla 5.9 se muestra el contenido en algunos de los metales pesados más importantes, destacando que el LDS presenta valores muy altos, dificultando en exceso un posible

aprovechamiento de las cenizas tras la gasificación. En las MBM y el orujillo, destacan el contenido en Cr, para ambos, y Ni, para orujillo, si bien éstos pueden provenir de la erosión del acero del lecho más que del propio combustible. La caracterización completa de las cenizas, incluyendo sus propiedades de lixiviado, es una cuestión importante para el estudio de distintas vías de reciclado, si bien es un tema complejo que va más allá de los objetivos de esta tesis.

**Tabla 5.9.** Concentración de metales de las cenizas recogidas en los ciclones durante la operación con aire y ofita para distintos tipos de combustible

Combustible	mg/kg seco						
	Zn	Pb	Ni	Cr	V	Cu	Ba
MBM	398	<100	864	636	<20	212	134
Orujillo	211	<160	<100	762	83	146	289
LDS	1847	134	112	241	65	579	531

Como se ha ido comentando, cada uno de los combustibles empleados presentan distintas ventajas e inconvenientes, las cuales se resumen en la tabla 5.10. Como puede observarse, ninguno llega a unas condiciones tan buenas para la gasificación como la madera. Una posibilidad interesante sería el uso de estos sólidos para su co-gasificación, con la idea de buscar ciertas sinergias a la luz de las conclusiones de la tabla.

**Tabla 5.10.** Comparativa de los sólidos usados en referencia con los resultados obtenidos de madera

COMBUSTIBLE	VENTAJAS	INCONVENIENTES
MBM	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Operación libre de defluidización</li> <li>- Elevada conversión de carbono</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baja calidad del gas y eficiencia energética</li> <li>- Necesidad de pelletización de la alimentación</li> </ul>
ORUJILLO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilidad de alimentación del sólido</li> <li>- Alta eficiencia energética y calidad del gas</li> <li>- Contenido de alquitrán menor que para la madera (alta temperatura de operación)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necesidad de uso de rebosadero (baja conversión de carbono)</li> <li>- Tendencia a la defluidización</li> </ul>
LDS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilidad de alimentación del sólido</li> <li>- Posible efecto catalítico de las cenizas</li> <li>- Pocos alquitranes solubles en agua</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necesidad de uso de rebosadero (baja conversión de carbono)</li> <li>- Difícil aprovechamiento de las cenizas</li> <li>- Tendencia a la defluidización</li> <li>- Elevada concentración de contaminantes</li> </ul>

## 5.4. CONCLUSIONES

Para el primero de los subproductos, la alimentación de las MBM resultó complicada, de manera que fue necesario proceder a su pelletización, lo que incluiría un coste adicional importante para una posible aplicación a mayor escala. Sin embargo, la operación del reactor fue muy estable, alcanzándose conversiones de carbono elevadas y no observándose fenómenos de defluidización, ni siquiera a altas temperaturas. La calidad que se obtuvo en el gas fue, por el contrario, muy baja, debido a la elevada dilución con nitrógeno causada, principalmente, por el bajo contenido en oxígeno que presenta el material en su composición. Por tanto, la eficiencia de

gasificación fue muy baja (apenas llegó al 30%) y el poder calorífico del gas no llegó a superar los 4 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Respecto a la operación con orujillo, los resultados son bastante satisfactorios con respecto a la calidad del gas y a la composición de las cenizas recogidas, alcanzándose eficiencias de gasificación del orden del 60%. Sin embargo, su alto contenido en potasio, conduce a una severa defluidización y una deficiente conversión, debido al uso del rebosadero. Las elevadas temperaturas de operación conllevan a un contenido de alquitranes bajo, en comparación con la operación con madera.

Por último, los LDS presentan la ventaja de una gran disponibilidad, no estacional, y un coste de adquisición negativo. A pesar de la facilidad de alimentación al reactor, la operatividad de la planta fue baja, debido a la defluidización causada por la composición y alto contenido de sus cenizas. La eficiencia fue baja (35-60%), consecuencia de la baja fracción de oxígeno y, también, del elevado contenido en cenizas. El poder calorífico del gas llegó a alcanzar los 5 MJ/Nm<sup>3</sup>. Además, el uso de rebosadero condujo a valores de conversión de carbono bajos. Los resultados muestran que las emisiones de contaminantes inorgánicos (amoníaco, ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico) fueron mayores que en el caso de la madera.

La comparativa de los resultados obtenidos para las MBM, el orujillo y los LDS con los mostrados para madera en los capítulos 3 y 4 sugieren que, comparativamente, el orujillo es un combustible de alta calidad, destacando la eficiencia de gasificación. Por el contrario, las MBM y los LDS no destacan en casi ninguno de los parámetros analizados.

Sin embargo, es más que previsible que, debido a su calidad y competencia en otros mercados, el coste de adquisición del orujillo sea sustancialmente superior, cuestión que también debe ser tomada en cuenta. Una desventaja adicional que presenta el orujillo frente a la MBM y los LDS es que la producción de éste es estacional (otoño e invierno), mientras que los otros combustibles es posible adquirirlos durante todo el año. Todo esto podría llevar a que uso de las harinas cárnicas y los lodos de depuradora podrían estar justificados en algunos escenarios. La mejora de la calidad en el gas generado podría conseguirse con una co-gasificación con otro material de mejor calidad, siendo necesario un estudio más detallado de este concepto.



# **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSIONES**

En este capítulo se presentan las conclusiones sobre los distintos estudios desarrollados en los capítulos 3, 4 y 5, los cuales engloban los objetivos parciales de esta tesis. Además se presentan, a partir de los resultados obtenidos, una serie de recomendaciones para futuros trabajos a desarrollar.

### **6.1. EFECTO DEL AGENTE GASIFICANTE**

La inyección de pequeñas cantidades de vapor a baja temperatura en el gasificador se traduce en una disminución de la temperatura de operación, un aumento de la concentración de hidrógeno y dióxido de carbono y una reducción del monóxido de carbono. El poder calorífico del gas generado se mantiene prácticamente constante, mientras que la producción de gas seco y la conversión de carbono aumentan. Además, para unos valores determinados de proporción vapor-biomasa, la eficiencia de gasificación fría aumenta, alcanzándose un óptimo.

Para paliar la disminución de temperatura asociada al uso de vapor y mantener un nivel térmico adecuado en el gasificador, una opción interesante es el uso de aire enriquecido. De esta manera, se reduce la dilución con nitrógeno asociada al aire y se favorecen las reacciones de gasificación y reformado, por el aumento de la temperatura, principalmente, y por la mayor concentración de vapor. Estas condiciones desembocan en un aumento del poder calorífico del gas, la eficiencia de gasificación y la conversión de carbono.

El concepto de gasificación basado en el uso de aire enriquecido y vapor, en el que los costes de producción del agente gasificante se mantienen relativamente bajos, parece ser compromiso interesante entre la gasificación con aire y la gasificación con vapor (tanto mediante gasificadores en varias etapas como gasificación directa con oxígeno y vapor) desde el punto de vista económico, pudiendo justificarse su implementación en algunos escenarios basados en gasificación de biomasa para la producción de electricidad, como podría ser la modificación de pequeñas instalaciones de gasificación con aire ya existentes.

## **6.2. USO DE MEDIDAS PRIMARIAS PARA REDUCCIÓN DE ALQUITRANES**

La inyección de aire secundario en el gasificador reduce la temperatura de operación en el lecho, aumentando la temperatura media del freeboard, además de generarse una zona de alta temperatura en el punto de adición de aire secundario. Estos cambios en la distribución de temperaturas no afectan a la composición de los gases permanentes, pero sí a los alquitranes producidos. Por otro lado, no se aprecian cambios en la eficiencia de gasificación y sí una pequeña reducción de la conversión de carbono.

La adición de aire secundario hace tender la mezcla de alquitranes hacia compuestos más pesados, aumentando el punto de rocío del gas, pero reduce el contenido en alquitranes solubles en agua. Esta última es una cuestión importante para el dimensionamiento y operación de procesos de limpieza secundarios basados en lavado de gases.

El uso de aditivos, por otro lado, cambia la composición del gas producto, tanto en los gases no condensables, como en los alquitranes e incluso en el contenido en amoníaco, haciéndolo aumentar.

Los aditivos ensayados promueven reacciones de reformado y craqueo de alquitranes, reduciendo el contenido gravimétrico de los mismos en el gas generado. En el caso de alúmina, la reducción es baja y hace tender la mezcla hacia compuestos más pesados, aumentando su temperatura de rocío.

En cambio, el uso de cal reduce más la concentración de las distintas clases de alquitranes, presentando el gas una temperatura de rocío inferior. Además, la cal también reduce la concentración de especies solubles en agua.

El uso de aditivos eleva la producción de gas y el poder calorífico del mismo. Esto conlleva un aumento de la eficiencia de gasificación del proceso, sin observarse cambios en la conversión de carbono. Estos resultados sugieren que la aplicación de medidas primarias podría estar justificada en algunos escenarios de gasificación concretos, si bien no son capaces de eliminar la necesidad de tratamientos de limpieza posteriores. Sin embargo, todo esto queda supeditado a una evaluación económica de los costes asociados a estas acciones.

### 6.3. GASIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS

El uso de harinas cárnicas como único combustible para instalaciones basadas en gasificación está muy limitado por la necesidad de su pelletización, debido a que el contenido remanente de grasa favorece la formación de bóvedas en los sistemas de almacenamiento. A este hecho se une que, por su composición, necesitan una elevada cantidad de aire para llegar a condiciones de operación habituales, obteniéndose un gas muy diluido en nitrógeno y una baja eficiencia de proceso.

Por el contrario, la operación con harinas cárnicas estuvo ausente de problemas, presentándose una operatividad similar a la obtenida con combustibles limpios, de elevado coste. Otro factor positivo es que la conversión de carbono es muy elevada, y sus cenizas presentan una composición que permite plantear su reciclaje (por ejemplo, como materiales de construcción), sin tener que recurrir al vertedero como destino último.

Todas estas razones permiten plantear que el uso de harinas cárnicas como combustible estaría justificado para la co-gasificación junto con otro material fácilmente alimentable que generara un gas de mayor calidad, como podrían ser, incluso, biomasas que presentaran una operatividad baja (alta tendencia a la sinterización-aglomeración). Esta posibilidad podría llegar, en su caso más favorable, a evitar la necesidad de pelletización de las harinas cárnicas y la generación de un gas de calidad aceptable, además del beneficio para las cenizas de la mezcla final. Esto es una cuestión sobre la que sería interesante investigar.

El orujillo de aceituna es un combustible que genera un gas de gasificación de buena calidad, además de no necesitar actuaciones previas para su alimentación al reactor. Sin embargo, el contenido de potasio en su ceniza compromete la operatividad de la instalación por problemas de aglomeración. Es por ello que, para lograr una estabilidad adecuada en la operación, es necesario sacrificar parte de la eficiencia del proceso, operando a baja temperatura y con extracción de sólido del interior del reactor. Por otro lado, sus cenizas presentan un contenido en carbo-

no todavía apreciable como para ser utilizadas como combustible, aunque sería preciso evaluar el efecto de la presencia de compuestos alcalinos. Debido a que el contenido en metales de las mismas es bajo, cabría explorar otras rutas adicionales para su reciclaje.

