

Proyecto Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías
Industriales

Análisis preliminar de modelos de pirólisis de
biomasa para generación de combustibles a partir de
residuos.

Autor: Alberto Fernández Yepes

Tutor: Ricardo Chacartegui Ramírez

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Proyecto Fin de Grado
Grado en ingeniería de las tecnologías industriales

Análisis preliminar de modelos de pirólisis de biomasa para generación de combustibles a partir de residuos.

Autor:

Alberto Fernández Yepes

Tutor:

Ricardo Chacartegui Ramírez

Profesor titular

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

Proyecto Fin de Carrera: Análisis preliminar de modelos de pirólisis de biomasa para generación de combustibles a partir de residuos.

Autor: Alberto Fernández Yepes

Tutor: Ricardo Chacartegui Ramírez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020

El Secretario del Tribunal

A mis abuelos

Agradecimientos

Quiero empezar dando las gracias a mi tutor, por su labor y por el apoyo e interés mostrado en este trabajo, sobretodo en estos tiempos tan difíciles y con la de trabas que hemos tenido por el camino.

A mi novia y a todos mis amigos; todos ellos, que me han apoyado, y que siempre tengo ahí para todo lo que yo quiera, aguántandome, y haciendo que mi vida sea mas bonita.

A todos mis tíos y mis primos, que se me quieren, y que yo los quiero a ellos, y siempre van a estar ahí.

A mi hermana, la que tanto me ha ayudado en las malas épocas de exámenes y agobios en todo lo que ha podido.

A mis abuelos, a los dos que tengo y a los dos que me guían en mi camino. Sé que no me habéis mirado, pero que me habéis estado observando. Os voy a echar muchísimo de menos. Esto va por ustedes, que sois mis cuatro estrellitas.

Y sobretodo a mis padres, porque sin ellos, nada de esto habría sido posible.

Alberto Fernández Yepes

Utrera, 2020

Resumen

A través de este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se pretende analizar modelos de pirólisis de biomasa para la generación de combustibles a partir de residuos. Para ello se hace una revisión bibliográfica tanto de procesos convencionales como con soporte solar.

Se implementarán modelos simplificados en Aspen Plus que nos permitirán ver como se comportan los modelos analizados.

En este análisis preliminar, se definen las características generales de las reacciones que intervienen y de la biomasa utilizada, además de los principales equipos utilizados y de como trabajan cada uno de ellos según el programa Aspen Plus.

Para la aplicación de los modelos se tomarán tallos de rosas, hojas de platanera y lodos de depuradora como combustibles de entrada a un reactor.

Abstract

Trough this Final Degree Project (TFG, biomass pyrolysis models for the generation of fuels from waste will be analyzed. For that purpose, a bibliographic review of both conventional processes and solar support is made.

Simplified models will be implemented in Aspen Plus that will allow us to see how the analyzed models behave.

In this preliminary analysis, the general characteristics of the reactions involved and the biomass used will be defined, as well as the main equipment used and how each one works according to the Aspen Plus program.

For the application of the models, rose stems, banana leaves and sewage sludge will be taken as fuel inlet to a reactor.

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xiv
Índice de tablas	xvi
Índice de figuras	xvii
1. Introducción.	1
2. Situación de la biomasa en la actualidad.	5
3. Biomasa.	11
3.1. Clasificación de la biomasa.	11
3.1.1. La biomasa según su composición.	12
3.1.2. Proceso de conversión de la biomasa en energía.	16
3.1.3. Tratamiento de la biomasa antes de su utilización.	17
3.1.3.1. Astillado.	17
3.1.3.2. Secado.	18
3.1.3.3. Molienda y tamizado.	18
3.1.3.4. Densificación.	19
3.2. Residuos sólidos urbanos (RSU).	19
3.3. Biocarburantes.	22
4. Pirólisis.	25
4.1. Modelo de reacción.	28
4.2. Productos de reacción.	37
4.1.1. Sólidos.	38
4.1.2. Gases.	39
4.1.3. Líquidos.	40
4.3. Aspectos energéticos de la pirólisis.	42
4.4. Aspectos ambientales de la pirolisis.	42

5. Pirólisis solar.	45
5.1. Introducción.	45
5.2. Modelos.	47
5.3. Conclusiones.	57
6. Modelos proceso pirólisis.	59
6.1. Aspen modelo.	59
6.1.1. Caracterización de biomásas.	61
6.1.2. Hipótesis.	63
6.1.3. Datos de partida.	64
6.1.4. Descripción del modelo.	65
6.1.5. Consideraciones del programa Aspen Plus.	73
6.2. Análisis.	73
7. Análisis económico.	83
8. Conclusiones.	89
Referencias	91
Anexos	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa de la biomasa seleccionada.	15
Tabla 2. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura, y los productos obtenidos de interés de cada una de ellas.	27
Tabla 3. Comparación de rendimientos (%p/p) de las fracciones obtenidas de líquidos, char y gas en función del proceso termoquímico.	28
Tabla 4. Valores de cinética identificados para diferentes biomásas.	30
Tabla 5. Composición del bio-oil.	41
Tabla 6. Caracterización de lodos, raquis de banano y tallos de rosa.	61
Tabla 7. Composición másica de lodos, raquis de banano y tallos de rosa en base húmeda.	62
Tabla 8. Poder calorífico superior e inferior de lodos, raquis de banano, y tallos de rosa.	62
Tabla 9. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo de raquis de banano y tallos de rosa obtenidos con la literaruta.	73
Tabla 10. Comparación de resultados de lodos entre el modelo y el de Laura Rey en Aspen.	74
Tabla 11. Concentraciones a la salida del proceso para distintos valores del caudal de lodos a la entrada.	80
Tabla 12. Precio de los equipos con los que trabajamos en nuestro simulador.	86
Tabla 13. Coste fijo operativo de la mano de obra.	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Planta de biomasa de Ence, en Huelva.	6
Figura 2. Planta de biomasa de Ironbridge, localizada en Severn Gorge, Reino unido.	8
Figura 3. Mayores plantas de biomasa en Finlandia. A la izquierda AlholmensKraft (265 MW). A la derecha arriba Toppila (210 MW). A la derecha abajo Kymijärvi II (160 MW).	9
Figura 4. Origen de la biomasa.	11
Figura 5. Estructura molecular de la celulosa.	13
Figura 6. Estructuras moleculares típicas de la hemicelulosa.	13
Figura 7. Algunas unidades estructurales de la lignina.	14
Figura 8. Procesos de conversión de la biomasa en energía.	16
Figura 9. Etapas de pretratamiento de la biomasa.	17
Figura 10. Composición de residuos sólidos urbanos.	21
Figura 11. Características de lodos en depuradoras.	22
Figura 12. Proceso de descomposición de una molécula de hidrocarburo durante la pirólisis.	25
Figura 13. Esquema de reacción de tres etapas para reacciones de pirólisis implementadas en la simulación.	29
Figura 14. Emisión de gases en función del aumento de temperatura.	40
Figura 15. Sistema de calibración del flujo de calor.	47
Figura 16. Configuración del sistema de pirólisis solar experimental.	49
Figura 17. Esquema experimental que muestra los componentes del reactor: (1) alimentador, (2) espacio hermético a los gases, (3) salida de gas, (4) tubo del reactor, (5) termopar, (6) tubo de cerámica y (7) válvula de bola .	50
Figura 18. Captador lineal de Fresnel con una alineación polar y un seguimiento de eje único este-oeste.	52
Figura 19. Procedimiento de cálculo con Aspen Plus.	66
Figura 20. Diagrama de flujo del modelo de simulación con Aspen Plus.	67
Figura 21. Evolución creciente del caudal de gases con la entrada de oxígeno.	75
Figura 22. Disminución de caudal de char con la entrada de oxígeno.	75
Figura 23. Evolución de la composición de CH_4 en los gases de salida con la temperatura.	76
Figura 24. Evolución de la composición de H_2 en los gases de salida con la temperatura.	77
Figura 25. Evolución de la composición de CO_2 en los gases de salida con la temperatura.	78
Figura 26. Evolución de la composición de CO en los gases de salida con la temperatura.	78
Figura 27. Evolución de la concentración de H_2 de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.	80

Figura 28. Evolución de la concentración de CO_2 de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.	81
Figura 29. Evolución de la concentración de CO de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.	81
Figura 30. Evolución de la concentración de CH_4 de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.	82

1 INTRODUCCIÓN.

La biomasa es el conjunto de materia orgánica de origen vegetal o animal, así como los materiales procedentes de su transformación, ya sea natural o artificial, incluyéndose los residuos agrícolas, residuos ganaderos, residuos forestales, cultivos específicamente energéticos, residuos de industrias agroalimentarias, papel, transformación de madera, residuos orgánicos, ... que se transforman en combustible útil para el ser humano.

Los tipos de biomasa dependen de la fuente de su procedencia (1):

- Residuos agrarios: se transforman para obtener combustibles líquidos.
- Residuos animales: estiércol, purines, camas o descomposición de animales muertos, restos de mataderos, ... Se transforman para obtener biogás del tipo metano, que se usa como combustible para producir electricidad.
- Residuos forestales: provenientes de la naturaleza sin intervención humana, como las podas naturales, o de subproductos no utilizados en alguna actividad forestal, como podas de árboles frutales.
- Residuos industriales: de la industria maderera y papelera obtenemos madera, papel, ... De la industria agrícola y agroalimentaria frutos secos, aceite de oliva, conserva de frutas, ...
- Cultivos vegetales concretos para este fin:
 - Cultivos tradicionales: cultivos clásicos que se utilizan con fines alimenticios o industriales y se emplean para obtener energía con plantaciones del tipo leñoso: eucaliptos, álamos, sauces, ...
 - Cultivos poco frecuentes: son aquellos que se han empezado a desarrollar de forma pasiva, ya que tienen un interés energético (cardos, helechos, o girasol serían ejemplos de estos).

- Cultivos acuáticos: algas y jacintos de agua.
- Combustibles líquidos: plantas leñosas que son transformadas en combustibles alternativos semejantes a la gasolina pero que apenas producen impacto ambiental, como la palma o el caucho.
- Residuos sólidos urbanos (RSU): generados como consecuencia de la actividad humana: RSU Y ARU (aguas residuales urbanas). El tratamiento de estos residuos se lleva a cabo mediante los siguientes métodos:
 - Incineración: consiste en quemar los residuos combustibles, con la idea de obtener energía eléctrica o térmica o fermentar los residuos orgánicos para obtener biogás.
 - Vertido controlado: se entierran los residuos para evitar la contaminación del medio ambiente.
 - Compostaje: se hace fermentar los residuos de origen orgánico para, posteriormente, emplearlo como abonos para obtener biogás.
 - Reciclado: consiste en separar y clasificar los componentes que puedan ser utilizados como materia prima para fabricar otros productos, como vidrio, papel, plástico, etc.

El tratamiento de los distintos tipos de biomasa para su aplicación como combustible tiene como fin el someterla a diferentes procesos que, en función del producto que queramos obtener, pueden ser procesos físicos, procesos termoquímicos, pirólisis, gasificación, y procesos bioquímicos y químicos.

El proceso que se va a estudiar para conseguir convertir la biomasa en materia aprovechable como combustible es la pirólisis. La reutilización de materia orgánica es de gran importancia en la actualidad, pues solucionaría muchos de los problemas ambientales existentes. Con la pirólisis podemos convertir la materia orgánica en formas de energía mucho más valiosas a través de un conjunto de procesos físicos y termoquímicos. La pirólisis se utiliza hace miles de años para la producción de carbón vegetal, y su crecimiento (tanto en utilización como en importancia) en los últimos años se debe a la creciente preocupación mundial por el agotamiento de los distintos combustibles fósiles y sus emisiones. Estas conversiones termoquímicas se consideran una fuente viable y sostenible de suministro de energía. Además, soluciona problemas que acarrea la destrucción incontrolada de los residuos, además de disminuir el riesgo de incendios en los bosques.

Pero no todo son ventajas. La obtención de combustible con distintos tipos de biomasa acarrea distintos inconvenientes (1);

1. Su rendimiento es muy pequeño respecto a los combustibles fósiles.
2. La tala excesiva, si no se lleva un control estricto, podrían agotar la masa vegetal de alguna zona.
3. El alto grado de dispersión de la biomasa da lugar a que su aprovechamiento no resulte económicamente rentable en algunas ocasiones.
4. El proceso de combustión de la biomasa genera dióxido de carbono, responsable principal del efecto invernadero (aunque en muchísima menor medida que los combustibles fósiles).
5. Al emplearse cereales para producir biocombustibles, ha aumentado la demanda de éstos, con lo cual ha subido el precio de los alimentos, perjudicando gravemente a los países menos desarrollados.