Los lodos de depuradora secos son un combustible potencialmente interesante, debido a su bajo coste (incluso negativo) y a su elevada disponibilidad y estabilidad de su composición durante todo el año. Su naturaleza permite, además, su alimentación al gasificador sin necesidad de pelletización, abaratando costes. Sin embargo, la calidad del gas generado no es demasiado alta, debido al elevado contenido de cenizas que presenta el combustible en su composición. Este factor además influye en la baja operatividad de la instalación (por problemática de la defluidización) y conversión de carbono asociada a la extracción de cenizas del interior del reactor.

La viabilidad de la gasificación de lodos de depuradora parte de gasificar a una temperatura baja, con una elevada renovación del lecho. Sin embargo, sus expectativas económicas son esperanzadoras, en caso de conseguir una operación ausente de problemas y en función de los costes de limpieza del gas, siempre partiendo de la premisa de su gasificación en una instalación anexa al punto de generación de los lodos, reduciendo al mínimo los costes de transporte. Otra cuestión aparte es el destino final de las cenizas, ya que el contenido en metales de las mismas es alto, así como su contenido en carbono, lo que implica que, finalmente, su reciclaje es una cuestión complicada que habría de compararse con otras opciones.

## 6.4. FUTUROS TRABAJOS

Las mejores condiciones obtenidas, para el uso de los distintos agentes gasificantes, desde un punto de vista técnico, deben ser valoradas de manera económica, comprobando su rentabilidad para algunos escenarios de actuación reales. Es por ello que se realizarán estudios económicos tanto para la modificación de instalaciones existentes como para nuevas plantas basadas en gasificación con aire enriquecido y vapor.

El uso de aditivos y la estratificación de aire se enfocará hacia una reducción de los alquitranes más pesados (clases IV y V), ya que son el factor limitante para la consecución de un punto de rocío bajo en el gas y su posterior utilización para la producción eléctrica mediante motores de combustión interna alternativos. Es por esto que deben seguir buscándose aditivos económicamente viables capaces de reformar/craquear los alquitranes pesados. Este aspecto se combinará con el diseño de una instalación que permita la distribución de aire a distintos niveles, así como la optimización de la operación de la misma. Además, deben estudiarse las posibles sinergias del uso de más de una medida, simultáneamente, de las estudiadas en este trabajo, como la adición de vapor.

La viabilidad técnica de la gasificación de los residuos con un elevado contenido de cenizas está muy condicionada a una aceptable eficiencia de gasificación, una conversión de

carbono muy alta, al destino final de las cenizas utilizadas y las necesidades adicionales de limpieza del gas. Es por esto que se diseñará una instalación de gasificación basada en varias etapas en las que se puedan mejorar todos los parámetros anteriormente citados, además de permitir una operatividad adecuada para un posible desarrollo a una escala semi-industrial.



# BIBLIOGRAFÍA

Abu El-Rub, Z.; Bramer, E.A.; Brem, G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6911-6919.

Arvelakis, S.; Gehrman, H.; Beckmann, M.; Koukios, E.G. Agglomeration Problems During Fluidized Bed Gasification of Olive-Oil Residue: Evaluation of Fractionation and Leaching as Pre-Treatments. *Fuel* **2003**, 82, 1261-1270.

Aznar M.; González A.E.; Manya J.J.; Sánchez J.L.; Murillo M.B. Understanding the Effect of the Transition Period during the Air Gasification of Dried Sewage Sludge in a Fluidized Bed Reactor. *Int. J. Chemical Reactor Engineering* **2007**, 5, A18.

Babu, S.P. Work Shop No. 1: Perspectives on Biomass Gasification. *IEA Bioenergy Agreement. Task 33: Thermal Gasification of Biomass.* **2006**.

- Bartels, M.; Lin, W.; Nijenhuis, J.; Kapteijn, F.; van Ommen, J.R. Agglomeration in Fluidized Beds at High Temperature: Mechanisms, Detection and Prevention. *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, 633-666.
- Bas, F.J.; Colinet, M.J. Lobo, J.; Manso, A. The Olive Tree as an Energy Source in the Mediterranean Area: Andalusia. *1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain, June 5-9, 2000*; 393-395.
- Bermdes, G.; Hoogwijk, M.; van der Broek, R. The Contribution of Biomass in the Future Global Energy Supply: a Review of 17 Studies. *Biomass & Bioenergy* **2003**, 25, 1-28.
- Boletín Oficial de España (BOE). Número 283, Sábado 25 de Noviembre de **2000**, 40990-40994.
- Boletín Oficial de España (BOE). Número 72, Sábado 24 de Marzo de **2001**, 11198.
- Boerrigter, H.; Rauch, R. Review of Applications of Gases from Biomass Gasification. *Report ECN-RX-06-066*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2006**.
- Bradley, R. Sub-Acute Spongiform Encephalopathies, an Overview of the Rendering Structure and Procedures in the European Community. *European J. of Epidemiology* **1991**, 7, 532-544.
- Bridgwater, A.V.; Toft, A.J.; Brammer, J.G. A Techno-economic Comparison of Power Production by Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2002**, 6, 181-248.
- Bui, T.; Loof, R.; Bhattacharya, S.C. Multi-stage Reactor for Thermal Gasification of Wood. *Energy* **1994**, 19, 397-404.
- Canneto, G.; Fanelli, E.; Nanna, F.; Freda, C.; Braccio, G.; Jand, N.; Foscolo, P.U. Syngas Production by Means of Oxygen-Steam Biomass Gasification in a Fluidized-Bed Gasifier with Two Interconnected Chambers. *16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; Paper VP2.1.4.
- CEN/TS 15439. Biomass Gasification – Tar and Particles in Product Gases – Sampling and Analysis. *Technical Specification*, **2006**.
- Chem, S.M.; Walawender, W.P.; Fan, L.T. Mass and Energy Balance Analyses of a Downdraft Gasifier. *Biomass* **1989**, 18, 127-151.

- Conesa, J.A.; Fullana, A.; Font, R. Thermal Decomposition of Meat and Bone Meal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, 70, 619-630.
- Corella, J.; Aznar, M.P.; Gil, J.; Caballero, M.A. Biomass Gasification in Fluidized Bed: Where to Locate the Dolomite to Improve Gasification? *Energy & Fuels* **1999**, 13, 1122-1127.
- Corella, J.; Toledo, J.M.; Padilla, R. Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds. 1. Their Effectiveness for Tar Elimination. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2433-2445.
- Corella, J.; Toledo, J.M.; Padilla, R. Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better? *Energy & Fuels* **2004b**, 18, 713-720.
- Corella, J.; Sanz, A. Modelling Circulating Fluidized Bed Biomass Gasifiers. A Pseudo-rigorous Model for Stationary State. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, 1021-1053.
- Corella, J.; Toledo, J.M.; Molina, G. Calculation of the Conditions to Get Less than 2 g/m<sup>3</sup> in a Fluidized Bed Biomass Gasifier. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 841-846.
- Dahlin R.S.; Peng, W.W.; Nelson, M.; Vimalchand, P.; Liu, G. Formation and Prevention of Agglomerated Deposits during the Gasification of High-Sodium Lignite. *Energy & Fuels* **2006**, 20, 2465-2470.
- de Souza-Santos, M.L. *Solid Fuels Combustion and Gasification – Modeling, Simulation, and Equipment Operation*, 1<sup>st</sup> Edition; Marcel Dekker: New York (USA), **2004**.
- Delgado, J.; Aznar, M.P.; Corella, J. Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3637-3643.
- Delgado, J.; Aznar, M.P.; Corella, J. Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1535-1543.
- Devi, L.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G. A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Biomass & Bioenergy* **2003**, 24, 125-140.
- Dupont, C.; Boissonnet, G.; Seiler, J.M.; Gauthier, P.; Schweich, D. Study about the Kinetic Processes of Biomass Steam Gasification. *Fuel* **2007**, 86, 32-40.

- Egsgaard, H.; Larsen, E. Thermal Transformation of Light Tar – Specific Routes to Aromatic Aldehydes and PAH. *1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain*, June 5-9, **2000**; 1468-1471.
- Fercher, E.; Hofbauer, H.; Fleck, T.; Rauch, R.; Veronik, G.; Two Years Experience with the FICFB-Gasification Process. *10<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Wurzburg, Germany*, June 8-11, **1998**; 280-283.
- Franco, C.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. The Study of Reactions Influencing the Biomass Steam Gasification. *Fuel* **2003**, 82, 335-842.
- Fryda, L.; Panopoulos, K.; Vourliotis, P.; Pavlidou, E.; Kakaras, E. Experimental Investigation of Fluidised Bed Co-Combustion of Meat and Bone Meal with Coal and Olive Bagasse. *Fuel* **2006**, 85, 1685-1699.
- Fryda, L.; Panopoulos, K.; Vourliotis, P.; Kakaras, E.; Pavlidou, E. Meat and Bone Meal as Secondary Fuel in Fluidized Bed Combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* **2007**, 31, 2829-2837.
- Funcia, I.; Gil, J. Tar Quantification Method and Its Influence on the Dew Point Calculation. *16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain*, June 2 – 6, **2008**; Paper OB5.4.
- Fytili, D.; Zabaniotou, A. Utilization of Sewage Sludge in EU Applications of Old and New Methods – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12, 116-140.
- García-Ibáñez, P.; Cabanillas, A.; García-Ybarra, P.L. A Pilot Scale Circulating Fluidised Bed for Orujillo Gasification. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgewater. Blackwell Science Ltd., **2001**.
- García-Ibáñez, P.; Cabanillas, A.; Sánchez, J.M. Gasification of Leached Orujillo (Olive Oil Waste) in a Pilot Plant Circulating Fluidised Bed Reactor. Preliminary Results. *Biomass & Bioenergy* **2004**, 27, 183-194.
- García-Peña, F.; Muñoz-Mozos, A.; Casero-Cabezón, P. MBM (Meat and Bone Meal) Co-Gasification in IGCC Technology. *ASME Turbo Expo, Amsterdam, The Netherlands*, June 3 – 6, **2002**; Paper 30010.
- Gil, J.; Corella, J.; Aznar, M.P.; Caballero, M.A. Biomass Gasification in Atmospheric and Bubbling Fluidized Bed: Effect of the Type of Gasifying Agent on the Product Distribution. *Biomass & Bioenergy* **1999**, 17, 389-403.