Con este estudio se pretende realizar un proceso de pirólisis en unas condiciones adecuadas que nos permita obtener un alto porcentaje de producto aprovechable para paliar con los inconvenientes que este proceso nos pone por delante. El producto que buscamos obtener nos permite almacenar y transportar energía para un posterior uso. En este modelo utilizaremos este proceso para hacer funcionar un motor de reacción.

El objetivo principal de este proyecto es el análisis de modelos de pirólisis y su aplicación al modelado a través del programa ASPEN PLUS de un reactor pirolítico aplicado a una serie de residuos (lodos, hojas de platanera, y tallos de rosa), empleando estos modelos para analizar el efecto de diferentes variables de operación del reactor. Esto supondría conseguir obtener combustible a partir de una fuente de contaminación o residuos vegetales, reduciendo problemáticas de contaminación, dándole un uso diferente al que se le podría dar a los residuos vegetales, y añadiendo un valor a estos tipos de biomasa al tiempo que se disminuyen las cantidades de estos.

2 SITUACIÓN DE LA BIOMASA EN LA ACTUALIDAD

En la actualidad, según informes publicados por la Agencia Internacional de las Energías Renovables (Irena) y Bioenergy Europe, Europa es el continente con mayor potencia bioeléctrica instalada, pero Asia (con China y la India a la cabeza) acechan a la pole que sustenta el continente europeo. Este alcance al liderato europeo se está alargando gracias a la conversión de antiguas centrales europeas de carbón en biomasa (2).

Sin tener en cuenta la inclinación a las mega plantas y a las mega producciones descentralizadas, y a los millones de toneladas de pellets exportados de Norteamérica a Europa, es interesante observar la tendencia a la descentralización de la producción de energía, que permite al consumidor situarse en el centro del sistema energético. No solo en el sector del calor, donde la producción descentralizada tiene un papel importante que desempeñar, sino también en el sector de la electricidad, donde la cogeneración a micro y mediana escala puede desempeñar un papel importante en la capacitación de los ciudadanos en la lucha contra el cambio climático (3).

Actualmente, en la mayor parte de los asuntos tenemos que hablar de los 20, 100, 600 y hasta 2000 megavatios si hablamos de instalaciones como la del Grupo Drax en el Reino Unido. En España nos acercaríamos a unas cifras similares a las presentadas por Irena, donde se detalló que en el año 2017 había 518 MW de biomasa eléctrica, 224 MW de biogás, y 294 MW procedentes de la incineración de la fracción orgánica de residuos municipales, más conocidos por el acrónimo de Forsu (2)(4). Sin embargo, según datos de Bioenergy Europe, en España en 2017 contaba con 677 MW de biomasa sólida, 225 MW de biogás y 242 MW de residuos orgánicos. La gran diferencia está en los aproximadamente 150 MW de biomasa sólida, debido a plantas que están en proceso de construcción. Ejemplo de estas plantas son las de Ence en Huelva (46 MW), Ence en Puertollano, Ciudad Real (50 MW), y Greenalia en Curtis-Teixeiro, A Coruña (50 MW) (2).



Figura 1. Planta de biomasa de Ence, en Huelva.

España es la novena en el ranking de producción de electricidad con biomasa. El crecimiento entre 2016 y 2017 de la UE fue del 2,2 %, unos 16.000 kilotoneladas equivalentes de petróleo (ktep), siendo España generadora de 523 ktep, con un crecimiento por encima de la media (6,8 %) (2).

La bioenergía se considera una energía flexible y constante. El auge de este tipo de plantas dará un sostén muy importante en las redes eléctricas, además de exhibirnos otros tipos de energía provenientes de otras fuentes renovables. También nos exponen que al contrario que los combustibles fósiles, la bioelectricidad proviene principalmente de plantas de cogeneración (2).

En 22 de los 28 estados pertenecientes a la UE, la mayor parte de la producción procede de este tipo de instalaciones (Dinamarca, Letonia y Lituania producen el cien por cien en centrales de cogeneración). Sólo Bélgica, España, Hungría, Irlanda y el Reino Unido producen menos del 50% de su bioelectricidad generada en plantas de cogeneración (2).

Irena nos expone un crecimiento paulatino de la bioenergía, siendo Asia líder en crecimiento, abarcando china casi el sesenta por ciento de la cantidad de megavatios generados en el crecimiento por el continente. Otros países que han crecido notablemente guardan una estrecha relación en su crecimiento con las antiguas y numerosas centrales de carbón reconvertidas a biomasa que tienen en el país (5).

Este crecimiento en biomasa viene dado por la alza de la demanda en países como Reino Unido, Dinamarca, Corea del Sur y Japón, siendo los dos países europeos foco de la mitad de las importaciones (5).

El crecimiento del mercado de pellets está asegurado gracias a la conversión de grandes centrales de carbón en centrales de co-combustión con carbón o en centrales que funcionen con biomasa en su totalidad. En Francia quieren incluso convertir la mayor central de carbón del país en Cordemais en una central que funcione totalmente con biomasa, y el gobierno galo está estudiando e iniciando los trámites para conseguir este objetivo. Estados Unidos encabeza la producción de pellets (2).

El tipo de biocombustible más utilizado es el sólido. Este biocombustible proviene principalmente de residuos municipales y de bagazo. El bagazo es un residuo fibroso que proviene de cultivos, el cual se aprovecha energéticamente. En Europa, los biocombustibles sólidos que más se utilizan provienen principalmente de restos de podas, cáscaras de frutos secos, huesos de aceitunas, ... Aunque también se utilizan pellets y astillas de madera, que es de donde proceden principalmente. El biogás, dentro de los tipos de biocombustibles, simboliza una pequeña parte de la totalidad de la potencia eléctrica que proviene de la bioenergía. Si los biocombustibles gaseosos suponen una pequeña parte de los biocombustibles utilizados mundialmente, los combustibles líquidos ya son unos números casi irrisorios (2).

Dentro del marco europeo, España se sitúa en el tercer puesto por recursos absolutos de biomasa forestal (solo por detrás de Suecia y Finlandia) y el séptimo per cápita, además de tener el mayor incremento de bosques con unos datos muy superiores a la media. Además, al ser el principal productor de aceite de oliva del mundo y alcanzar el primer puesto en la producción de ganado porcino en Europa, en España se generan más de 50 millones de toneladas anuales de purines (6).

La cantidad total de biomasa forestal de Finlandia no pasa desapercibida. Es el país de Europa con mayor consumo de biomasa sólida con 1.490 toneladas. En el ranking de las 10 mayores plantas de biomasa del mundo (no tienen en cuenta las híbridas), Finlandia cuenta con un total de 7 centrales en el top, siendo la mayor central la planta de Ironbridge, con una capacidad de 740 MW (7).



Figura 2. Planta de biomasa de Ironbridge, localizada en Severn Gorge, Reino Unido (7).

El funcionamiento de estas centrales es bastante sencillo. La biomasa llega por una cinta transportadora a una caldera para su combustión. Aquí se generan grandes cantidades de calor que transforman agua en vapor. El vapor a presión que sale de la caldera hace girar las palas de una turbina. Y finalmente, esta energía mecánica producida se convierte en energía eléctrica.



Figura 3. Mayores plantas de biomasa en Finlandia. A la izquierda AlholmensKraft (265 MW). A la derecha arriba Toppila (210 MW). A la derecha abajo Kymijärvi II (160 MW).

3 BIOMASA

Tras hacer un pequeño estudio de varios informes sobre biomasa referentes a la norma UNE-EN ISO 18134-3 y leer algunos artículos sobre bioenergía en la web <https://www.energias-renovables.com/>, se llega a la conclusión de que la amplitud del concepto de biomasa es bastante sorprendente, y tiene su origen con el descubrimiento del fuego. Una simple hoguera con ramas caídas es ya un ejemplo de biomasa, aunque las formas de utilizar esta fuente de energía han evolucionado bastante con el tiempo.

Es por ello por lo que llamamos biomasa a todo tipo de materia orgánica, tanto de origen animal como vegetal, que pueda servir como combustible, y esté formada a través de la fotosíntesis directamente (vegetales) o indirectamente (digestión de vegetales).

De acuerdo con esta definición, todos los productos que componen la biomasa vienen de la energía solar, ya que todos provienen de la fotosíntesis, y este proceso, sin el Sol, no sería posible.

En energía, la biomasa se considera estrictamente como tal cuando la materia está con disponibilidad y con las propiedades adecuadas para su uso energético.

3.1. Clasificación de la biomasa.

Podemos clasificar la biomasa de numerosas maneras, siendo las más adecuadas las que se ven en la figura 4.

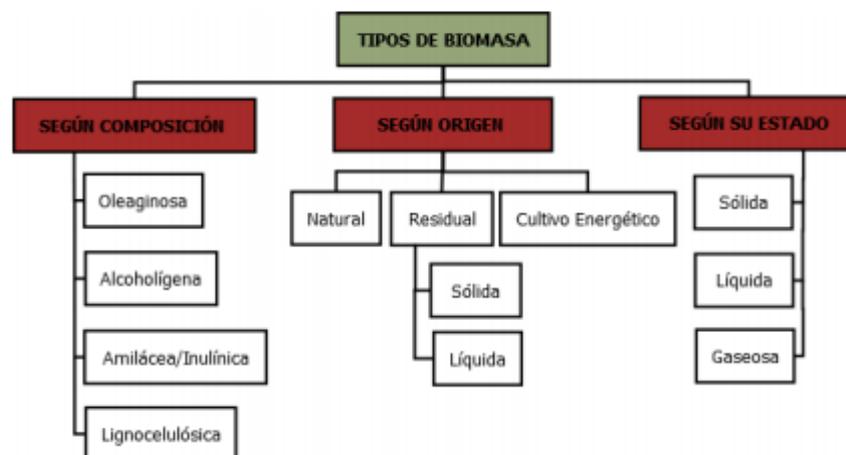


Figura 4. Origen de la biomasa (8).

Según su origen tenemos tres tipos de biomasa: natural, residual, y los cultivos energéticos. La biomasa natural es aquella que se produce de forma espontánea en la naturaleza, en ecosistemas que no hayan sufrido intervención humana. La residual la componen todos los residuos generados por el desarrollo de diferentes actividades humanas y los vertidos denominados biodegradables, pudiendo clasificarse en sólidos y líquidos (residuos forestales, residuos agrícolas, residuos sólidos urbanos, aguas residuales urbanas, residuos ganaderos, aceites alimentarios usados, ...). Los cultivos energéticos son aquellos cultivos con fines no alimentarios destinados a la producción de energía (8).

Según su estado tenemos biomasa sólida, líquida, y gaseosa. La biomasa sólida engloba a la madera: tratamientos selvícolas forestales, carpinterías, papeleras, residuos obtenidos de podas, ... La líquida engloba a los residuos ganaderos, los residuos industriales biodegradables y las aguas residuales urbanas, siendo parte de este tipo aceites y biocarburantes para algunos autores. La gaseosa comprenden el metano o biogás de residuos de animales, residuos agroalimenticios, vertederos, escombreras, ... (8).

El análisis de su composición es algo más complejo y para ello necesitaríamos darle su importancia en otro apartado.

3.1.1. La biomasa según su composición.

Los tipos de biomasa según su composición son: la oleaginosa (semillas), la alcohólica (pulpa de fruta, caña de azúcar, remolacha, ...), la amilácea o inulínica (patatas, granos de cereal, achicoria, ...), y la lignocelulósica (8).

La materia lignocelulósica es la que vamos a estudiar en profundidad, y es más interesante cuanto más seca esté. Los dos componentes de la biomasa seca más abundantes son el carbono (~49%) y el oxígeno (~44%), aunque también contiene elementos en menores proporciones como el hidrógeno (~6%), el nitrógeno (~0,3%) y trazas de azufre (8).

La biomasa lignocelulósica está compuesta por tres polímeros: celulosa (~50%), hemicelulosa (~30%) y lignina (20%). La hemicelulosa y la lignina forman la pared que contiene la biomasa (9)(10).

La celulosa es un homopolímero lineal de elevado peso molecular y alto grado de polimerización. Es el componente principal de las paredes celulares de los vegetales y el polímero mayoritario del planeta, tiene una estructura fibrosa, es blanca, muy estable, y resistente al ataque químico y a la tracción mecánica (9).

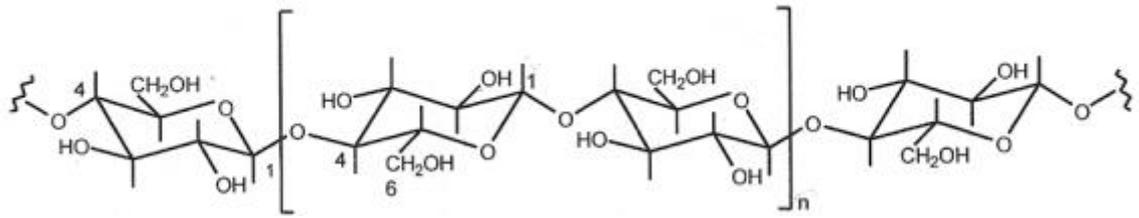


Figura 5. Estructura molecular de la celulosa (9).

Las hemicelulosas forman cadenas ramificadas de menor grado de polimerización que la celulosa y no tienen, por tanto, zonas cristalinas. Además, los puentes de hidrógeno son menos eficaces, haciendo de las hemicelulosas polisacáridos más accesibles al ataque de reactivos químicos. Los monómeros que constituyen las hemicelulosas son principalmente monosacáridos u osas y derivados de las osas. Los monosacáridos principales que encontramos en las hemicelulosas son cinco: glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa (9).

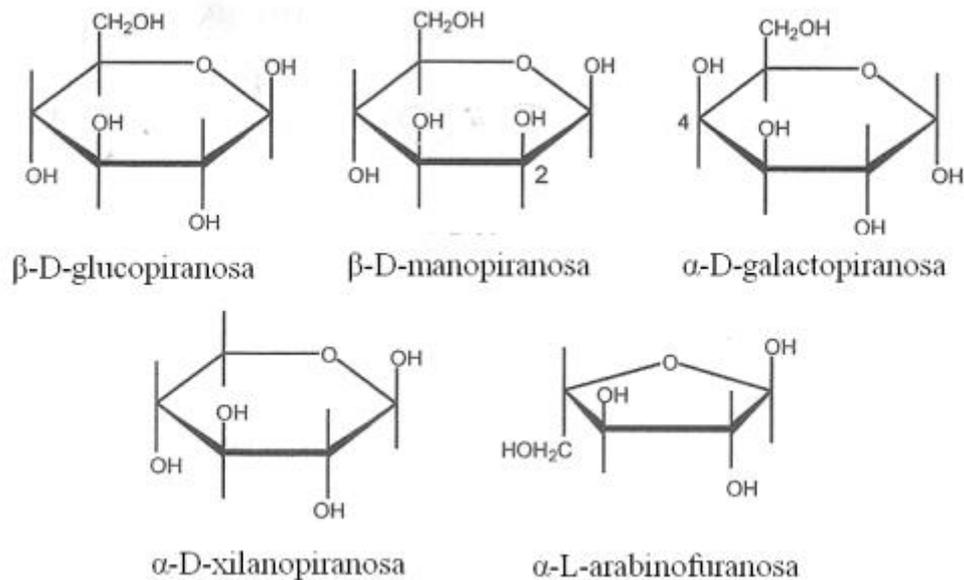


Figura 6. Estructuras moleculares típicas de la hemicelulosa (9).

La lignina es un polímero aromático de estructura tridimensional bastante compleja, muy ramificada y amorfa, formada por la condensación de precursores fenólicos unidos por diferentes enlaces. Sus funciones son proteger la celulosa del ataque microbiano, dar resistencia e impermeabilidad al material, y mantener unidas las fibras celulósicas. Las unidades principales de la lignina son los bencenos (9).

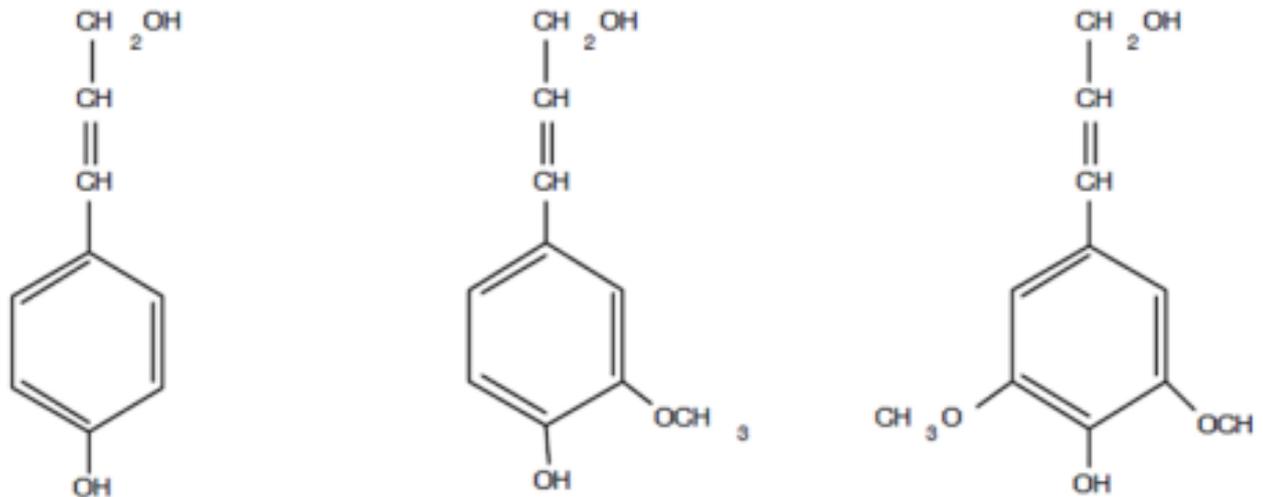


Figura 7. Algunas unidades estructurales de la lignina (11).

El producto de pirólisis viene claramente influenciado por la composición de la biomasa. Su relación hidrógeno carbono y su contenido en agua son las que caracterizan principalmente el producto. Cada componente de la biomasa lignocelulósica tiene unos rangos de temperatura para la descomposición. Por debajo de los 100 grados Celsius comienza a desaparecer la humedad. Entre 100 y 250 grados Celsius se empiezan a descomponer los extractivos. En el rango de 250 y 350 grados Celsius se descompone la hemicelulosa. Después, desde los 350 a los 500 grados Celsius, se descompone la celulosa (340 a 430 grados Celsius) y la lignina. Por encima de los 500 grados Celsius se descompone principalmente la lignina (10)(12).

La composición de la biomasa en celulosa, hemicelulosa y lignina varía en función del material de proveniencia:

Alimentación	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)
Madera	25-30	35-50	20-30
Trigo	15-20	33-40	20-25
Caña de azúcar	23-32	19-24	32-48
Cáscara de avellana	42.9	28.8	30.4
Hueso de aceituna	48.4	24	23.6
Mazorca de maíz	15	50.5	31
Residuos de té	40	30.2	19.9
Cáscara de nuez	52.3	25.6	22.7
Cáscara de almendra	20.4	50.7	28.9
Cáscara de girasol	17	48.4	34.6
Papel	0-15	85-99	0
Planta de arroz	18	32.1	24
Hojas	0	15-20	80-85
Semillas de algodón	0	80-95	5-20
Residuos de papel industrial	5-10	60-70	10-20
Trigo de cebada	14-15	31-34	24-29
Trigo de avena	16-19	31-37	24-29
Bambú	21-31	26-43	15-26
Centeno	16-19	33-35	27-30

Tabla 1. Contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa de la biomasa seleccionada (13) (10).

3.1.2. Proceso de conversión de la biomasa en energía.

Se puede obtener energía de la biomasa por combustión directa de ésta, pero se puede usar indirectamente, transformándola en productos similares a los combustibles derivados del carbón y del petróleo. Sin embargo, solo unas pocas formas de conversión energética de la biomasa tienen aplicación comercial. Esto se debe al alto precio de las materias primas y a la escasa implantación de las tecnologías para su transformación (14).

En la siguiente figura (figura 8) se presentan los principales procesos de conversión de la biomasa:

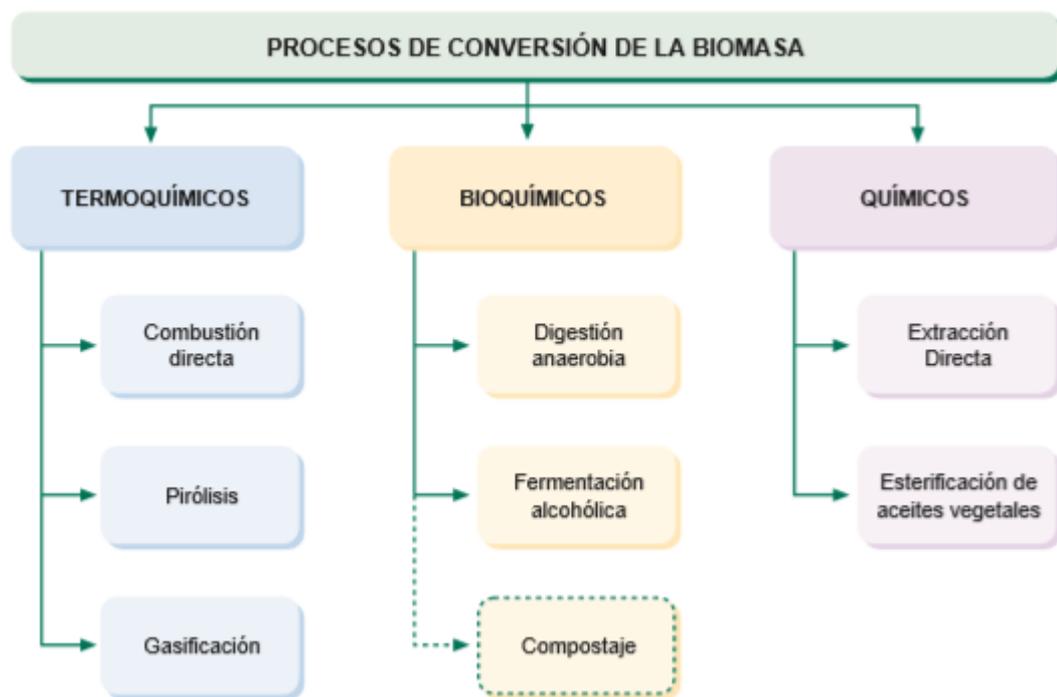


Figura 8. Procesos de conversión de la biomasa en energía (14).

La biomasa debe llegar en unas condiciones óptimas de operación, y deben almacenarse en un lugar seco, protegida de la climatología. Cuando llega la biomasa, se transporta en un parque de almacenamiento, donde se almacena en pilas. Es necesario quitar todos los materiales extraños que contenga, y acto seguido, se tritura y tamiza hasta el tamaño deseado. Finalmente se almacena en silos cubiertos para protegerla de las humedades (10).

3.1.3. Tratamiento de la biomasa antes de su utilización.

La biomasa necesita unos procesos de acondicionamiento que se basan en diversas actuaciones físicas, en el que se separan las fracciones de la biomasa sin alterar su composición. Se trata de obtener productos adecuados para las etapas posteriores de tratamiento, llevándose a cabo en una o varias etapas de proceso si el precio del producto lo permite. A veces es rentable la deshidratación o reducción del tamaño, siendo práctico también compactar la biomasa residual lignocelulósica para su utilización como combustible (14).

Se suelen emplear varios métodos físicos:

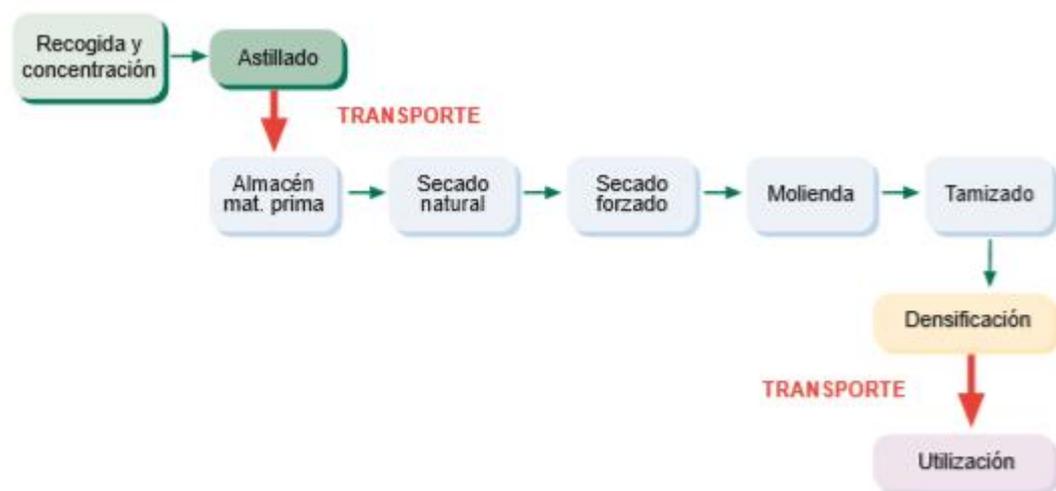


Figura 9. Etapas de pretratamiento de la biomasa (14).