- Gil, J.; Caballero, M.A.; Martín, J.A.; Aznar, M.P.; Corella, J. Biomass Gasification with Air in a Fluidised Bed: Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999b**, 38, 4226-4235.
- Gómez-Barea, A.; Arjona, R.; Ollero, P. Pilot Plant Gasification of Olive Stone: a Technical Assessment. *Energy & Fuels* **2005**, 19, 598-605.
- Gómez-Barea, A.; Campoy, M.; Ollero, P.; Fernández-Pereira, C. Pilot Plant Experiences with Fluidised Bed Gasification of Orujillo and MBM. *19<sup>th</sup> International Conference on Fluidised Bed Combustion*, Vienna, Austria, May 21 – 24, **2006**; Paper 66.
- Gómez-Barea, A.; Campoy, M.; Nilsson, S.; Fuentes, D.; Plumed, M.J.; Villanueva, A.; Ollero, P. Valorisation of Dried Sewage Sludge via Gasification in Fluidised Bed. *16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain*, June 2 – 6, **2008**; Paper VP2.1.7.
- Gómez-Barea, A.; Vilches, L.F.; Leiva, C.; Campoy, M.; Fernández-Pereira, C. Plant Optimisation and Ash Recycling in Fluidised Bed Waste Gasification. *Chemical Engineering J.* **2009**, 146, 227-236.
- Gómez-Barea, A.; Nilsson, S.; Campoy, M.; Vidal-Barrero, F. Devolatilization of Biomass and Waste in a Fluidised Bed. Enviado para su publicación en: *Energy & Fuels* **2009b**.
- Gómez-Barea, A.; Leckner, B. Modelling of Biomass Gasification in Fluidised Beds. Enviado para su publicación en: *Progress in Energy and Combustion Science* **2009c**.
- Grace, J.R.; Knowlton, T.M.; Avidan, A.A. (Editores). *Circulating Fluidized Beds*, 1<sup>st</sup> Edition; Chapman & Hall: London (UK), **1997**.
- Grassi, G.; Bridgwater, A.V. The European Community Energy from Biomass Research and Development Programme. *Int. J. Solar Energy* **1991**, 10, 127-136.
- Gulyurtlu, I.; Boavida, D.; Abelha, P.; Lopes, M.H.; Cabrita, I. Co-Combustion of Coal and Meat and Bone Meal. *Fuel* **2005**, 84, 2137-2148.
- Hallgren, A. Improved Technologies for the Gasification of Energy Crops. *Publishable Final Report (TPS AB)*, European Commission JOULE III Programme. Project JOR3-CT97-0125. **1999**.
- Han, J.; Kim, H. The Reduction and Control Technology of Tar during Biomass Gasification/Pyrolysis: an Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12, 397-416.

- Harris, A.T.; Scott, S.A.; Dennis, J.S.; Hayhurst, A.N.; Davidson, J.F. The Gasification of Sewage Sludge in Bubbling Fluidized Beds. *17<sup>th</sup> International Fluidized Bed Combustion Conference, Jacksonville (Florida), USA, May 18 – 21, 2003*; Paper 070.
- Hasler, P.; Nussbaumer, T. Gas Cleaning for IC Engine Applications from Fixed Bed Biomass Gasification. *Biomass & Bioenergy* **1999**, 16, 385-395.
- Henriksen, U.; Ahrenfeldt, J.; Jensen, T.K.; Gobel, B.; Bentzen, J.; Hindsgaul, C.; Sorensen, L.H. The Design, Construction and Operation of a 75 kW Two-Stage Gasifier. *Energy* **2006**, 31, 1542-1553.
- Herguido, J.; Corella, J.; González-Saiz, J. Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed at a Small Pilot Scale. Effect of Type of Feedstock. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1274-1282.
- Higman, C.; van der Burgt, M. *Gasification*; Gulf Professional Publishing (Elsevier Science): Burlington (USA), **2003**.
- Houben, M.P.; de Lange, H.C.; van Steenhoven, A.A. Tar Reduction through Partial Combustion of Fuel Gas. *Fuel* **2005**, 84, 817-824.
- Hudson, L.K.; Misra, C.; Perrotta, A.J.; Wefers, K.; Williams, F.S. Aluminum Oxide. En: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. **2005**.
- Jand, N.; Foscolo, P.U. Decomposition of Wood Particles in Fluidized Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5079-5089.
- Jand, N.; Brandani, V.; Foscolo, P.U. Thermodynamic Limits and Actual Product Yields and Composition in Biomass Gasification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 834-843.
- Kleinhappl, M.; Roschitz, C.; Stutterecker, W.; Martini, S.; Huber, M.; Palatinus, A.; Giovanini, A.; Kepplinger, W.; Hofbauer, H. Gasification of Sewage Sludge: Behaviour as a Low Calorific Fuel in a Modified Fluidised Bed Gasification. *15<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, Germany, May 7 – 11, 2007*; Paper V2.1.I.45.
- Kiel, J.H.A.; van Paasen, S.V.B.; Neeft, J.P.A.; Devi, L.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F.J.J.G; Meijer, R.; Berends, R.H.; Temmink, H.M.G.; Brem, G.; Padban, N.; Bramer, E.A. Primary Measures to Reduce Tar Formation in Fluidised-Bed Biomass Gasifiers. *Report ECN-C-04-014*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2004**.

- Kinoshita, C.M.; Wang, Y.; Zhou, J. Tar Formation under Different Biomass Gasification Conditions. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis* **1994**, 29, 169-181.
- Kumar, A.; Eskridge, K.; Jones, D.D.; Hanna, M. Steam-Air Fluidized Bed Gasification of Distillers Grains: Effects of Steam to Biomass Ratio, Equivalence Ratio and Gasification Temperature. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 2062-2068.
- Kunii, D.; Levespiel, O. *Fluidization Engineering*, 2<sup>nd</sup> Edition; Butterworth-Heinemann: London (UK), **1991**.
- Kurkela, E.; Stahlberg, P. Air Gasification of Peat, Wood and Brown Coal in a Pressurized Fluidized-Bed Reactor. I. Carbon Conversion, Gas Yields and Tar Formation. *Fuel Processing Technology* **1992**, 31, 1-21.
- Kurkela, E.; Palonen, J.; Kivel, M.; Takala, H. Solid Recovered Fuel Gasification for co-Combustion in Pulverised Coal-Fired Boilers – Lahti Case Study. En: *Proceedings of Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*. CPL Press, Newbury, **2003**.
- Kurkela, E.; Nieminen, M.; Simell, P. Development and Commercialisation of Biomass and Waste Gasification Technologies from Reliable and Robust co-Firing Plants Towards Synthesis Gas Production and Advanced Power Cycles. *2<sup>nd</sup> World Biomass Conference, Rome, Italy, May 10 – 14, 2004*; Paper PA1.4.
- Leiva, C.; Gómez-Barea, A.; Vilches, L.F.; Ollero, P.; Vale, J.; Fernández-Pereira, C. Use of Biomass Gasification Ash in Lightweight Plasterboard. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 361-367.
- Leppälähti, J.; Kurkela, E.; Simell, P.; Stahlberg, P. Formation and Removal of Nitrogen Compounds in Gasification Processes. En: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgwater. Blackie Academic and Professional, **1992**.
- Li, J.; Yamashita, A.; Kato, K. Elutriation of Very Fine Particles from Fluidized Bed – Effect of Mean Diameter of Bed Particles. *J. of Chemical Engineering of Japan* **2000**, 33, 730-739.
- Li, X.T.; Grace, J.R.; Watkinson, A.P.; Lim, C.J.; Ergundenler, A.E. Equilibrium Modeling of Gasification: a Free Energy Minimization Approach and Its Application to a Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier. *Fuel* **2001**, 80, 195-207.
- Lv, P.M.; Chang, J.; Xiong, Z.; Huang, H.; Wu, C.; Chen, Y. Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas. *Energy & Fuels* **2003**, 17, 677-682.
- Lv, P.M.; Xiong, Z.H.; Chang, J.; Wu, C.Z.; Chen, Y.; Zhu, J.X. An Experimental Study on Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed. *Bioresource Technology* **2004**, 95, 95-101.

- Maniatis, K. Progress in Biomass Gasification: an Overview. En: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Bridgwater. Blackwell Science: London (UK), **2001**.
- Manya, J.J.; Sánchez, J.L.; Gonzalo, A.; Arauzo, J. Air Gasification of Dried Sewage Sludge in a Fluidized Bed: Effect of Operating Conditions and In-Bed Use of Alumina. *Energy & Fuels* **2005**, 19, 629-636.
- Manya, J.J.; Sánchez, J.L.; Ábrego, J.; Gonzalo, A.; Arauzo, J. Influence of Gas Residence Time and Air Ratio on the Air Gasification of Dried Sewage Sludge in a Bubbling Fluidised Bed. *Fuel* **2006** 85, 2027-2033.
- Manya, J.J.; Aznar, M.; Sánchez, J.L.; Arauzo, J.; Murillo, M.B. Further Experiments on Sewage Sludge Air Gasification: Influence of the Non-stationary Period on the Overall Results. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006b**, 45, 7313-7320.
- Mathieu, P.; Dubuisson, R. Performance Analysis of a Biomass Gasifier. *Energy Convers. Manage.* **2002**, 43, 1291-1299.
- Matsuoka, K.; Kuramoto, K.; Murakami, T.; Suzuki, Y. Steam Gasification of Woody Biomass in a Circulating Dual Bubbling Fluidized Bed System. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1980-1985.
- McDonnell, K.; Desmond, J.; Leahy, J.J.; Howard-Hildige, R.; Ward, S. Behaviour of Meat and Bonemeal/Peat Pellets in a Bench Scale Fluidised Bed Combustor. *Energy* **2001**, 26, 81-90.
- McKendry, P. Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology* **2002**, 83, 37-46.
- Milne, T.A.; Evans, R.J.; Abatzoglou, N. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion. *Report NREL/TP-570-25357*; National Renewable Energy Laboratory (NREL): Golden (Colorado), USA, **1998**.
- Narváez, I.; Orío, A.; Aznar, M.P.; Corella, J. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2110-2120.
- Narváez, I.; Corella, J.; Orío, A. Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 317-327.

- Nienow, A.W.; Rowe, P.N.; Cheung, L.Y.L. The Mixing/Segregation Behaviour of a Dense Powder Two Sizes of a Lighter One in a Gas Fluidised Bed. En: *Fluidization*. Davidson-Keairns: Cambridge, **1978**.
- Ocampo, A.; Arenas, E.; Chejne, F.; Espinel, J.; Londono, C.; Aguirre, J.; Perez, J.D. Experimental Study on Gasification of Colombian Coal in Fluidised Bed. *Fuel* **2003**, 82, 161-164.
- Official Journal of the EU. 11 January **2001**, 16-17.
- Olivares, A.; Aznar, M.P.; Caballero, M.A.; Gil, J.; Francés, E.; Corella, J. Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 5220-5226.
- Orío, A.; Corella, J.; Narváez, I. Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 3800-3808.
- Pan, Y.G.; Roca, X.; Velo, E.; Puigjaner, L. Removal of Tar by Secondary Air in a Fluidised Bed Gasification of Residual Biomass and Coal. *Fuel* **1999**, 78, 1703-1709.
- Paterson, N.; Zhuo, Y.; Dugwell, D.; Kandiyoti, R. Formation of Hydrogen Cyanide and Ammonia During the Gasification of Sewage Sludge and Bituminous Coal. *Energy & Fuels* **2005**, 19, 1016-1022.
- Pels, J.R.; van der Drift, A.; Horlings, H.; Kiel, J.H.A. Mecanism for Formation of Carbon-Rich Deposition on Cooler Pipes in Biomass Gasifiers. *2<sup>nd</sup> World Biomass Conference, Rome, Italy, May 10 – 14, 2004*; Paper V2A.26.
- Pels, J.R.; de Nie, D.S.; Kiel, J.H.A. Improvement of the Economics of Biomass/Waste Gasification by Higher Carbon Conversion and Advanced Ash Management. *Report ECN-C-06-038*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2006**.
- Petersen, I.; Werther, J. Experimental Investigation and Modeling of Gasification of Sewage Sludge in the Circulating Fluidized Bed. *Chemical Engineering and Processing* **2005**, 44, 717-736.
- Pinto, F.; Lopes, H.; André, R.N.; Dias, M.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. Effect of Experimental Conditions on Gas Quality and Solids Produced by Sewage Sludge Cogasification. 1. Sewage Sludge Mixed with Coal. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 2737-2745.
- Rapagna, S.; Jand, N.; Foscolo, P.U. Catalytic Gasification of Biomass to Produce Hydrogen Rich Gas. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 551-557.

- Rapagna, S.; Jand, N.; Kiennemann, A.; Foscolo, P.U. Steam Gasification of Biomass in a Fluidised Bed of Olivine Particles. *Biomass & Bioenergy* **2000**, 19, 187-197.
- Rauch, R.; Hofbauer, H.; Bosch, K.; Siefert, I.; Aicherning, C.; Tremmel, H.; Voigtlaender, K.; Koch, R.; Lehner, R. Steam Gasification of Biomass at CHP Plant in Güssing – Status of the Demonstration Plant. *2<sup>nd</sup> World Biomass Conference, Rome, Italy, May 10 – 14, 2004*; Paper OA8.4.
- Ray, Y-C.; Jiang, T-S; Wen, C.Y. Particle Attrition Phenomena in a Fluidized Bed. *Powder Technology* **1987**, 49, 193-206.
- Reed, G.P.; Paterson, N.P.; Zhuo, Y.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. Trace Element Distribution in Sewage Sludge Gasification: Source and Temperature Effects. *Energy & Fuels* **2005**, 19, 298-304.
- Sadaka, S.S.; Ghaly, A.E.; Sabbah, M.A.; Two Phase Biomass Air-Steam Gasification Model for Fluidized Bed Reactors. Part III – Model Validation. *Biomass & Bioenergy* **2002**, 22, 479-487.
- Saiga A.; Ito, M.; Kataoka, S.; Takeya, R.; Amano, T. The Development of CFB Gasification System for Sewage Sludge (Part 1: Experiment At The Pilot Scale CFB Gasifier). *2<sup>nd</sup> World Biomass Conference, Rome, Italy, May 10 – 14, 2004*; Paper V2A.79.
- Scala, F.; Salatino, P.; Boerefijn, R.; Ghadiri, M. Attrition of Sorbents During Fluidized Bed Calcination and Sulphanation. *Powder Technology* **2000**, 107, 153-167.
- Schuster, G.; Löffler, G.; Weigl, K.; Hofbauer, H. Biomass Steam Gasification: an Extensive Parametric Modelling Study. *Bioresource Technology* **2001**, 77, 71-79.
- Scott, S.A.; Harris, A.T.; Dennis, J.S.; Hayhurst, A.N.; Davidson, J.F. Gasification of Biomass: the Consequences of Equilibrium. *17<sup>th</sup> International Fluidized Bed Combustion Conference, Jacksonville (Florida), USA, May 18 – 21, 2003*; Paper 072.
- Senneca, O. Characterisation of Meat and Bone Mill for Coal Co-Firing. *Fuel* **2008**, 87, 3263-3270.
- Simell, P.A.; Bredenberg, J.B. Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas. *Fuel* **1990**, 69, 1219-1225.
- Simell, P.A.; Leppälähti, J. K.; Bredenberg, J.B. Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas with Carbonate Rocks and Ferrous Materials. *Fuel* **1992**, 71, 211-218.
- Simell, P.; Kurkela, E.; Stahlberg, P.; Hepola, J. Catalytic Hot Gas Cleaning of Gasification Gas. *Catalysis Today* **1996**, 27, 55-62.

- Soni, C.G.; Wang, Z.; Dalai, A.K.; Pugsley, T.; Fonstad, T. Hydrogen Production Via Gasification of Meat and Bone Meal in Two-Stage Fixed Bed Reactor System. *Fuel* **2009**, *88*, 920-925.
- Stahleberg, P.; Lappi, M.; Kurkela, E.; Simell, P.; Oesch, P.; Nieminen, M. Sampling of Contaminants from Product Gases of Biomass Gasifiers. *Research Notes VTT 1903*; Technical Research Centre of Finland (VTT): Espoo, Finland, **1998**.
- Stiles, H.N.; Kandiyoti, R. Secondary Reactions of Flash Pyrolysis Tars Measured in a Fluidized Bed Pyrolysis Reactor with some Novel Design Features. *Fuel* **1989**, *68*, 275-282.
- Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J.R.H. Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification. *Fuel Processing Technology* **2001**, *73*, 155-173.
- Tastsumi K.; Hayashi H.; Saiga, A.; Nogami H.; Hondo, M.; Saito, H.; Haneda, T.; Amano, T. The Demonstration of CFB Gasification for Sewage Sludge - Report No. 2. *15<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, Germany, May 7 – 11, 2007*; Paper V2.1.I.20.
- Theresites (<http://www.thersites.nl>) **2007**.
- Turn, S.; Kinoshita, C.M.; Zhang, Z.; Ishimura, D.; Zhou, J. An Experimental Investigation of Hydrogen Production from Biomass Gasification. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 641-648.
- van der Drift, A.; Olsen, A. Conversion of Biomass, Prediction and Solution Methods for Ash Agglomeration and Related Problems. *Report ECN-C-99-090*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **1999**.
- van der Drift A.; van Doorn J.; Vermeulen J.W. Ten Residual Biomass Fuels for Circulating Fluidized-bed Gasification. *Biomass & Bioenergy* **2001**, *20*, 45-56.
- van der Drift, A.; Boerrigter, H.; Coda, B.; Cieplik, M.K.; Hemmes, K. Entrained Flow Gasification of Biomass. *Report ECN-C-04-039*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2004**.
- van der Hoeven, T.A.; de Lange, H.C.; van Steenhoven, A.A. Analysis of Hydrogen-Influence on Tar Removal by Partial Oxidation. *Fuel* **2006**, *85*, 1101-1110.
- van der Meijden, C.M.; van der Drift, A.; Vreugdenhil, B.J.; Veringa, H.J. First Results from the 800 kW<sub>th</sub> Allothermal Biomass Gasifier Milena. *16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; Paper OA7.4.

- van Paasen, S.V.B.; Kiel, J.H. Tar Formation in a Fluidised Bed Gasifier. Impact of Fuel Properties and Operating Conditions. *Report ECN-C-04-013*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2004**.
- van Paasen, S.V.B.; Cieplik, M.K.; Phokawat, N.P. Gasification of Non-Woody Biomass. *Report ECN-C-06-032*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2006**.
- Visser, H.J.M.; van Doorn, J. Meat and Bone Meal as Fuel. En: *VDI-Tagung Zukunftsorientierte Entsorgung von Tiermehl/Tierfett*. Dortmund, Germany, **2001**.
- Visser, H.J.M.; Kiel, J.H.A. Ash/bed Agglomeration in Fluidized-Bed Combustion and Gasification. *Report ECN-B-01-006*; Energy and Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, the Netherlands, **2001b**.
- Vreugdenhil, B.J.; Kuipers, J. Tar Dew Point Analyzer as a Tool in Biomass Gasification. *16<sup>th</sup> European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, June 2 – 6, 2008*; Paper OA1.3.
- Wahlund, B.; Yan, J.; Westermarck, M. Increasing Biomass Utilisation in Energy Systems: a Comparative Study of CO<sub>2</sub> Reduction and Cost for Different Bioenergy Processing Options. *Biomass & Bioenergy* **2004**, 26, 531-544.
- Walawender W.P.; Ganesan, S.; Fan, T.L. Steam Gasification of Manure in Fluid Bed. Influence of Limestone as Bed Additive. En: *Symposium Papers on Energy from Biomass and Wastes*. IGT, Chicago, **1981**.
- Walawender, W.P.; Hoveland, D.A.; Fan, T.L. Steam Gasification of Pure Cellulose. 1. Uniform Temperature Profile. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, 24, 813-817.
- Wang, Y.; Kinoshita, C.M. Experimental Analysis of Biomass Gasification with Steam and Oxygen. *Solar Energy* **1992**, 49, 153-158.
- Watkinson, A.P.; Lucas, J.P.; Lim, C.J. A Prediction of Performance of Commercial Coal Gasifiers. *Fuel* **1991**, 70, 519-527.
- Weerachanchai, P.; Horio, M.; Tangsathitkulchai, C. Effects of Gasifying Conditions and Bed Material on Fluidised Bed Steam Gasification of Wood Biomass. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 1419-1427.
- Wei, X.; Schnell, U.; Hein, K.R.G. Behaviour of Gaseous Chlorine and Alkali Metals During Biomass Thermal Utilisation. *Fuel* **2005**, 84, 841-848.

- Wen, C.Y.; Yu, Y.H. A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity. *AIChE Journal* **1966**, 12, 610-612.
- Wey, M.Y.; Huang, S. H.; Shi, C.L. Oxidative Pyrolysis of a Mixed Solid Wastes by Sand and Free-board Reaction in a Fluidized Bed. *Fuel* **1997**, 76, 115-121.
- Wilén, C.; Salokoski, P.; Kurkela, E.; Sipilä, K. Finnish Expert Report on Best Available Techniques in Energy Production from Solid Recovered Fuels. *Report 688*; Finnish Environment Institute: Helsinki, Finland, **2004**.
- Zhuo, Y.; Paterson, N.; Avid, B.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. Investigation of Ammonia Formation During Gasification in an Air Blown Spouted Bed: the Effect of the Operating Conditions on Ammonia Formation and the Identification of Ways of Minimizing Its Formation. *Energy & Fuels* **2002**, 16, 742-751.



# **ANEXO I**

## **EVOLUCIÓN DE MODIFICACIONES EN LA PLANTA PILOTO**

### **A-I.1. INTRODUCCIÓN**

La planta piloto de gasificación de biomasa utilizada en este trabajo no ha permanecido con el diseño original durante el desarrollo de los distintos estudios llevados a cabo en esta tesis doctoral. El uso de distintas biomásas y agentes fluidizantes, la necesidad de mejorar la operatividad de la instalación, la caracterización detallada de las distintas especies químicas generadas en el proceso y la búsqueda de una operación que, en general, simule a instalaciones industriales ha requerido una serie de modificaciones en la planta que se construyó inicialmente, la cual se muestra esquematizada en la figura A-I.1.

En total se han realizado cuatro fases de modificaciones desde el inicio de este trabajo. En la figura A-I.2 y en la tabla A-I.1 se muestran un cronograma de la duración de las distintas etapas de modificaciones y un resumen de las modificaciones y los experimentos que se realizaron en cada fase, respectivamente.



A continuación se desarrollan cada una de las fases de modificaciones realizadas, describiendo la motivación de las mismas.

## **A-I.2. FASE 1**

En las pruebas realizadas en esta misma planta por Gómez-Barea y otros [Gómez-Barea, 2005] para gasificación de orujillo, se detectaron que las pérdidas de calor a través del aislamiento del gasificador llegaban a suponer, en algunos casos, hasta el 30% del poder calorífico de la alimentación de combustible. Por esta razón se retiró el calorifugado existente y se instaló el horno eléctrico que en la actualidad rodea al gasificador. La potencia que se instaló fue de 21 kW<sub>e</sub> en la zona del lecho y de 6 kW<sub>e</sub>, dividida en dos secciones para el freeboard.

Otra modificación que se dispuso en esta fase fue el cambio del plato distribuidor y del plenum para permitir la extracción de cenizas del gasificador por la parte inferior del lecho, con el fin de poder sangrar el interior del reactor para renovar el inventario y, de este modo, tratar de evitar la sinterización en las pruebas de gasificación con orujillo.