3.1.3.1. Astillado.

El astillado es un proceso mediante el que se consigue una primera etapa de reducción granulométrica, que permite obtener astillas con un tamaño máximo de partícula que posibilita el manejo, almacenaje, carga y transporte de los residuos (15).

Uno de los principales problemas de esta etapa es el difícil acceso a las zona donde se encuentran los residuos debido a pendientes, pedregosidad, la baja densidad de los caminos que dificultan la entrada a la zona de maquinaria pesada, ... Los demás problemas están ligados a la presencia de cuerpos extraños (sobre todo metálicos), al exceso de hojas y materiales fibrosos, su baja densidad y la elevada humedad (15).

3.1.3.2. Secado.

Existen dos tipos de secado, el secado natural y el secado forzado.

El secado natural es una técnica simple basada en el aprovechamiento de las condiciones ambientales favorables para facilitar la deshidratación de los residuos y obtener unos niveles de humedad que posibiliten un manejo económico y que faciliten las siguientes fases de transformación a realizar, o bien, permitan obtener unos rendimientos aceptables en los procesos de conversión energética a los que se destinan estos residuos. Los factores limitantes de este tipo de secado son: la humedad ambiental, la distribución de temperaturas medias y extremas, el régimen de precipitaciones (en valores absolutos y frecuencia), las precipitaciones en estado sólido, así como las heladas, la intensidad de los vientos dominantes, y grado de insolación y exposición (solana, umbría) (15).

Cuando la biomasa se presenta con altos grados de humedad, se plantean serios problemas para su utilización con fines energéticos. Por ello es necesario reducir su contenido en humedad a través de un secado forzado, o una mezcla de secado natural y secado forzado. El secado forzado puede ser de tipo neumático o rotatorio, y en ambos se procede a la segregación de los sólidos mediante un ciclón decantador donde el flujo pierde velocidad, y precipitan los sólidos secos por gravedad, separándose del aire cargado de humedad (15).

3.1.3.3. Molienda y tamizado.

La molienda es imprescindible para obtener mayor calidad en los combustibles para poder manejar productos más finos que las astillas. Aquí la problemática vuelve a estar en elementos no deseados como piedras, metales, arena, gravilla fina, ... que pueden romper la maquinaria utilizada en el proceso. La arena y la gravilla fina se pueden eliminar fácilmente mediante el tamizado, y las piedrecitas pueden ser molidas por ciertos martillos. Para los metales se usan imanes o electroimanes para los férricos, y detectores de metales. Además es importante que los valores de humedad sean aceptables, ya que si es elevada puede cegar las mallas del molino y la cámara de compactación, pero si es baja puede generar grandes cantidades de polvo que es necesario eliminar mediante unos filtros adecuados (15).

3.1.3.4. Densificación.

La mayoría de las desventajas que tiene el uso de la biomasa como combustible se deben a su baja densidad física y energética. Por eso es tan importante el proceso de densificación. La densificación de la biomasa se puede definir como su compresión o compactación, para disminuir los espacios vacíos entre las partículas y dentro de las partículas. Los productos compactados con un diámetro de menos de 30 mm son considerados convencionalmente pellets y con diámetros mayores, briquetas. Los productos compactados no aglutinados son conocidos por bultos o pacas (16).

3.2. Residuos sólidos urbanos (RSU).

Es muy interesante la utilización de residuos sólidos urbanos como combustible, ya que están en constante creación y es posible que cubran una gran cantidad de la energía demandada. El uso que podría darse a estos residuos supondría una gran cantidad de ventajas. Para empezar, las ventajas económicas, ya que el precio de los residuos es bastante reducido en comparación con los combustibles fósiles. Y a eso tenemos que añadirle las ventajas medioambientales que supondría: alternativa a los combustibles fósiles que reduciría los contaminantes y una disminución en los vertidos de los residuos.

Según la Ley de Residuos del 29 / julio / 2011 (17), los residuos sólidos urbanos se dividen en domésticos y comerciales.

Residuos domésticos: residuos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos a los residuos similares a éstos generados en servicios e industrias.

Se incluyen también en esta categoría residuos de aparatos eléctricos y electrónicos que se generan en los hogares, ropa, pilas, acumuladores, muebles y enseres, así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria.

Tendrán la consideración de residuos domésticos los residuos procedentes de limpiezas de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas, playas, animales domésticos muertos y los vehículos abandonados.

Los residuos comerciales son residuos generados por la actividad propia del comercio al por mayor y al por menor, de los servicios de restauración y bares, de las oficinas y de los mercados, así como el resto del sector servicios.

Para poder tratar los residuos mediante pirólisis, se deben cumplir una serie de requisitos. Sin embargo, es difícil definir la tipología de residuos considerados como adecuados o inadecuados, dado que está muy relacionado con el tipo de reactor usado y de las condiciones de operación. Básicamente, se consideran como residuos más aptos: papel, cartón, astillas de madera, residuos de jardín y algunos plásticos(10) (18).

En cualquier caso, en cuanto a la clasificación y al pretratamiento, son de aplicación, en mayor o menor medida, los siguientes criterios (10):

- Los residuos deben proceder de un sistema de recogida selectiva y/o en su defecto, deben someterse a un sistema de clasificación previo a la planta de pirólisis.
- No son admisibles los residuos voluminosos, los metales, los materiales de construcción, los residuos peligrosos, vidrio y algunos plásticos, como el PVC.
- Se requiere triturar, secar y homogeneizar los residuos, siendo los límites de aplicación distintos para cada tipo de proceso.

Las ventajas en el proceso de pirólisis incluyen (18):

- La posibilidad de recuperar fracciones orgánicas, como por ejemplo el metanol.
- La posibilidad de generar electricidad usando motores de gas o turbinas de gas para la generación, en lugar de calderas de vapor.
- Reducir el volumen de los gases de combustión, para reducir el coste de inversión en el tratamiento de gases de combustión.

Las ventajas de emisión de los gases de combustión conseguidos en este proceso de serán reducidas, cuando se realice un proceso a altas temperaturas como la gasificación o la combustión.

Como inconvenientes, se pueden decir que son (18):

- Uso limitado a ciertos residuos.
- Requiere buen control de operación del proceso.
- La tecnología no está ampliamente probada.
- Requiere un mercado para el gas de síntesis. Normalmente se utiliza en una etapa posterior de combustión.

En la composición de residuos sólidos urbanos en España es relevante el alto porcentaje en materia orgánica. Además de encontrarnos 6º en el ranking europeo de reciclaje de envases (19).



Figura 10. Composición de residuos sólidos urbanos (19).

Lodos.

Los lodos consisten en una mezcla de agua y sólidos separada del agua residual, como resultado de procesos naturales o artificiales (20).

En la mayoría de las depuradoras de tamaño medio o grande, los fangos reciben un tratamiento de espesado y deshidratación mecánica, después de lo cual son llevados a un vertedero o distribuidos para su utilización directa en terrenos de cultivo. Esto se lleva a cabo para conseguir una mayor reducción de su volumen y mejorar sus características mecánicas y sus propiedades, para un mejor aprovechamiento posterior (21).

Existen varias alternativas técnicas para el tratamiento posterior de los fangos de depuradora: secado biológico (compostaje), incineración, vitrificación, oxidación húmeda, pirólisis/gasificación o secado térmico (convencional o solar). Los sistemas más utilizados y con eficiencia comprobada son el secado biológico, la incineración y el secado térmico (21).

Las estaciones depuradoras de agua residuales son productoras de lodos, ya que recogen las aguas de una población o industria, y después de reducir la contaminación mediante ciertos tratamientos, la devuelve a un cauce. Esa contaminación es la que nosotros queremos aprovechar mediante un proceso de pirólisis para que se conviertan en fuente de energía.

La composición de los lodos varía según el país en el que nos encontremos:

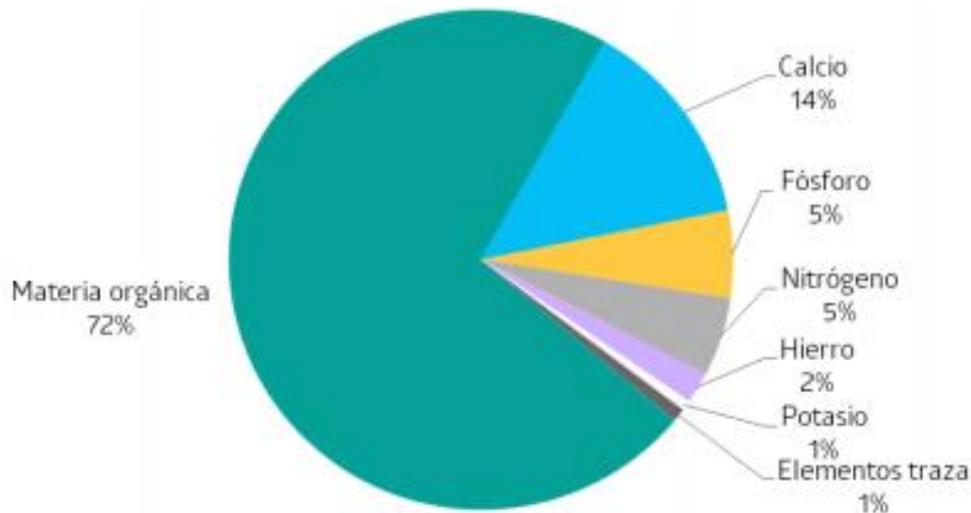


Figura 11. Características de lodos en depuradoras (22).

Los lodos generalmente se han considerado un subproducto en España, cuya salida natural era su aplicación directa para fines agrícolas o su transporte a vertedero. La creciente preocupación por la acumulación de sustancias contaminantes ha hecho que se limite su uso con fines agrícolas y ha obligado a su gestión como residuo sólido. Es de importancia su valorización energética, ya que el poder calorífico inferior de los fangos es aproximadamente de 3650 kcal/kg respecto a su materia seca, lo que equivale a 5200 kcal/kg respecto a sus compuestos volátiles (23).

3.3. Biocarburantes.

Los combustibles renovables están obligados a reemplazar gradualmente los combustibles fósiles. El desarrollo de biorrefinerías marcará la transición histórica hacia una sociedad sostenible en la que las materias primas, los procesos y los productos biológicos constituyen los principales pilares de la economía. La política energética que facilita la introducción de biocombustibles, incluido el biodiesel, se vale de impuestos, subsidios y mandatos, que no siempre son incuestionables. La transformación de aceites vegetales en combustibles líquidos se logra industrialmente mediante transesterificación catalítica. La fabricación de biodiésel, que todavía se basa principalmente en aceite de colza (Europa), aceite de soja (EE. UU., Argentina, Brasil) y aceite de palma (Asia sudoriental), requiere un mayor desarrollo de materia prima. Los eslabones importantes en la cadena de valor del biodiésel son las

instalaciones de molienda de aceite vegetal y la industria del petróleo crudo (24).

El biodiésel como fuente alternativa de combustible tiene un gran potencial como combustible diésel alternativo. Desde el punto de vista ambiental, muestra claras ventajas sobre el combustible convencional: proviene de fuentes renovables, y, por lo tanto, no contribuye a la emisión de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, y por lo tanto, reduce significativamente la contaminación. Una de las ventajas del biodiésel en comparación con otros biocombustibles es que el biodiésel se puede bombear, almacenar y manejar utilizando la misma infraestructura empleada para el combustible diésel convencional. Además, la principal ventaja del biodiésel como combustible alternativo es que su contenido de energía es similar a los combustibles convencionales, por lo que puede usarse solo o mezclado con combustible diésel convencional, sin necesidad de alterar los motores existentes (25).

El concepto de biodiésel todavía está en discusión. Algunas definiciones consideran al biodiésel como cualquier mezcla de aceite vegetal y diésel fósil, mientras que otras solo tienen en cuenta las mezclas de ésteres alquílicos de aceites vegetales o grasas animales y diésel. La definición adoptada por el Programa Brasileño de biodiésel es: “un combustible obtenido de mezclas, en diferentes proporciones, de diésel fósil y ésteres de alquilo de aceites vegetales o grasas animales”. Técnicamente, el biodiésel es el éster alquílico de ácidos grasos, hecho por la transesterificación de aceites o grasas, de plantas o animales, con alcoholes de cadena corta como metanol y etanol. La glicerina es, en consecuencia, un subproducto de la producción de biodiésel (26).

Ha habido muchos problemas asociados con el uso de aceites vegetales directamente en motores diésel, problemas tales como: disminución de la potencia de salida y eficiencia térmica del motor; depósitos de carbono; anillo de aceite pegado; espesamiento o gelificación del aceite lubricante como resultado de la contaminación por aceites vegetales. Otras desventajas del uso de aceites vegetales y especialmente grasas animales son la alta viscosidad y la baja volatilidad que resultan en depósitos de carbono en los motores debido a la combustión incompleta. Además de eso, los aceites vegetales contienen compuesto poliinsaturados. Se han probado algunas modificaciones químicas o físicas para superar estos problemas: pirólisis, microemulsión, dilución y transesterificación (26).