Para poder realizar una caracterización más completa del proceso de gasificación, se instaló un sistema de toma de muestra de alquitranes según el protocolo normalizado que recientemente se había publicado y que, posteriormente, se convirtió en especificación técnica [CEN/TS, 2006]. Además, se instalaron unos filtros para alquitranes con la intención de evitar atascos en las conducciones de gases a la salida del lavador. Debido a que la planta piloto se encuentra situada en un campus universitario, se montó y puso a punto una instalación para la combustión del gas generado, utilizando propano como combustible de apoyo.

Con las modificaciones descritas se procedió a la realización de los ensayos de gasificación de orujillo reportados en el capítulo 5.

Durante las pruebas iniciales de gasificación de MBM, y debido a la dificultad de alimentación de este sólido en su forma granular (ver sección 5.2.1), se procedió a la presurización del sistema de alimentación. Con esta medida adicional se llevaron a cabo las pruebas de gasificación de MBM que se detallaron en el capítulo 5. En la figura A-I.3 se muestra el estado de la instalación tras la finalización de las modificaciones llevadas a cabo en esta primera fase.

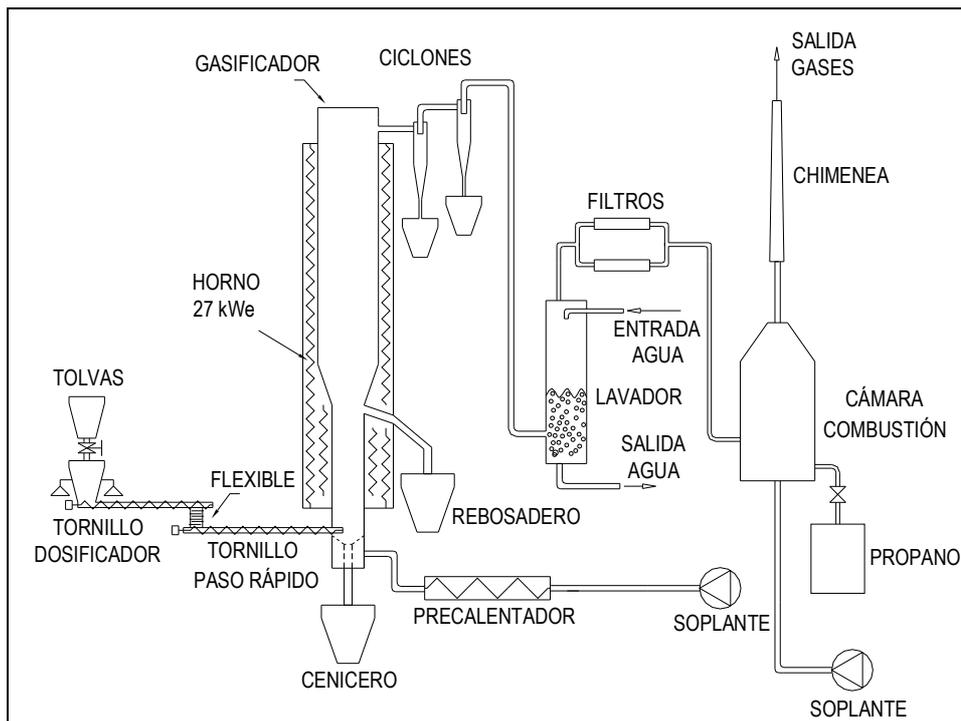


Figura A-1.3. Esquema de la instalación tras las modificaciones de la fase primera

### A-1.3. FASE 2

Con el fin de poder realizar pruebas de gasificación con vapor se instaló el generador de vapor descrito en la sección 2.2.1. La instalación de este sistema conllevó la necesidad de la colocación de un precalentador para aire de 1 kW<sub>e</sub>, para evitar condensaciones de agua en la operación de mezclas de aire-vapor. De igual manera, la gasificación con vapor implicaba que pudieran existir condensaciones de humedad en las tolvas de los ciclones, hecho que podría dificultar la operación de la planta y la toma de muestras de cenizas. Esto se previno con la instalación de un calorifugado en los ciclones, las tolvas de los mismos y las tuberías de la instalación hasta el lavador de gases.

Adicionalmente, tras la ejecución de las pruebas realizadas en la fase 1, se detectó que la estanqueidad del sistema de alimentación de sólidos con la presurización de la tolva de dosificación no era la adecuada. Para solucionar este problema se instaló una válvula de tajadera manual para servir de apoyo a la válvula neumática original de la instalación. Con la instalación de ésta, la estanqueidad del conjunto fue la idónea. Además, para facilitar la carga de biomasa a los operarios, se instaló un sistema de despresurización compuesto por una válvula de bola y un filtro.

El estado final de la planta piloto tras las mejoras realizadas en la segunda fase se encuentra representado en la figura A-1.4.

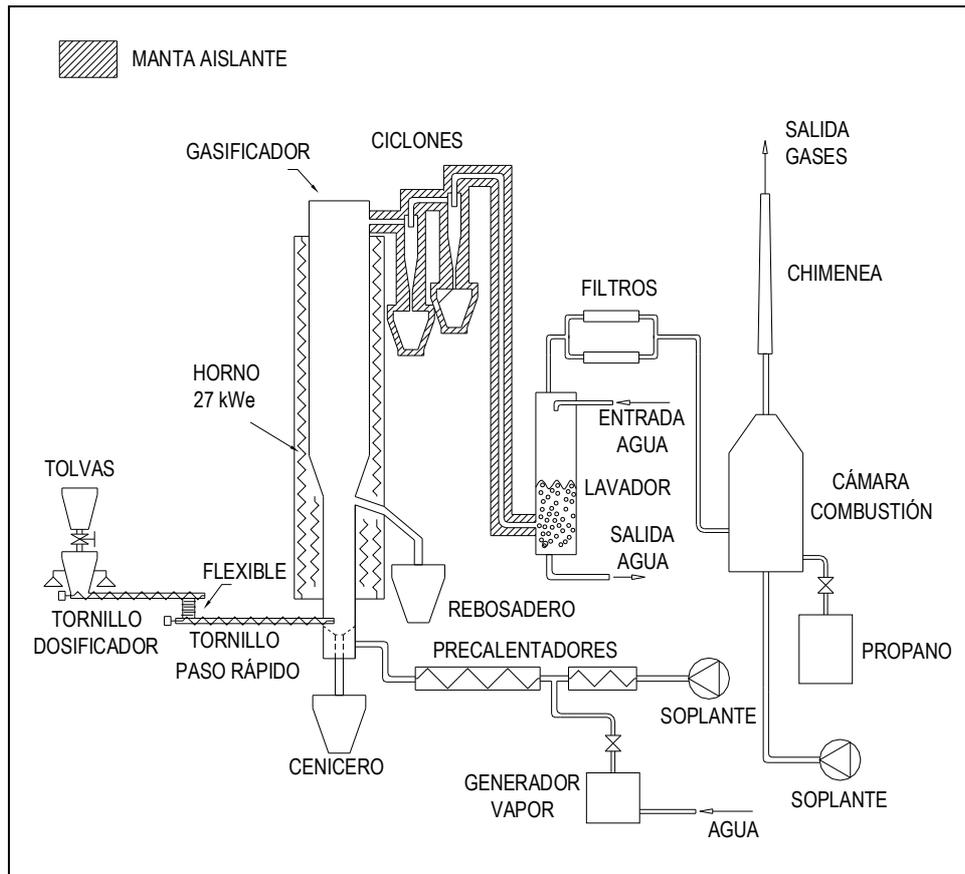


Figura A-I.4. Esquema de la instalación tras las modificaciones de la fase 2

### A-I.4. FASE 3

Para continuar con la evaluación de la influencia del agente gasificante se procedió al montaje de la instalación de suministro de oxígeno. Además, durante los experimentos de gasificación con mezclas de aire-vapor se observó un funcionamiento inadecuado del lavador de gases, ya que éste se colmataba de alquitranes en ensayos de largo duración, haciendo necesario un mantenimiento muy exhaustivo del mismo entre cada prueba de gasificación. Es por este motivo que se decidió la eliminación del lavador. Para evitar problemas de atascos de la instalación a la salida de los ciclones fue necesario, además, retirar los filtros de alquitranes y proceder al traceado y calorifugado del resto de conductos desde los ciclones hasta la cámara de combustión. En la figura A-I.5 se muestra el estado de la instalación de gasificación tras los citados cambios.

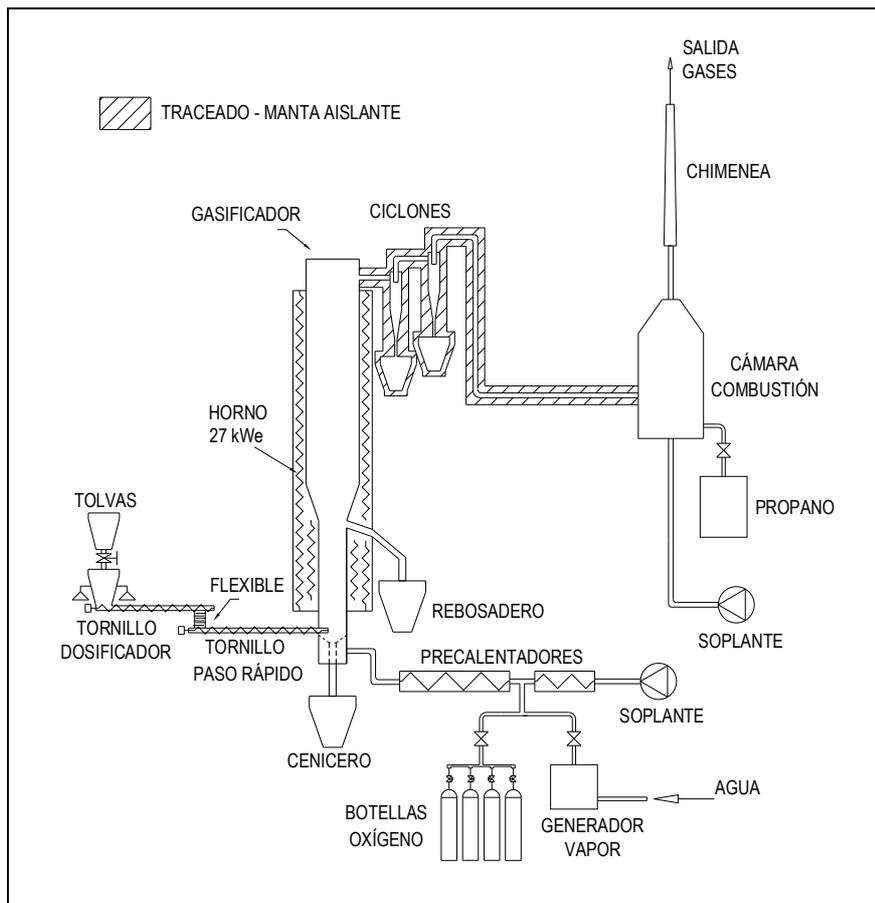


Figura A-I.5. Croquis de la planta piloto a la finalización de las modificaciones de la etapa tercera

### A-I.5. FASE 4

Los cambios llevados a cabo en la fase cuatro son los que dan lugar a la descripción definitiva de la instalación (sección 2.2), la cual se encuentra esquematizada en la figura A-I.6. Para poder llevar a cabo los experimentos de gasificación de LDS, se hacía necesario poder caracterizar de forma más completa tanto las corrientes de sólidos recogidos por el rebosadero y los ciclones como los contaminantes inorgánicos arrastrados por el gas. Por estas causas se adecuaron los sistemas de toma de muestra de cenizas y se puso a punto una instalación y un protocolo de medida de contaminantes ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{ClH}$ ) y de gases no condensables no medidos por el analizador on-line (principalmente  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_3$ ). También se puso a punto el método para la determinación completa de los compuestos alquitranados recogidos en la instalación. Todas las cuestiones referentes a los muestreos off-line se encuentran recogidos en el anexo II.

Como el objetivo buscado con las pruebas de gasificación de lodos de depuradora era conseguir unas pruebas de duración suficientemente largas, se modificó la potencia del horno eléctrico en el freeboard, pasando a un total de 24 kW<sub>e</sub>. Con esta medida se pudo realizar un





## **ANEXO II**

### **TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS EN DISCONTINUO**

#### **A-II.1. INTRODUCCIÓN**

Para una correcta caracterización del proceso de gasificación es necesario el análisis completo de las distintas especies mayoritarias y minoritarias que se pueden encontrar en el gas generado en el proceso. Algunas de las especies mayoritarias pueden medirse por medio de equipos de medida en continuo con una precisión adecuada y a un precio asumible. Como ejemplo se podría citar la medida de oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano, algunos hidrocarburos ligeros, etc. Sin embargo, existen otros compuestos que su determinación es bastante más compleja que el uso de un simple analizador de proceso. Dentro de estos compuestos aparecen la medida de humedad, alquitranes, partículas y otros contaminantes que pueden formar parte del gas como son el amoníaco, el ácido cianhídrico, el ácido sulfhídrico y el ácido clorhídrico, entre otros.

En este anexo se describen los equipos y métodos puestos a punto para la toma de muestras y análisis de sustancias presentes en el gas durante las pruebas de gasificación. Estas

sustancias son: hidrocarburos ligeros ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ), alquitranes, partículas, humedad,  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $SH_2$  y  $ClH$ .

## A-II.2. EQUIPOS E INSTALACIÓN PARA LA TOMA DE MUESTRAS

Como se comentó en la sección 2.2.4 (figura 2.12) la instalación piloto actual cuenta con un sistema de toma de muestras en discontinuo para el muestreo de sustancias presentes en el gas. Este tren de muestreo está representado en la figura A-II.1, en la que se puede observar una sonda de toma de muestras común que se puede conectar a dos líneas independientes. La denominada línea 1 en la figura A-II.1 está concebida para el muestreo de alquitranes y partículas según la especificación técnica para el muestreo de las mismas [CEN/TS, 2006]. Además, como se verá más adelante, la propia muestra de alquitrán se utiliza para la determinación de la humedad del gas. Por su parte, la línea 2 de la figura A-II.1 está diseñada para el muestreo de sustancias inorgánicas ( $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $SH_2$  y  $ClH$ ) y de hidrocarburos permanentes de bajo peso molecular. Adicionalmente, para la realización de pruebas en condiciones isocinéticas, aguas debajo de la sonda de muestreo se encuentra un tubo pitot para la determinación de la velocidad de muestreo del gas.

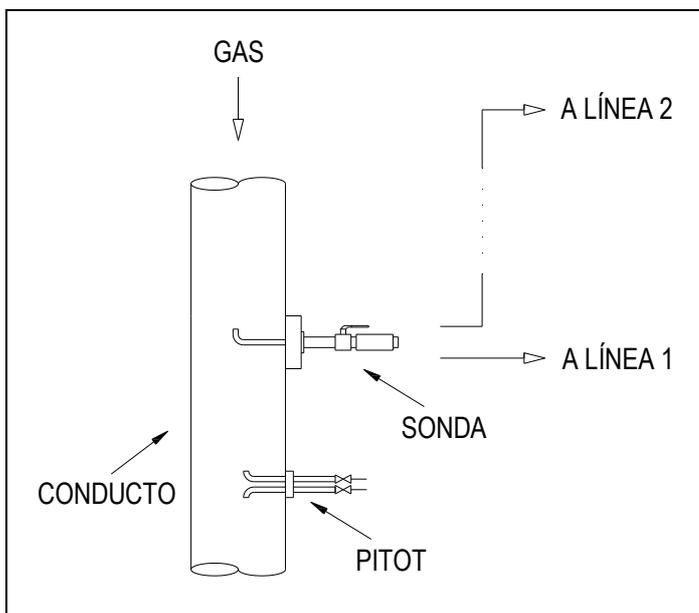


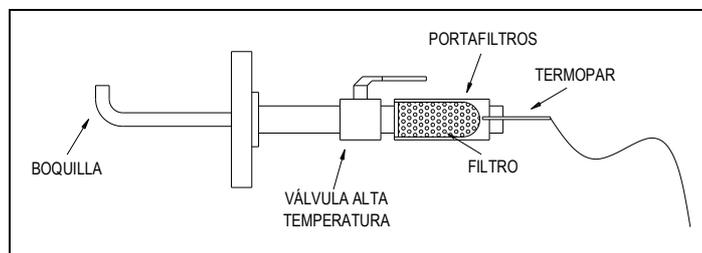
Figura A-II.1. Esquema general del tren de muestreo en discontinuo

A continuación se describen cada uno de los elementos que componen tanto la sonda de muestreo como cada una de las líneas que forman parte de la instalación.

### A-II.2.1. Sonda de muestreo de gases

La sonda de muestreo está diseñada y construida como se recomienda en la especificación técnica de toma de muestra de alquitranes y partículas [CEN/TS, 2006]. Una representación de la misma se encuentra en la figura A-II.2. La boquilla de la sonda se encuentra insertada en el conducto situado aguas abajo de los ciclones, estando ésta orientada hacia arriba, puesto que el gas circula en sentido descendente. Todo el conjunto se encuentra realizado en acero inoxidable AISI-316. A la salida de la boquilla de muestreo se encuentra una válvula de bola diseñada para trabajar a alta temperatura (debido a que el gas en el punto de muestreo se encuentra a una temperatura entre 400 y 600 °C) y, seguidamente, un portafiltros en el que se coloca un filtro de dedal (que puede ser de cuarzo o de fibra de vidrio, según se explica en la sección A-II.3). La superficie del filtro es lo suficientemente alta para garantizar que éste es capaz de retener varios gramos de partículas sin un aumento considerable de la pérdida de carga durante el muestreo.

La temperatura del filtro se eleva por medio de un cable calefactor, que se encuentra arrollado a todo el conjunto de la sonda, asociado a un controlador PID. La señal de control es la temperatura medida por un termopar que se encuentra alojada en el propio portafiltros. La consigna para la temperatura se mantiene en 330 °C, valor al que no cabe esperar la condensación de alquitranes en ningún punto de la sonda [CEN/TS, 2006]. Toda la sonda se encuentra calorifugada con lana de roca y cubierta con una lámina de aluminio, de manera que se eviten pérdidas de calor y se prevengan posibles quemaduras accidentales al personal encargado de los muestreos.

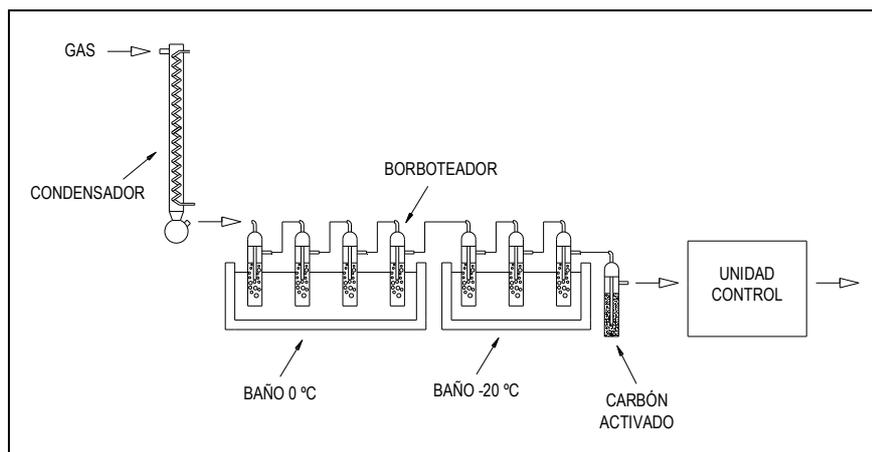


**Figura A-II.2.** Esquema de la sonda de muestreo

La salida de la sonda es una unión roscada que permite que se pueda conectar a la línea de muestreo de alquitranes o a la línea de muestreo de contaminantes y otros gases ligeros.

### A-II.2.2. Línea de muestreo de alquitranes y partículas

El principio de recogida de alquitranes se basa en la condensación y absorción de los mismos en una solución captadora de isopropanol. Un esquema de la instalación se muestra en la figura A-II.3.



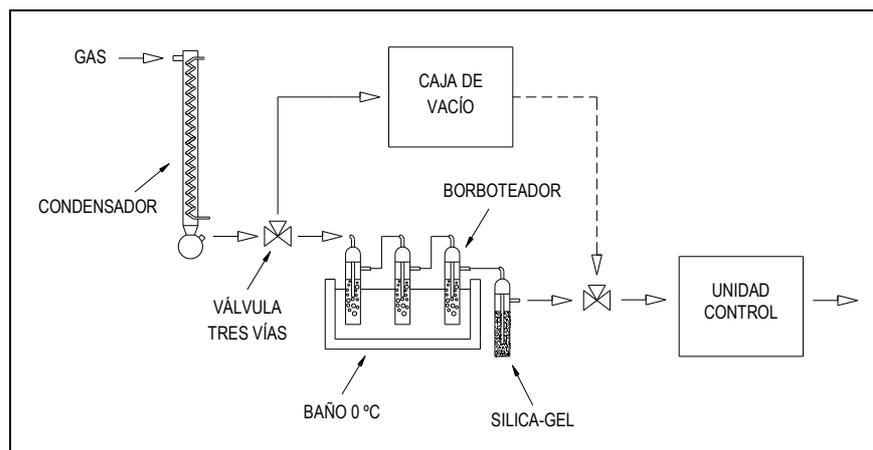
**Figura A-II.3.** Esquema de la línea de muestreo de alquitranes y partículas

La conexión entre la sonda de muestreo y el resto de la instalación se realiza por medio de una conexión roscada que va unida a un conducto flexible de vitón, capaz de soportar las temperaturas típicas de trabajo. El gas pasa en primer lugar por un condensador que opera con agua de red, en el que se realiza una condensación previa del gas, recogiendo parte de la humedad y de los alquitranes condensables. A la salida del condensador, el gas pasa a través de un tren de siete borboteadores rellenos con el isopropanol (cada uno con unos 35 - 40 mL), cuatro los cuales se encuentran sumergidos en un baño de agua con hielo (0 °C) y los otros tres están en un baño con anticongelante y una máquina de refrigeración (unos -20 °C). La instalación continúa con el paso del gas a través de un lecho de carbón activo (para la retención de posibles compuestos orgánicos volátiles y trazas de alquitrán no capturadas) y de la unidad de control. En la unidad de control se encuentra una bomba de vacío y los medidores de temperatura, presión y volumen muestreado.

#### *A-II.2.3. Línea de muestreo de contaminantes inorgánicos y otros gases no condensables*

Un esquema de la instalación aparece en la figura A-II.4. El principio de muestreo de los contaminantes inorgánicos se basa en su captación, como especies iónicas, en soluciones adecuadas. Por su parte, los gases no condensables se muestrean mediante el uso de bolsas de teflón.