La pirólisis de las grasas se ha investigado durante más de 100 años, especialmente en áreas sin depósitos de petróleo. El aceite de copra y la estearina de aceite de palma fueron controlados sobre SiO_2/AL_2O_3 a 450 °C para producir combustible “biodiésel”. Las composiciones químicas de las fracciones diésel fueron similares a las de los combustibles

fósiles. El aceite de soja pirolizado tiene 79 % de carbono y un 11.9 % de hidrógeno. Su índice de cetano (43) es mayor que el índice de cetano en aceite (37.9) y su viscosidad (10.2 *cSt* a 38 °C) es menor que la viscosidad del aceite vegetal (32.6 *cSt* a 38 °C). Sin embargo, este valor es más alto que el requerido para diésel (7.5 *cSt*). Los aceites pirolizados tienen niveles aceptables de azufre, aguas y partículas. Por otra parte, tienen niveles inaceptables de cenizas y depósitos de carbono, y un alto punto de fluidez (26).

4 PIRÓLISIS.

La pirólisis es una estrategia para el desarrollo de las fuentes de energía renovable, ya que están creciendo en importancia para poder así menguar las preocupaciones ambientales de los combustibles fósiles.

Se entiende como pirólisis de biomasa a la degradación térmica o volatización de la biomasa en ausencia de oxígeno y aire (27).

Las últimas líneas de estudio de la pirólisis rápida y su uso industrial se focalizan en materiales lignocelulósicos y residuos como fuente de energía renovable para calor y energía, además como una fuente potencial de biocombustible. El bioetanol es el biocombustible más universal y procede de la fermentación de azúcares derivados de cultivos comestibles (trigo, maíz, caña de azúcar, ...). Se está intentando que el bioetanol provenga de otro tipo de cultivo que no sea alimentario (10).

Durante la pirólisis, las grandes moléculas de hidrocarburos complejos de biomasa se descomponen en moléculas de gas, líquido y carbón relativamente más pequeñas y simples (figura 12) (10) (28).

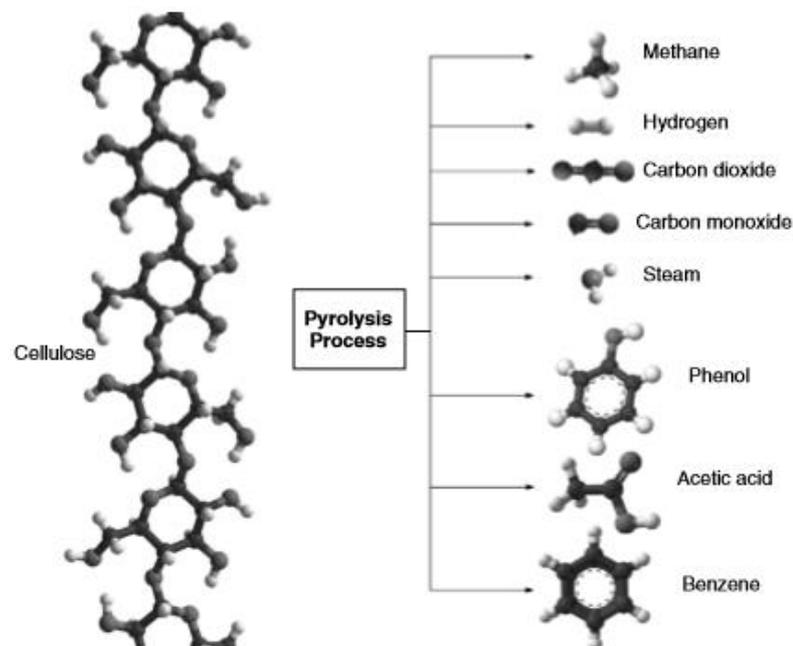


Figura 12. Proceso de descomposición de una molécula de hidrocarburo durante la pirólisis (10)(28).

La pirólisis de biomasa se lleva a cabo típicamente en un rango de temperatura relativamente bajo (de 300 a 650 grados centígrados en comparación con los 800 a 1000 grados centígrados necesarios para la gasificación) (28). La proporción en el producto dependerá de unas variables tales como la temperatura de pirólisis, el tiempo de reacción o la velocidad de calentamiento. El objetivo de un proceso pirolítico es la optimización de los productos de alto valor de combustible de la biomasa por medios térmicos y catalíticos (10).

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650°C) y en ausencia de oxígeno. Por su capacidad de tratamiento, es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables (29).

Desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo. Generalmente, se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (29).

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
Carbonización	Días	Muy lenta	400	Bio-char
Convencional	5-30 min	Lenta	600	Gas, líquido y biochar
Rápida	0,5-5 s	Muy rápida	650	Bioaceites
Flash (Líquidos)	< 1 s	Rápida	< 650	Bioaceites
Flash (gas)	< 1 s	Rápida	< 650	Químicos y gas
Ultrarápida	< 0,5 s	Muy rápida	1000	Químicos y gas
Vacío	2-30 s	Media	400	Bioaceites
Hidro-pirólisis	< 10 s	Rápida	< 500	Bioaceites
Metanopirólisis	< 10 s	Rápida	> 700	Químicos

Tabla 2. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura, y los productos obtenidos de interés de cada una de ellas (29).

Los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis a vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis (29).

La pirólisis convencional tiene lugar a con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima entre 500-600°C. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas (29).

La pirólisis rápida es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650°C). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional (29).

Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases (29).

PROCESO	RENDIMIENTOS (%)		
	LIQUIDOS	CHAR	GAS
PIRÓLISIS RÁPIDA	75	12	13
PIRÓLISIS CONVENCIONAL	50	20	30
CARBONIZACIÓN	30	35	35
GASIFICACIÓN	5	10	85

Tabla 3. Comparación de rendimientos (%p/p) de las fracciones obtenidas de líquidos, char y gas en función del proceso termoquímico (29).

La pirólisis, es por tanto, un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y biocarbones (29).

4.1. Modelo de reacción.

La pirólisis ocurre en varias etapas, las cuales vamos a explicar relacionándolas con el programa Aspen Plus. La primera etapa es una reacción virtual que descompone la biomasa en sus tres bloques de construcción bioquímica principal: celulosa, hemicelulosa, y lignina. La segunda fase representa la descomposición y volatilización de los fragmentos de biomasa, dando un alto rendimiento líquido. Este es el mecanismo de reacción dominante para procesos rápidos de pirólisis con tiempo de residencia de vapor cortos. La tercera fase contiene las reacciones secundarias de craqueo y carbonización que aumentan los rendimientos de gas y carbón a expensas del rendimiento líquido, debido a las reacciones de craqueo secundarias. Estos ganan importancia con el aumento de los tiempos de residencia, y, por lo tanto, son especialmente relevantes para las reacciones de pirólisis lentas e intermedias (30).

En la primera etapa, la biomasa se descompone en sus componentes básicos. Este paso de reacción no representa ninguna parte del mecanismo de reacción de pirólisis real, pero es necesario para el siguiente modelo de reacción interconectada. Se representa la celulosa y la hemicelulosa por sus monómeros, cuya estructura es relativamente fija. La lignina es más heterogénea y se representa por varios monómeros. El uso de diferentes monómeros de lignina permite ajustar la composición elemental de los productos de descomposición a la composición elemental de la biomasa variando las cantidades de los diferentes componentes

de lignina. La cantidad de cada uno de los siete monómeros de lignina liberados dependen de la composición de la biomasa (30).

En la segunda fase, se implementa un modelo de reacción cinética para las reacciones de pirólisis primaria. Es un modelo interrelacionado de descomposición individual de celulosa, hemicelulosa y ligninas. En esta fase es donde ocurren las reacciones de pirólisis primarias. El reactor se elige de acuerdo con el reactor de pirólisis a modelar. Los esquemas de reacción cinética se implementan como expresiones cinéticas, calculadas por la ecuación (30):

$$r = k \cdot T^n \cdot e^{-E/RT}$$

Siendo r la velocidad de reacción, k el factor pre-exponencial, T la temperatura absoluta, E la energía de activación y R la constante de la ley del gas (30).

En la segunda etapa tienen lugar las reacciones secundarias en fase de vapor, que son bastante complejas, incluyendo polimerizaciones parcialmente catalíticas y reacciones de recombinación para las cuales la cinética es en gran parte desconocida. Para poder tenerlos en cuenta en el programa, se implementa un modelo de regresión lineal basado en resultados experimentales. El aumento del rendimiento de gas y carbón debido a reacciones secundarias heterogéneas depende principalmente del contenido de metal alcalino de cenizas (actúan como catalizadores), la temperatura y el tiempo de residencia del vapor (30).

La siguiente figura (figura 13) nos definiría el modelo de reacción de pirólisis con el que hemos trabajado:

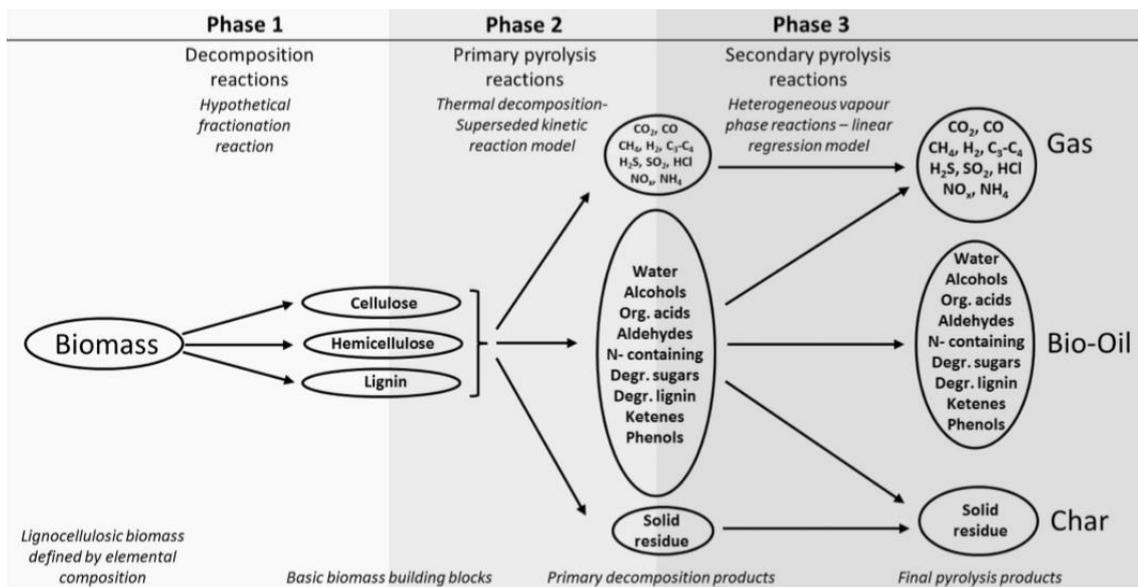


Figura 13. Esquema de reacción de tres etapas para reacciones de pirólisis implementadas en la simulación (30).

En la tabla (tabla 4) que se presenta a continuación se muestran los valores de los factores preexponenciales, energías de activación y rendimientos máximos para la reacción global de descomposición, así como el rango de temperaturas estudiado para diferentes materiales por distintos autores (31).