Debido a problemas de espacio, los equipos de la línea de muestreo de contaminantes se encuentran situados en la planta superior a la de la sonda, con lo cual existe una conducción vertical para el gas desde la unión hasta el comienzo del sistema. Esta conducción está fabricada en acero inoxidable AISI-316 y tiene una longitud de unos 3 m y un diámetro de 3/8 de pulgada. Con el fin de evitar condensaciones a lo largo de la conducción, el sistema se encuentra traceado por medio de un cable calefactor y recubierto por aislamiento de lana de roca. Para controlar la temperatura al final de la conducción, el calentamiento está regulado por un lazo cerrado de control PID en el que la temperatura se mide al final de la tubería por medio de un termopar tipo K.



**Figura A-II.4.** Esquema de la línea de muestreo de contaminantes y gases permanentes

La conducción desemboca en un condensador en el que se utiliza aceite térmico como fluido refrigerante. La temperatura del aceite se mantiene algo superior a 100 °C para asegurar que en el condensador sólo condensan los alquitranes con punto de rocío superior al citado valor, garantizando que la humedad se mantiene intacta en el gas. La razón para evitar que la humedad del gas condense es que los contaminantes muestreados son solubles en agua, con lo cual se estarían retirando parte de los compuestos a determinar en la corriente de gas, reportando entonces los análisis valores menores de los reales.

A la salida del condensador se coloca un tren de borbotadores dispuestos en serie rellenos de la solución captadora adecuada, tal y como se recoge en la tabla A-II.1. Los borbotadores se encuentran sumergidos en un baño con agua y hielo. Antes de atravesar la unidad de control, el gas circula a través de un recipiente relleno de sílica-gel, donde se eliminan posibles restos de compuestos que puedan afectar a la bomba de la unidad de control.

**Tabla A-II.1.** Soluciones captadoras utilizadas en el muestreo de contaminantes

COMPUESTO	SOLUCIÓN CAPTADORA	Nº BORBOTEADORES	VOLUMEN DE SOLUCIÓN POR BORBOTEADOR (mL)
<i>NH<sub>3</sub></i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5%	2	150
<i>HCN</i>	NaOH al 5%	2	150
<i>SH<sub>2</sub></i>	CdSO <sub>4</sub> al 5%	4	30
<i>HCl</i>	Agua destilada	4	30

En caso que se quieran recoger muestras de gases permanentes mediante las bolsas, el sistema cuenta con una válvula de tres vías a la salida del condensador de gases. Así es posible hacer pasar el gas hacia la bolsa de teflón. Para conseguir que la bolsa se llene (ya que el gas tiene una presión baja), se dispone de una caja estanca en la que se introduce la bolsa y se crea vacío en la misma utilizando la bomba de la unidad de control. De esta manera es posible llenar la bolsa hasta un volumen adecuado.

### **A-II.3. PROCEDIMIENTOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS**

La elaboración de la toma de muestra de las distintas sustancias comienza el día previo a la realización de una prueba de gasificación, con la preparación de los distintos materiales y chequeo de los equipos necesarios. Durante la prueba de gasificación y mientras la planta alcanza el régimen permanente, se disponen las dos fases de las que está compuesto el muestreo. En una primera fase se procede a la colocación de un filtro de fibra de vidrio, previamente tarado, para la recolección de partículas y el muestreo de alquitranes. Una vez la instalación piloto se encuentra en régimen permanente y la sonda se encuentra a la temperatura de consigna necesaria, se procede al muestreo de alquitranes. El muestreo tiene una duración de unos 10 minutos, en los que se recolectan aproximadamente 100 litros de muestra de gas (seco). Una vez finalizado el muestreo se procede al lavado con isopropanol de todos los elementos de la instalación y a la recolección y conservación de la solución captadora para su posterior análisis en frascos de color topacio y a una temperatura adecuada (-20 °C).

Acto seguido se procede a la recolección del filtro para la determinación de la concentración de partículas en el gas y a su sustitución por un filtro de cuarzo. El uso de los filtros de cuarzo se justifica porque son completamente inertes a los contaminantes a medir durante la segunda fase de muestreo, no falseando los resultados. Se conecta la línea para proceder a la captura de los contaminantes inorgánicos, y se lleva la instalación de muestreo a las temperaturas necesarias en cada punto de la misma. Se preparan los borboteadores con la solución necesaria y se procede al muestreo de unos 50 litros de muestra durante unos 5 minutos. Una vez finalizado el muestreo se lava la instalación con la solución captante y se conserva para su análisis. Al ser disoluciones muy diluidas y, debido a que el tiempo de conservación de las muestras antes de su análisis es bajo, no es necesario conservarlas en material especial ni a baja temperatura. Como norma general se utiliza un filtro por cada dos especies a muestrear, con lo cual es necesario el cambio de filtro en caso que se quieran muestrear todas las especies. Una vez finalizados los muestreos de inorgánicos, se procede al muestreo de gas utilizando una bolsa de teflón, la cual había sido purgada con antelación mediante el uso de aire comprimido y se había procedido a la realización de vacío en la misma con ayuda de la unidad de control.

### **A-II.4. ANÁLISIS DE MUESTRAS**

#### *A-II.4.1. Análisis de alquitranes y partículas*

La determinación del contenido de partículas del gas se realiza por medio de la pesada del filtro utilizado durante el muestreo de gases, previamente seco en una estufa a 105 °C para eliminar su humedad. La diferencia de peso entre el filtro usado y la tara del filtro permite conocer

la masa de partículas que, dividida por el volumen de gas muestreado, arroja la concentración de las mismas en el gas seco.

Por otro lado, se parte de la disolución de alquitranes procedente del muestreo (la cual se encontraba conservada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y se lleva a un matraz aforado y se enrasa con disolvente para llegar a un volumen conocido. Dicho matraz se tara antes de introducir la muestra y se pesa tras su enrase, de manera que así se obtiene la densidad de la disolución. En el seno del líquido de muestreo es habitual encontrar precipitados que pueden deberse a la propia polimerización/cristalización del alquitrán o a sustancias de otro tipo que provienen del gas muestreado (como podría ser cloruro de amonio, cianuro amónico, etc.). Por ello, antes de proceder al enrase del matraz se introduce éste en un baño termostático a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante unos 5–10 minutos, de manera que así se disuelven los compuestos anteriormente mencionados.

De este volumen final, se toman dos alícuotas de 30 mL que se almacenan en viales de color topacio a una temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la posterior caracterización de los distintos compuestos alquitranados y de la determinación de la humedad del gas, tal y como se comentará más adelante.

El resto del volumen se procesa por medio de un análisis gravimétrico en el cual se realiza una destilación a vacío hasta la completa evaporación del disolvente, usando para ello un rotavapor. El peso de alquitranes de la muestra se determina por la diferencia de peso entre el matraz después de la destilación y la tara del mismo. La traducción a concentración de alquitranes se realiza dividiendo el peso obtenido por el volumen de gas muestreado.

Con uno de los viales conservados con la muestra de alquitranes se procede a la determinación de la humedad del gas por medio de la utilización de un equipo de valoración automático para el método de Karl-Fisher. Este método se basa en la realización de una valoración volumétrica utilizando los reactivos específicos Karl-Fisher por la cual se puede determinar el contenido en agua en una muestra líquida. Conocida la cantidad de agua en el vial es posible convertir ese valor al porcentaje en humedad del gas de gasificación.

El otro de los viales se destina al análisis cualitativo y cuantitativo de los distintos alquitranes presentes en la mezcla, por medio de una separación por cromatografía gaseosa y un análisis por espectrometría de masas. Este método de separación es el más eficaz posible para la determinación de los compuestos presentes en la solución de alquitranes [CEN/TS, 2006]. Los compuestos que se analizan son los enumerados en la tabla A-II.2.

Cabe destacar que, debido a problemas de interferencia en el patronaje de las muestras, en los resultados presentados en esta tesis no se ha podido cuantificar el contenido en piridina y tolueno de las distintas muestras de alquitrán. Ésta es una tarea en la que actualmente se está trabajando para alcanzar una solución.

Tabla A-II.2. Alquitranes a caracterizar y algunas de sus características

COMPUESTO	CLASE [van Paasen, 2004]	FÓRMULA	P. M. <sup>a</sup> (g/mol)	P. E. <sup>b</sup> (°C)	CAS <sup>c</sup>
<i>Benceno</i>	3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	79,9	71-43-2
<i>Tiofeno</i>	2	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84,14	84,0	110-02-1
<i>Piridina</i>	2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79,10	115,0	110-86-1
<i>Tolueno</i>	3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	110,7	108-88-3
<i>p/m-xileno</i>	3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	138,4 139,2	106-42-3 108-38-3
<i>o-xileno</i>	3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,17	144,5	95-47-6
<i>Estireno</i>	3	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,15	145,3	100-42-5
<i>Fenol</i>	2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,11	181,8	108-95-2
<i>Benzonitrilo</i>	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	103,12	191,0	100-47-0
<i>Benzofurano</i>	2	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	118,14	174,1	271-89-6
<i>Indeno</i>	3	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116,16	182,7	95-13-6
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	2	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OH	108,14	202,8	108-39-4
<i>Naftaleno</i>	4	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	218,0	91-20-3
<i>1-metilnaftaleno</i>	4	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142,20	245,1	90-12-0
<i>2-metilnaftaleno</i>	4	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142,20	241,1	91-57-6
<i>Bifenilo</i>	4	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	256,0	92-52-4
<i>2-vinilnaftaleno</i>	4	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	248,5	827-54-3
<i>Acenaftaleno</i>	4	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,19	280,0	208-96-8
<i>Acenaftano</i>	4	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	279,0	83-32-9
<i>Dibenzofurano</i>	2-4	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168,19	287,1	132-64-9
<i>Fluoreno</i>	4	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,22	294,1	86-73-7
<i>Fenantreno</i>	4	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	340,1	85-01-8
<i>Antraceno</i>	4	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	340,1	120-12-7
<i>4H-ciclopenta[def]fenantreno</i>	4	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	190,24	353,0	203-64-5
<i>Fluoranteno</i>	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	385,8	206-44-0
<i>Pireno</i>	5	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	394,2	129-00-0
<i>Benzo[<i>a</i>]antraceno</i>	5	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	437,7	56-55-3
<i>Criseno</i>	5	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	448,1	218-01-9
<i>Benzo[<i>k</i>]fluoranteno</i>	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	480,1	207-08-9
<i>Benzo[<i>a</i>]pireno</i>	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	495,1	50-32-8
<i>Perileno</i>	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	497,0	198-55-0

<sup>a</sup> Peso molecular

<sup>b</sup> Punto de ebullición normal

<sup>c</sup> Número registrado CAS

#### A-II.4.2. Análisis de contaminantes

Las soluciones que contienen los contaminantes almacenados se analizan por medio de diversos métodos, los cuales se recogen en la tabla A-II.3. En esta tabla, se muestran cuáles son las especies iónicas que son analizadas en realidad, puesto que el pH de las distintas soluciones captantes hace que la especie que se retiene en la misma sea una especie iónica. Según se comentó en los capítulos 4 y 5, los resultados obtenidos para el amoníaco, el ácido sulfhídrico y el ácido clorhídrico se encuentran dentro de los rangos habituales para la gasificación de biomasa en una tecnología de lecho fluidizado burbujeante a presión atmosférica. Sin embargo, la medida de ácido cianhídrico presenta valores que en ocasiones se encuentran fuera del rango normal, siendo éstos demasiado altos. La posible causa de esos resultados anormales es la interferencia de los compuestos alquitranados que se encuentran en la matriz de la muestra, ya que absorben radiación ultravioleta en el mismo rango de frecuencias que el CN<sup>-</sup>. Es por ello que antes de proceder a

la determinación espectroscópica se realizaba una destilación previa para eliminar parte de los alquitranes. Sin embargo, los resultados no llegaron a ser fiables. Es por ello que en este trabajo no se han incluido los valores de estas determinaciones. En la actualidad se está trabajando para poner a punto un método más fiable, como puede ser el uso de un cromatógrafo iónico (al igual que se usa para la determinación del ácido sulfhídrico), el cual permitiría además del análisis de este compuesto, la medida de los otros contaminantes de una forma más sencilla y eficaz.