Investigador	Técnica	Rango de T (°C)	Material utilizado	Grado de conversión	k_0 (s^{-1})	E (kJ/mol)
Tran y Rai (1979)	TGA dinámico	100-800	Corteza de abeto	0.70	$2.13 \cdot 10^8$	201.4
Stamm (1966) *	Horno	93-250	Resina de abeto		$5.16 \cdot 10^{11}$	123.3
Stamm (1966) *	Horno	110-220	Serrín de abeto		$1.83 \cdot 10^9$	104.5
Stamm (1966) *	Horno	110-220	Celulosa de abeto		$3.33 \cdot 10^9$	108.7
Stamm (1966) *	Horno	110-220	Hemicelulosa de abeto		$3.66 \cdot 10^{10}$	107.4
Stamm (1966) *	Horno	110-220	Lignina de abeto		$1.40 \cdot 10^{10}$	96.1
Browne y Tang (1962) *	TGA estático y DTA	200-400	Madera de ponderosa			149.6
Chatterjee y Conrad (1966) *	TGA estático	270-310	Algodón			138-227
Lipska y Parke	Baño fluidizado	250-300	α -celulosa			209.0

(1966) *						
Akita y Kase (1967) *	TGA dinámico y DTA	250-330	α -celulosa		$1.66 \cdot 10^{16}$	223.6
Akita y Kase (1967) *	TGA dinámico y DTA	250-330	Celulosa modificada		$1.66 \cdot 10^{10}$	133.8
Mack y Donalson (1967) *	TGA dinámico	300-450	Algodón			172.2
Maa (1971) *	TGA estático y lecho fluidizado	400-1200	Madera de abedul			31.1
Maa (1971) *	TGA estático y lecho fluidizado	400-1200	Abeto			14.6
Leu (1975) *	TGA dinámico y DTA	250-450	Picea	<0.54	$2.66 \cdot 10^{18}$	216.9
Leu (1975) *	TGA dinámico y DTA	250-450	Madera roja	<0.54	$5.50 \cdot 10^{17}$	184.7
Baroah y Long (1976) *	Lecho Fluidizado	180-330	Madera		0.053	18.0
Baroah y Long (1976) *	Lecho Fluidizado	330-400	Madera		$2.33 \cdot 10^4$	84.0

Barooah y Long (1976) *	Lecho Fluidizado	180-400	Celulosa		$4.00 \cdot 10^3$	71.1
Arseneau (1971)	TGA dinámico y DSC	250-280	Celulosa	0.05		151.3
Arseneau (1971)	TGA dinámico y DSC	285-320	Celulosa	0.60		189.8
Thurner y Mann (1982)	Reactor tubular	300-400	Madera	0.70	$2.47 \cdot 10^6$	106.6 ± 27.2
Hajaligol y col. (1982)	Reactor de parrilla	300-1000	Celulosa	0.94	$1.99 \cdot 10^8$	132.9
Pattabhi y col. (1981)	TGA dinámico	130-950	Estiércol	0.75	$1.66 \cdot 10^{13}$	174.7
Urban y Antal (1982)	TGA dinámico y DSC	100-600	Lodos residuales	0.48	$1.00 \cdot 10^{18}$	130.4
Antal y col. (1980)	TGA dinámico	110-600	Celulosa	0.90	$7.00 \cdot 10^9$	153.0
Madorsky y col. (1956) **	TGA y TC en vacío		Algodón			209.0
Ramiah (1970) **	TGA y TC en vacío		Celulosa			150.5-250.0

Tang (1964) **	TGA y TC en vacío		Celulosa			134.1
Tang y Neil (1965) **	TGA y TC en vacío		Celulosa			221.5- 234.1
Chatterjee (1965) **	Lecho fluidizado		Celulosa			175.6
Lipska y Wodley (1969) **	Lecho fluidizado		Celulosa			175.6
McCarter (1979) **	Análisis de gas producto		Celulosa			169.3
Murphy (1962) **	Análisis de gas producto		Celulosa			164.7
Martin (1965) **	Radiación		Celulosa			125.4
Shivadev y Emmons (1974) **	Radiación		Celulosa			108.7
Lewellen y col. (1976) **	Reactor de parrilla		Celulosa			139.6
Klein y Virk (1983)	Tubo cerrado	300- 500	PPE como modelo de lignina		$1.26 \cdot 10^{11}$	188.1 ± 11.3
Pyle Y	TGA estático	380-	Madera de		200-300	66.0-69.0

Zaror (1984)		500	pino			
Nunn y col. (1985a)	Reactor de parrilla	327-1127	Lignina molida	0.84	$3.39 \cdot 10^5$	81.9
Nunn y col. (1985b)	Reactor de parrilla	327-1127	Madera de ocazol	0.93	$3.38 \cdot 10^4$	69.0
Stamm (1956) ***	Baño de metal fundido	167-300	Chapa de picea	0.12	$2.82 \cdot 10^7$	124.6
Roberts y Clough (1963) ***	Horno tubular	353-505	Madera de haya	0.72	1513.3	62.7
Cutler y Antal (1987)	Reactor de flujo con vapor	690-820	1-3 Dioxano como modelo del levoglucosano		$9.69 \cdot 10^{11}$	214.4 ± 27.2
Alver y Figueredo (1988)	TGA isoterma (multiestado)	265-650	Madera de pino	0.82	28.33- $2 \cdot 10^9$	60.2-146.3
Alver y Figueredo (1988)	TGA isoterma (multiestado)	265-650	Corteza de pino	0.68	550- $1.35 \cdot 10^{15}$	52.2-318.9
Alver y Figueredo (1988)	TGA isoterma (multiestado)	265-650	Madera de castaño	0.76	6166.6- $5 \cdot 10^{13}$	85.3-188.5
Alver y	TGA	265-	Papel de filtro	0.85	$1.13 \cdot 10^{11}$	167.2

Figuereido (1988)	isotermo (multiestado)	650	Whatman			
Verdú (1988)	Reactor de lecho fluidizado	400-460	Cáscara de almendra	0.70	$4.64 \cdot 10^5$	99.9
Verdú (1988)	Pyroprobe 100	460-605	Cáscara de almendra	0.84	$1.56 \cdot 10^4$	74.8
Bilbao y col. (1987a)	TGA dinámico	≤ 330	Celulosa		$5 \cdot 10^{17}$	227.0
Agrawal (1988c)	TGA		Papel Whatman		$1.53 \cdot 10^{14}$	204.8
Agrawal (1988c)	TGA		Papel de periódico		$1.67 \cdot 10^6$	109.9
Agrawal (1988c)	TGA		Papel Kraft		$2.83 \cdot 10^{11}$	168.9
Agrawal (1988c)	TGA		Polietileno		$6.67 \cdot 10^9$	174.3
Agrawal (1988c)	TGA		Poliestireno		$1.12 \cdot 10^9$	158.8
Hastaoglu y Berruti (1989)	TGA	373-528	Madera		$3.28 \cdot 10^{19}$	154.8
Hastaoglu y Berruti (1989)	TGA	373-528	Madera		$1.39 \cdot 10^{10}$	154.8
Cordero y	TGA		Celulosa		$4.70 \cdot 10^{12}$	182.7

col. (1990)	dinámico					
Cordero y col. (1990)	TGA dinámico		Lignina Kraft de eucalipto		0.655	36.7
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de eucalipto. 2 procesos		$1.14 \cdot 10^6$	101.8
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de eucalipto. 2 procesos		$2.07 \cdot 10^{-3}$	12.5
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de encina. 2 procesos		$1.13 \cdot 10^5$	89.5
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de encina. 2 procesos		$6.08 \cdot 10^{-3}$	18.9
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de alcornoque. 2 procesos		$2.42 \cdot 10^5$	92.6
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de alcornoque. 2 procesos		$9.46 \cdot 10^{-3}$	18.1
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de pino. 2 procesos		$1.45 \cdot 10^5$	90.1
Cordero y col. (1991)	TGA dinámico		Madera de pino. 2 procesos		$1.97 \cdot 10^{-3}$	7.9
Varhegyi y	TGA	200-	Celulosa	0.93	$3.98 \cdot 10^{17}$	234.0

col. (1989)		450				
Shafizadeh y col. (1979)	A vacío	300-400	Celulosa. 2 reacciones en paralelo ($k_1 + k_2$)	0.90-0.95	$1.01 \cdot 10^8$	125.4

Tabla 4. Valores de cinética identificados para diferentes biomásas (31).

4.2. Productos de reacción.

Los productos de los procesos de pirólisis son de tres tipos (32):

- Una corriente de gas, conteniendo fundamentalmente CO , CO_2 , H_2 y los compuestos más volátiles procedentes del cracking de las moléculas orgánicas junto con los existentes en los residuos. En principio, la composición de este gas recuerda algo al gas crudo procedente de los procesos de gasificación, pero debe tenerse en cuenta que la temperatura de la reacción de pirólisis es considerablemente inferior a la de gasificación, por lo que la generación de gases debería ser considerablemente menor con una mayor presencia de alquitranes.
- Una fracción líquida, aceites pirolíticos, constituida por alquitranes y compuestos orgánicos pesados separados inicialmente como vapores pero que condensan a temperatura ambiente, formando líquidos viscosos. La composición de este aceite tiene una relación muy directa con los tipos de residuos tratados.
- Una fracción sólida, carbón pirolítico, compuesto por todos aquellos materiales que no han sido transformados o que proceden de una condensación molecular. Esta fracción tiene un elevado contenido de carbón, junto con los componentes inertes de los residuos.

Como se ha señalado, la composición del gas depende de las condiciones de operación en las que se ha llevado a cabo la pirólisis. Cuando el proceso se realiza a temperaturas superiores a los 700 °C el gas obtenido tiene un poder calorífico entre 14,5 y 16,0 MJ/Nm^3 , mientras que para temperaturas de proceso inferiores el poder calorífico de este gas está entre los 14,0 y los 19,0 MJ/Nm^3 (32).

La fase líquida está compuesta por dos fases, una acuosa y una aceitosa que han de separarse. El poder calorífico de los aceites secos (sin agua), se encuentra entre los 22,2 y los 25,0 MJ/kg . En

la pirólisis de residuos urbanos o de la fracción resto la obtención de aceites pirolíticos como producto no es económicamente rentable en comparación con otras formas de valorización energética. Por este motivo, estas plantas no se orientan a la producción de esta fracción y los aceites que se producen en el proceso son quemados (32).

La fracción sólida presenta un elevado contenido en cenizas que limita sus posibilidades de uso como combustible, su poder calorífico está alrededor de los $19,0 \text{ MJ/kg}$ (32).

En la pirólisis, un incremento de la temperatura reduce la cantidad de sólidos, (y el carbono presente en los mismos), aumentando la cantidad de aceite y alquitranes producidos. A bajas temperaturas queda una parte importante de carbono gasificable en la fracción sólida, que prácticamente se anula a medida que se realiza un tratamiento a temperatura más elevada (32).

En teoría, mediante la pirólisis sería posible obtener productos líquidos con una amplia gama de aplicaciones y con pocos residuos de proceso, pero, en la práctica no hay experiencias de planta de pirólisis de residuos urbanos que produzcan líquidos como producto debido a la heterogeneidad de los residuos que no garantiza la obtención de los productos esperados ni en calidad ni en cantidad (32).

4.2.1. Sólidos.

El char (carbón vegetal) es la parte sólida de la reacción de pirólisis. Principalmente es carbono (alrededor de un 85%), pero también puede contener algo de oxígeno e hidrógeno. A diferencia de los combustibles fósiles, la biomasa contiene muy poca ceniza inorgánica (10). El poder calorífico inferior (PCI) del carbón de biomasa es aproximadamente 32 MJ/kg , que es sustancialmente mayor que el de la biomasa original o su producto líquido (28).

Las condiciones de pirólisis generalmente se optimizan para maximizar los productos líquidos y gaseosos; sin embargo, también se produce una fracción sólida denominada carbón pirolítico. Este carbón está compuesto principalmente por una matriz rica en carbono que contiene casi todos los compuestos inorgánicos presentes en los desechos crudos, y una cantidad significativa de subproductos condensados formados durante el proceso de pirólisis dispersos por toda la estructura porosa sólida. El valor calorífico del carbón obtenido de la co-pirólisis de residuos (mezcla de biodegradable y no biodegradable) fue de $33,6 \text{ MJ/kg}$, que es comparable con el carbón típico. Sin embargo, como se espera, algunos metales pesados y otros elementos peligrosos, como S, Cl y N, también pueden ser retenidos en los productos sólidos. Por lo tanto, es importante caracterizar completamente el carbón para evaluar su impacto en el medio

ambiente y en los humanos. En general, este producto puede quemarse para proporcionar energía para el proceso de pirólisis o para otros fines (10).

También se podría utilizar para obtener carbones activos mediante un proceso de activación, calentando en una atmósfera de dióxido de carbono alrededor de 800 °C. Si comparáramos las propiedades estructurales de algún carbón activo con el del char, nos daríamos cuenta de que los valores obtenidos son muy similares, y podría ser una alternativa bastante interesante para el char obtenido en la pirólisis (29).

Asimismo, una de las aplicaciones de gran valor añadido es la utilización del char en alimentación animal. Los carbones utilizados para este fin se producen comercialmente a partir de materiales con un alto porcentaje de carbono, principalmente residuos lignocelulósicos como madera, cáscara, y huesos de frutas. Este char se utiliza como adsorbente de toxinas en el aparato digestivo animal, ya que existen interacciones muy fuertes entre la superficie del carbono y la especie a retener. La capacidad de retención depende tanto de la superficie específica como del tamaño de los poros (29).

4.2.2. Gases.

Las sustancias gaseosas nocivas más destacables, generadas durante la combustión de la biomasa son: dióxido de carbono, monóxido de carbono, compuestos de azufre y óxidos de nitrógeno (30).

En la generación de biomasa en la naturaleza, el dióxido de carbono es tomado de la atmósfera, donde es devuelto tras la combustión de la biomasa. De esta manera, teóricamente, la combustión de la biomasa no supone un aumento en el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera, por lo que no contribuye al efecto invernadero. El problema es que el ritmo de combustión de la biomasa es muy superior al de producción (30).

Las emisiones de monóxido de carbono durante la combustión de la biomasa son considerables y dependen de la tecnología empleada. Para reducir dichas emisiones es necesario que el equipo de combustión funcione adecuadamente y se produzca una combustión completa. Otra fuente de CO_2 en la atmósfera se da en el proceso de fermentación metánica, tanto natural como provocada (30).

Los compuestos de azufre más frecuentes en la combustión son los óxidos de azufre, que se convierten en ácido sulfúrico, que dan lugar a la lluvia ácida. También se forman óxidos de azufre en la digestión anaerobia y en la pirólisis de la biomasa. En la primera

se genera, a veces, sulfuro de hidrógeno. En general, el uso de la biomasa no constituye un problema importante en cuanto a las emisiones de azufre, ya que las cantidades de azufre en origen son pequeñas (30).

Los óxidos de nitrógeno se forman por la oxidación del nitrógeno presente en el aire y de los compuestos nitrogenados que contiene la biomasa. Sin embargo, dado que la combustión de la biomasa se realiza a temperaturas inferiores en general a las de los combustibles fósiles, la formación de estos compuestos es menor. Para reducir estas emisiones de óxidos de nitrógeno es necesario controlar rigurosamente el proceso de combustión, tanto en el aspecto térmico como en el aporte de aire (30).

La temperatura de operación influirá en la liberación de gases durante el proceso pirolítico:

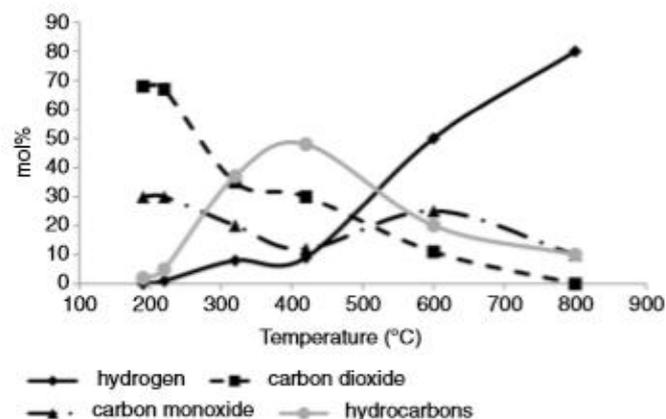


Figura 14. Emisión de gases en función del aumento de temperatura (10)(28).

4.2.3. Líquidos.

El bio-oil es cualquier combustible líquido derivado de un organismo vivo, tales como plantas y sus residuos o extractos animales. Es la fracción líquida del producto de pirólisis de biomasa. Por ejemplo, un pirolizador rápido produce aproximadamente un 75% de bio-oil, un 12% de carbón y un 13% de gas. El bio-oil es un líquido orgánico altamente oxigenado, de baja temperatura, de color marrón oscuro o negro, que contiene una gran cantidad de agua (25% aproximadamente). La composición del bio-oil depende de la biomasa utilizada y del proceso usado (28).

Al bio-oil se le asocian varios términos, tales como: alquitrán o alquitrán pirolítico, bio-aceite, biocrudo, madera líquida, humo líquido, aceite de biocombustible, destilados de madera, aceite de pirólisis, ácidos pirolíticos, ... En la tabla 5 se muestra que el agua, los fragmentos de lignina, los ácidos carboxílicos y los carbohidratos constituyen su composición principal (28).

Grupo Mayor	Componentes	Masa (%)
Agua		20-30
Fragmentos de lignina	Lignina pirolítica insoluble	15-30
Aldehídos	Formaldehído, acetaldehído, hidroxiacetaldehído, glioxal, metilglioxal	10-20
Ácidos carboxílicos	Fórmico, acético, propiónico, butírico, pentaico, hexanoico, glicólico	10-15
Carbohidratos	Cellobiosan, α -D-levoglucosan, oligosacáridos	5-10
Fenoles	Fenol, cresoles, guaiacols, syringols	2-5
Furfurales		1-4
Alcoholes	Metanol, etanol	2-5
Cetonas	Acetato(1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanona	1-5

Tabla 5. Composición del bio-oil (10)(28).

El bio-oil puede verse como una microemulsión de dos fases. En la fase continua se encuentran los productos de la holocelulosa; en la fase discontinua se encuentran las macromoléculas pirolíticas de lignina. La holocelulosa es el residuo fibroso que queda después de que los extractos, la lignina, y los elementos formadores de cenizas se eliminan de la biomasa (28).

El bio-oil es una sustancia de clase 3 que cae en bajo la designación de líquido inflamable en las regulaciones de la ONU para el transporte de mercancías peligrosas. Es un líquido, y su baja viscosidad se debe a su alto contenido en agua. Tiene un color acre, y un olor ahumado que puede irritar los ojos con la exposición a largo plazo. Es más pesado que el agua y que cualquier aceite derivado del petróleo (28).

4.3. Aspectos energéticos de la pirólisis.

El objetivo diferenciador de la pirólisis, frente a la gasificación, es la potencial producción de combustibles sólidos (y a veces líquidos), aptos para ser valorizados exteriormente, en instalaciones no dedicadas a tratamientos de residuos. En este caso, los gases producidos y los aceites suelen ser quemados dentro de las propias plantas para aportar la energía necesaria para el proceso de pirólisis. Esta combustión supone que a la planta le es de aplicación la normativa de emisiones industriales en lo relativo a instalaciones de incineración (32).

En muchos procesos de pirólisis se realiza la combustión de los gases y aceites obtenidos en las mismas instalaciones utilizando un ciclo de vapor para la obtención de energía eléctrica. En estos casos, la diferencia fundamental con otros procesos de combustión estriba en la optimización de cada una de las etapas y la posibilidad de realizar la combustión a las temperaturas más convenientes (32).

Otras veces se utiliza la pirólisis como etapa previa a un proceso de gasificación; en estos casos se produce posteriormente la combustión directa del gas crudo (32).

El combustible sólido se comercializa en denominaciones específicas para ser utilizado en ciertas aplicaciones industriales (plantas de cemento principalmente), tras ser sometidos a un proceso de lavado y recuperación de los materiales aprovechables, especialmente metálicos en el caso de los residuos sólidos urbanos (32).

En algunos procesos se propone la pirólisis de residuos muy específicos orientados a la producción de combustibles líquidos. Este es un caso muy particular que es aplicable a residuos plásticos muy seleccionados o a biomasa vegetal (32).

4.4. Aspectos ambientales de la pirólisis.

Legalmente, las instalaciones de pirólisis están sujetas a la normativa de emisiones industriales en lo relativo a instalaciones de incineración, con algunas particularidades (32).

Los suministradores de tecnologías aseguran la satisfacción de los límites de emisión de la normativa actual. Algunos aspectos característicos de pirólisis incluso se tienen en cuenta en el RD 815/2013. Estas condiciones particulares han de ser determinadas caso por caso y reflejadas en la autorización de la instalación (32).

En el caso de procesos que dan lugar a combustibles para su uso externo debe analizarse detalladamente la calidad del combustible producido y su clasificación como residuo o como producto, esta circunstancia condicionará, de forma determinante, las posibilidades de utilización real (32).

La utilización como combustible externo de los productos de pirólisis no forma parte del proceso de pirólisis como tal, por tanto, los tecnólogos se limitan a dar unas características genéricas del productos, y dejando la responsabilidad ambiental derivada de su uso al usuario final (32).

En general, es posible clasificar estos combustibles como subproductos, ya que la posible presencia de sustancias peligrosas en el subproducto no modificará su estado de subproducto, pero condicionará las posibilidades de utilización en otras instalaciones (32).

5 PIRÓLISIS SOLAR.

El calentamiento externo adicional para llevar a cabo el proceso de pirólisis se suministra generalmente por fuentes no sostenibles que hacen todo el proceso positivo de carbono. Para abordar esta cuestión, la pirólisis solar de biomasa está vista como una opción rentable. Muchos investigadores han ido informando sobre las ventajas de las tecnologías de concentración de energía solar para procesos de gasificación. Liejin et al. (33) describe una escala piloto de la gasificación de agua supercrítica usando un concentrador solar de energía. Propusieron un ciclo termodinámico con una gran eficiencia y cero emisiones. Jingwei et al. (34) describe la producción del uso de energía solar concentrada. La pirólisis solar de biomasa, como cualquier otro proceso de pirólisis típico, opera bajo condiciones inertes para evitar la oxidación; sin embargo, el calentamiento externo se realiza mediante energía solar concentrada. En general, el calor puede transferirse al reactor de pirólisis por irradiación directa, por un fluido de transferencia de calor (como la sal fundida), o por la pared. Aunque el trabajo experimental relacionado con la pirólisis solar de biomasa todavía es muy limitado, los investigadores están estudiando el impacto del flujo de calor, la velocidad de calentamiento y la temperatura para varias biomásas según lo revisado por Kuo et al. (35) (36).

5.1. Introducción

El análisis de varios aspectos científicos y de ingeniería que comprenden la introducción de energía solar en el proceso de pirólisis de biomasa, revelan la necesidad de desarrollar un reactor que sea a su vez receptor de energía solar capaz de operar continuamente solo con esta energía solar, sin el suplemento de recursos convencionales (combustibles fósiles, combustión parcial de la materia prima, ...). Este reactor debe cumplir con las limitaciones específicas asociadas con la radiación solar concentrada, con la intermitencia de la fuente, con el alto flujo de energía de entrada y con el área de irradiación limitada (37).

La transferencia de calor en los reactores de gasificación solar es diferente de la de los gasificadores convencionales, que son alimentados internamente con calor por combustión parcial de la alimentación de biomasa dentro del lecho de reacción. El gas caliente de la combustión se extiende homogéneo dentro del reactor, contribuyendo al

calentamiento rápido de las partículas sólidas y a la distribución uniforme de la temperatura a través del lecho, un factor importante para la conversión eficiente de la biomasa (37).

Los métodos para calentar reactivos sólidos en partículas a altas temperaturas en reactores solares se pueden dividir en dos categorías principales (37):

- La irradiación directa de los reactivos a través de una ventana transparente, por lo general hecha de cuarzo fundido, que permite al reactor operar a alta concentración de radiación solar y permite un calentamiento muy rápido de las partículas. La tecnología del reactor con ventana se considera ventajosa para aplicaciones químicas con productos limpios, no condensables y gaseosos. En el procesamiento de materiales carbonosos sólidos, mantener limpia la ventana del reactor es un desafío importante.
- El calentamiento indirecto a través de una pared opaca, implementando el concepto de reactor que funciona a su vez como receptor tubular. En este caso, la energía es primero absorbida por una pared no transparente y luego pasando a las partículas en su interior. La transmisión de calor al grueso de las partículas sólidas se ve afectada por muchos factores, como la conducción a través de las paredes, la densidad y el tamaño de las partículas, su capacidad para moverse a través del lecho, las propiedades físicas de los reactivos, ... Los reactores de lecho fluidizado tienen una mejor eficiencia de transferencia de calor que los diseños de lecho fijo o de movimiento lento. Otra posibilidad de mejorar la transferencia de calor entre la pared y los reactivos es utilizar fluidos de trabajo intermedio, como gases, metales líquidos, y sales fundidas.

Desde el punto de vista de la utilización de energía y la mejora de la transferencia de calor, las sales fundidas inorgánicas presentan una opción prometedora como medio para la pirólisis solar de biomasa, así como un medio de almacenamiento térmico. Recientemente se ha considerado el uso de sal fundida para la gasificación solar de carbón activo y carbón con CO_2 . Los experimentos de laboratorio con hornos eléctricos suelen mostrar una mejora considerable de las tasas de gasificación en presencia de sales de carbonato de sodio y potasio fundidas (37).

5.2. Modelos.

El modelo presentado por Asif et al. (36) diseña un novedoso sistema de reacción de pirólisis basado en un simulador solar a través de un proyector de cine modificado de 5 kW junto con componentes de soporte, modelado y probado para generar materiales de base biológica, incluidos combustibles y productos químicos en un reactor de vidrio de cuarzo. Desarrolló un sistema correspondiente para medir el perfil de radiación producido por el simulador solar. El simulador solar produjo una intensidad solar máxima de más de 700 soles en un área de 10 mm de diámetro. También se diseñó y construyó un sistema de condensación que puede separar los productos líquidos a cuatro temperaturas diferentes. Estudió además los efectos de las intensidades de luz solar en la composición del bio-oil. El esquema desarrollado en esta investigación abre una nueva vía para la producción de energía renovable con energía solar.