**Tabla A-II.3.** Técnicas de análisis usadas para las distintas especies iónicas conservadas

ESPECIE A ANALIZAR	TÉCNICA USADA
$NH_4^+$	Espectroscopía de ultravioleta – visible (rango de visible)
$CN^-$	Espectroscopía de ultravioleta – visible (rango de ultravioleta)
$Cl^-$	Cromatografía iónica con detector de conductividad
$S^{2-}$	Iodometría

#### A-II.4.3. Análisis de gases permanentes

El análisis de las bolsas se realiza por medio de un equipo de cromatografía gaseosa con un detector de conductividad térmica y otro de ionización a la llama. En el detector de conductividad térmica se determinan gases como el CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, entre otros. En el detector de ionización a la llama se caracterizan el resto de hidrocarburos no condensables, de los que sólo suelen estar presentes en la muestra C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

El procedimiento para la determinación se basa en la inyección de una alícuota de muestra de gases en el equipo con la ayuda de una microjeringa. Los resultados obtenidos del cromatograma deben ser posteriormente escalados e interpretados para la determinación del contenido del gas de gasificación en los distintos componentes. Para el escalado se utiliza el valor medido de metano en el análisis de gases on-line durante el muestreo en discontinuo y el valor reportado por el cromatógrafo.



# **ANEXO III**

## **DATOS DE ALQUITRANES**

### **A-III.1. INTRODUCCIÓN**

En este anexo se muestran los resultados de los análisis de alquitranes realizados en las pruebas de gasificación con madera para la evaluación del efecto del uso de medidas primarias (capítulo 4) y de las pruebas en las que se utilizó como combustible lodos de depuradora seco (capítulo 5). Se representan las concentraciones (en mg/Nm<sup>3</sup> seco) de las distintas especies de alquitranes analizadas, con la excepción del tolueno y de la piridina, como ya se comentó en el anexo II.

## A-III.2. PRUEBAS CON MADERA

### A-III.2.1. Pruebas usando aire y ofita sin uso de medidas primarias (referencia)

**Tabla A-III.1.** Concentración de alquitranes (mg/Nm<sup>3</sup> seco) en las pruebas de referencia

COMPUESTO	PRUEBA		
	A4 (SR=0,24)	A5 (SR=0,30)	A6 (SR=0,36)
<i>Benceno</i>	2376	2116	2333
<i>Tiofeno</i>	28	16	16
<i>Piridina</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tolueno</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p/m-xileno</i>	138	51	62
<i>o-xileno</i>	72	28	32
<i>Estireno</i>	771	438	448
<i>Fenol</i>	1023	459	419
<i>Benzonitrilo</i>	205	219	180
<i>Benzofurano</i>	367	157	213
<i>Indeno</i>	1600	1379	1226
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	140	61	48
<i>Naftaleno</i>	2758	2387	2152
<i>1-metilnaftaleno</i>	53	38	32
<i>2-metilnaftaleno</i>	43	34	28
<i>Bifenilo</i>	60	41	35
<i>2-vinilnaftaleno</i>	11	7	6
<i>Acenaftaleno</i>	630	796	511
<i>Acenaftano</i>	21	18	14
<i>Dibenzofurano</i>	119	83	97
<i>Fluoreno</i>	223	244	176
<i>Fenantreno</i>	374	404	272
<i>Antraceno</i>	132	139	100
<i>4H-ciclopenta[de]fenantreno</i>	64	78	52
<i>Fluoranteno</i>	114	156	96
<i>Pireno</i>	113	141	96
<i>Benzo[a]antraceno</i>	39	41	29
<i>Criseno</i>	31	34	24
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	40	40	27
<i>Benzo[a]pireno</i>	48	42	31
<i>Perileno</i>	9	7	6

## A-III.2.2. Pruebas usando aire y ofita con uso de aire secundario

Tabla A-III.2. Concentración de alquitranes (mg/Nm<sup>3</sup> seco) en las pruebas con aire secundario

COMPUESTO	PRUEBA		
	S1 (SR=24)	S2 (SR=0,3)	S3 (SR=0,36)
<i>Benceno</i>	1684	2218	2855
<i>Tiofeno</i>	23	17	18
<i>Piridina</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tolueno</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p/m-xileno</i>	90	31	37
<i>o-xileno</i>	64	14	17
<i>Estireno</i>	657	325	377
<i>Fenol</i>	627	259	187
<i>Benzonitrilo</i>	243	242	227
<i>Benzofurano</i>	293	82	121
<i>Indeno</i>	1838	1046	1191
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	122	42	29
<i>Naftaleno</i>	3183	2481	2655
<i>1-metilnaftaleno</i>	194	41	44
<i>2-metilnaftaleno</i>	290	36	36
<i>Bifenilo</i>	141	43	46
<i>2-vinilnaftaleno</i>	30	8	8
<i>Acenaftaleno</i>	924	825	658
<i>Acenaftano</i>	29	16	14
<i>Dibenzofurano</i>	119	88	98
<i>Fluoreno</i>	310	237	200
<i>Fenantreno</i>	572	461	335
<i>Antraceno</i>	200	148	116
<i>4H-ciclopenta[def]fenantreno</i>	102	79	62
<i>Fluoranteno</i>	196	190	146
<i>Pireno</i>	143	177	152
<i>Benzo[a]antraceno</i>	62	43	43
<i>Criseno</i>	52	36	37
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	59	41	44
<i>Benzo[a]pireno</i>	61	43	45
<i>Perileno</i>	11	8	8

## A-III.2.3. Pruebas usando aire y ofita con aditivos

Tabla A-III.3. Concentración de alquitranes (mg/Nm<sup>3</sup> seco) en las pruebas con ofita-alúmina

COMPUESTO	PRUEBA		
	D1 (SR=0,24)	D2 (SR=0,30)	D3 (SR=0,36)
<i>Benceno</i>	2221	1998	1830
<i>Tiofeno</i>	23	19	18
<i>Piridina</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tolueno</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p/m-xileno</i>	198	123	93
<i>o-xileno</i>	95	65	49
<i>Estireno</i>	672	599	573
<i>Fenol</i>	1340	1110	754
<i>Benzonitrilo</i>	226	208	175
<i>Benzofurano</i>	391	321	250
<i>Indeno</i>	1609	1125	1023
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	172	119	78
<i>Naftaleno</i>	2784	2245	2019
<i>1-metilnaftaleno</i>	39	53	68
<i>2-metilnaftaleno</i>	37	54	41
<i>Bifenilo</i>	39	53	43
<i>2-vinilnaftaleno</i>	7	8	7
<i>Acenaftaleno</i>	691	538	403
<i>Acenaftano</i>	23	21	17
<i>Dibenzofurano</i>	100	98	85
<i>Fluoreno</i>	280	306	248
<i>Fenantreno</i>	481	327	256
<i>Antraceno</i>	200	195	143
<i>4H-ciclopenta[de]fenantreno</i>	89	90	66
<i>Fluoranteno</i>	157	181	128
<i>Pireno</i>	106	122	110
<i>Benzo[a]antraceno</i>	68	63	43
<i>Criseno</i>	56	52	35
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	57	51	38
<i>Benzo[a]pireno</i>	56	51	40
<i>Perileno</i>	9	8	7

**Tabla A-III.4.** Concentración de alquitranes (mg/Nm<sup>3</sup> seco) en las pruebas con ofita-cal

COMPUESTO	PRUEBA		
	D4 (SR=0,23)	D5 (SR=0,29)	D6 (SR=0,35)
<i>Benceno</i>	2033	1758	1336
<i>Tiofeno</i>	16	17	16
<i>Piridina</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tolueno</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p/m-xileno</i>	106	73	54
<i>o-xileno</i>	62	36	27
<i>Estireno</i>	673	407	281
<i>Fenol</i>	1263	557	357
<i>Benzonitrilo</i>	181	108	89
<i>Benzofurano</i>	304	171	104
<i>Indeno</i>	1549	898	702
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	159	58	40
<i>Naftaleno</i>	2425	1550	1293
<i>1-metilnaftaleno</i>	35	25	18
<i>2-metilnaftaleno</i>	35	24	15
<i>Bifenilo</i>	36	28	23
<i>2-vinilnaftaleno</i>	6	5	5
<i>Acenaftaleno</i>	718	312	279
<i>Acenaftano</i>	20	10	9
<i>Dibenzofurano</i>	91	51	50
<i>Fluoreno</i>	240	104	99
<i>Fenantreno</i>	437	190	180
<i>Antraceno</i>	146	63	58
<i>4H-ciclopenta[def]fenantreno</i>	66	32	29
<i>Fluoranteno</i>	122	56	51
<i>Pireno</i>	78	50	48
<i>Benzo[a]antraceno</i>	44	22	19
<i>Criseno</i>	38	17	14
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	35	21	17
<i>Benzo[a]pireno</i>	36	24	22
<i>Perileno</i>	6	5	5

## A-III.3. PRUEBAS CON LODOS DE DEPURADORA SECOS

Tabla A-III.5. Concentración de alquitranes (mg/Nm<sup>3</sup> seco) en las pruebas con LDS

COMPUESTO	PRUEBA		
	L2 (SR=0,42)	L3 (SR=0,34)	L4 (SR=0,52)
<i>Benceno</i>	6513	5135	882
<i>Tiofeno</i>	283	271	52
<i>Piridina</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Tolueno</i>	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p/m-xileno</i>	55	43	21
<i>o-xileno</i>	15	55	9
<i>Estireno</i>	540	1725	222
<i>Fenol</i>	55	100	30
<i>Benzonitrilo</i>	1122	3365	466
<i>Benzofurano</i>	45	278	8
<i>Indeno</i>	695	1592	381
<i>3-metilfenol (m-cresol)</i>	26	25	19
<i>Naftaleno</i>	2614	4491	1370
<i>1-metilnaftaleno</i>	85	106	28
<i>2-metilnaftaleno</i>	162	217	39
<i>Bifenilo</i>	91	110	31
<i>2-vinilnaftaleno</i>	5	13	5
<i>Acenaftaleno</i>	416	1587	247
<i>Acenaftano</i>	9	20	6
<i>Dibenzofurano</i>	40	147	26
<i>Fluoreno</i>	121	470	89
<i>Fenantreno</i>	291	1360	255
<i>Antraceno</i>	97	479	80
<i>4H-ciclopenta[def]fenantreno</i>	38	131	29
<i>Fluoranteno</i>	91	432	70
<i>Pireno</i>	107	512	83
<i>Benzo[a]antraceno</i>	37	232	37
<i>Criseno</i>	42	303	48
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	32	145	30
<i>Benzo[a]pireno</i>	39	150	33
<i>Perileno</i>	9	13	6