Se utilizó serrín de pino para la alimentación, con un tamaño de partícula de 0,5 mm. Las partes principales del equipo de pirólisis solar consisten en una lámpara de xenón, un sistema de calibración, y un reactor de vidrio de cuarzo. La lámpara de xenón era un proyector de cine, remodelado como un simulador solar, funcionando como fuente de energía para la conversión termoquímica en lugar de sol real. Las lámparas de arco de xenón demuestran similitud con la radiación solar real incidente en la superficie de la tierra (36).

Se construyó un sistema interno de medición de flujo de radiación (funcionando como calibrador de flujo de calor) como se ilustra en la figura 15, para analizar la intensidad espectral entre 200 nm y 300 nm en diferentes posiciones verticales y horizontales en un plano frente al simulador solar (36).

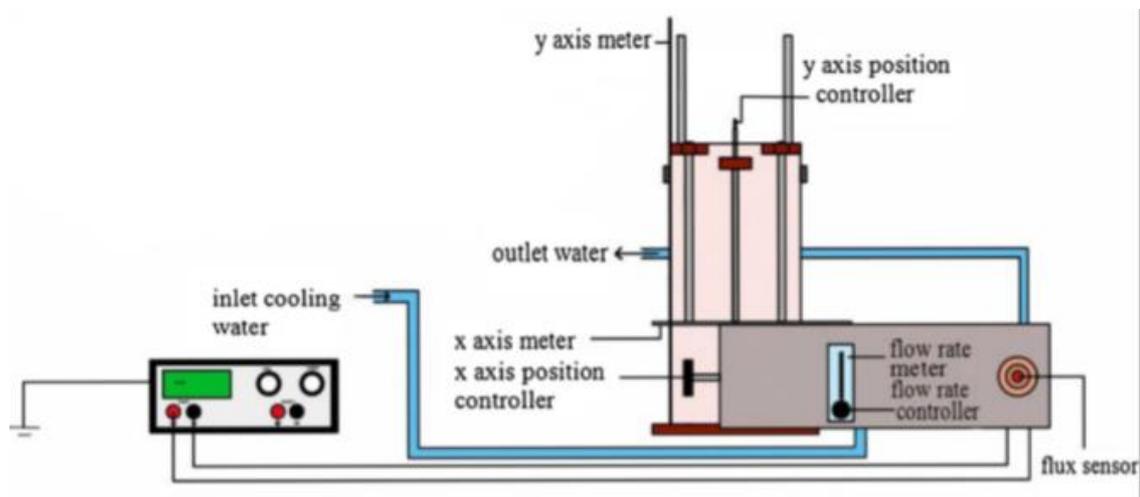


Figura 15. Sistema de calibración del flujo de calor (36).

Para enfocar la luz solar en una determinada posición se necesitan varios pasos para colocar correctamente el sistema de medición respecto al sensor Gardon Gauge. Suponiendo que este sensor es un cuerpo negro, la potencia absorbida por el sensor es:

$$Q_b = A \cdot \int_{300}^{200000} E_{b\lambda} \alpha_\lambda d\lambda$$

Siendo A el área del sensor, $E_{b\lambda}$ la irradiancia del cuerpo negro cuando λ es la longitud de onda, y α_λ la absorción espectral del recubrimiento cuando λ es la longitud de onda.

Para un espejo concentrador de reflectancia ρ_λ , la potencia real absorbida es:

$$Q_s = A \cdot \int_{300}^{2500} G_{b\lambda} \rho_\lambda \alpha_\lambda d\lambda$$

Donde $G_{b\lambda}$ es la irradiancia espectral solar, cuando λ es la longitud de onda (36).

Se diseñó un reactor cilíndrico de cuarzo de dos capas con un diámetro interno de 29 mm y un diámetro externo de 58 mm. Se creó un vacío entre las dos capas para mejorar la retención de calor, y se estrechó la capa interna para la colocación de Fritz (reactivo químico que funciona como estimulante en la reacción), que contiene el reactivo para la investigación termoquímica (36).

La biomasa se pesó y se colocó en el reactor sobre el Fritz. El reactor de vidrio de cuarzo se colocó en el foco del simulador solar y se barrió con un flujo de nitrógeno controlado por un controlador de masa como se muestra en la figura 16. La temperatura se midió por un termopar tipo K (36).

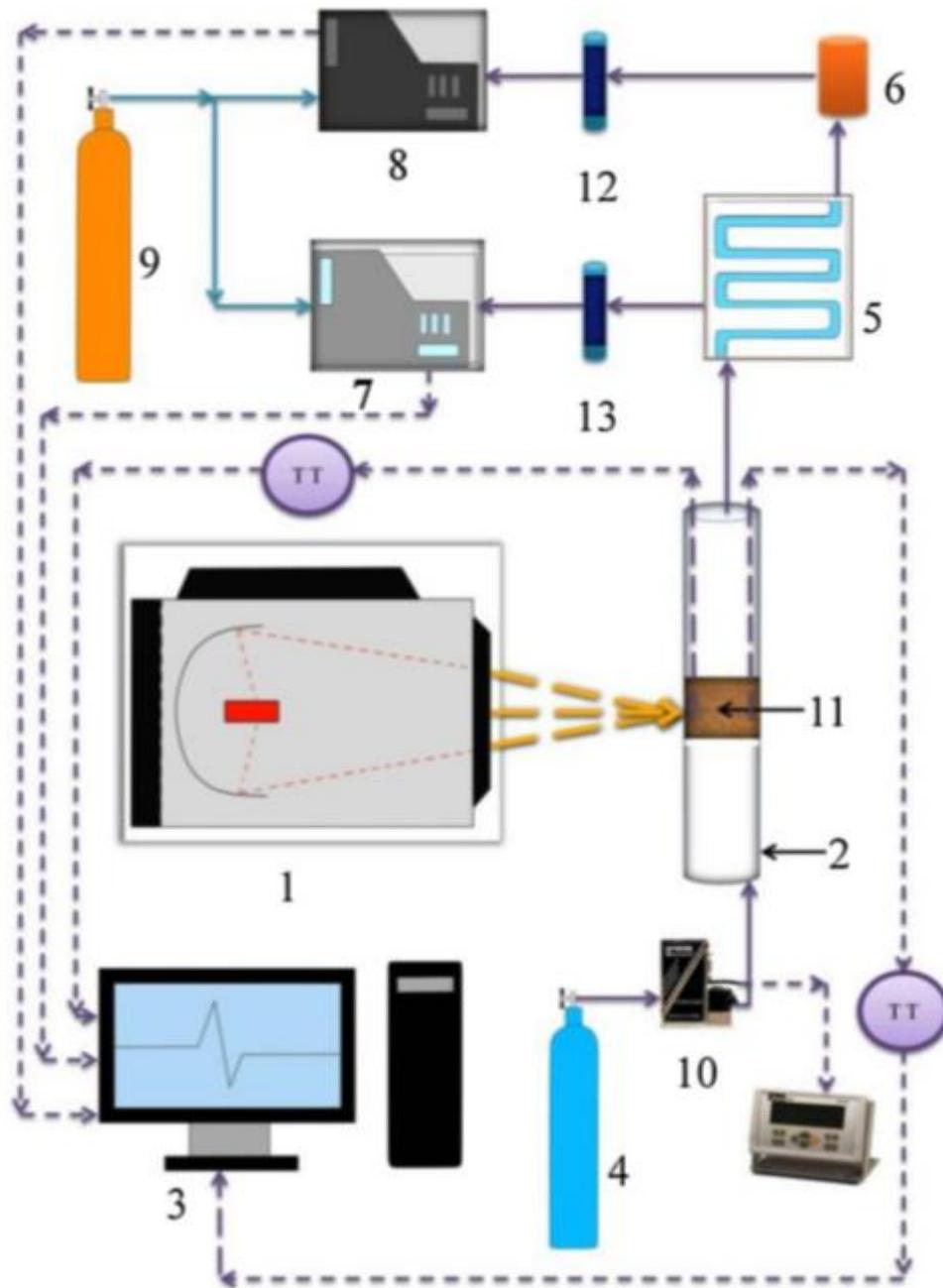


Figura 16. Configuración del sistema de pirólisis solar experimental (36).

1. Simulador solar.
2. Reactor de vidrio de cuarzo.
3. Ordenador.
4. Cilindro de nitrógeno.
5. Condensador.
6. Almacenamiento líquido.
7. Micro GC.

8. GC-ms.
9. Cilindro de Helio.
10. Controlador de flujo másico.
11. Biomasa (y Fritz).
12. Absorbedor de humedad.
13. Absorbedor de humedad.

En el modelo de Roman et al. (37) se describe un nuevo proceso solar y un reactor para la conversión termoquímica de biomasa en gas de síntesis. El concepto se basa en la dispersión de partículas de biomasa en un medio de sal inorgánica fundida y, simultáneamente, en la absorción, almacenamiento y transferencia de energía solar necesaria para realizar reacciones de pirólisis en la temperatura más alta de la fase líquida. Se instaló un reactor a escala de laboratorio lleno de carbonatos de potasio y sodio para estudiar la cinética de la pirólisis rápida y las características de la transferencia de calor transitoria para partículas celulósicas introducidas en el medio salado fundido. Las evaluaciones realizadas para un reactor solar a escala comercial demuestran que la pirólisis de partículas de biomasa dispersas en una fase de sal fundida podría ser una opción factible para la producción continua, trabajando veinticuatro horas en la producción de gas de síntesis usando solo energía solar.

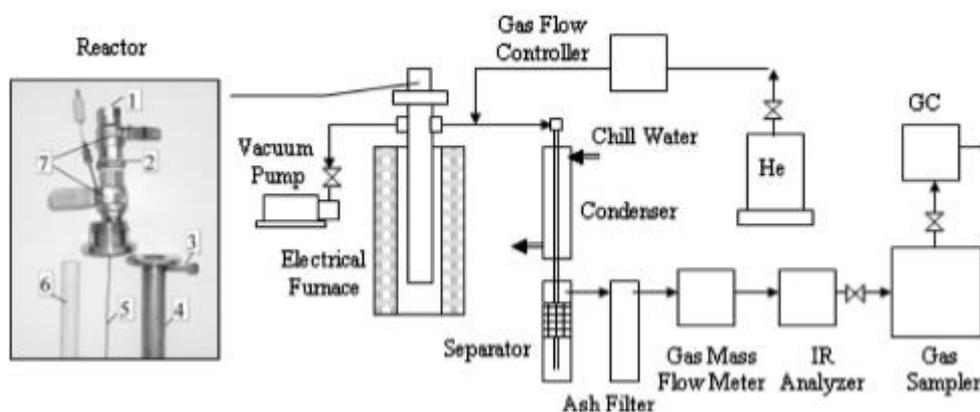


Figura 17. Esquema experimental que muestra los componentes del reactor: (1) alimentador, (2) espacio hermético a los gases, (3) salida de gas, (4) tubo del reactor, (5) termopar, (6) tubo de cerámica y (7) válvula de bola (37).

En la figura 17 se muestra el sistema experimental de laboratorio que incluía un reactor de sal fundida de múltiples partículas. Este reactor permitió realizar mediciones cinéticas dependientes del tiempo en cada serie experimental, exponiendo un número de partículas al medio de reacción, una por una. La estructura del reactor estaba compuesta por un tubo

de cerámica vertical, hecho de alúmina densa, con un diámetro interno de 20 *mm* y una altura de 480 *mm*, cerrado en el extremo inferior para retener la sal fundida. El tubo de cerámica se colocó dentro de un tubo de acero inoxidable, cerrado también en el extremo inferior. La parte superior del tubo extremo estaba equipada con una brida para sellar la interfaz con el alimentador de partículas (37).

El alimentador estaba compuesto por dos válvulas de bola conectadas en serie. Una pequeña distancia entre las válvulas creó un espacio hermético a los gases cuando ambas se cerraron. Este espacio podría contener de una a tres tabletas de celulosa. Durante el calentamiento del reactor, ambas válvulas se cerraron. Para introducir una tabla de biomasa en el reactor se abrió la válvula superior, se colocó la tableta dentro, y se cerró la válvula. Luego se abrió la segunda válvula, liberando la tableta en la piscina de sal fundida dentro del reactor. Al mantener el intervalo de tiempo que se requería, se podría alimentar con varias tabletas al reactor, sin exposición a la atmósfera. Se insertó un termopar de tipo K a través del alimentador en el tubo cerámico para medir la temperatura de la sal fundida (37).

Sánchez et al. (38) buscan producir biocombustibles a través de la pirólisis usando energía solar. Describen un modelo para definir los parámetros ideales y evaluar el rendimiento anual de un sistema de pirólisis solar. El modelo se demuestra al considerar un sistema de reflector lineal de Fresnel (LFR) que opera en Sevilla, España. El modelo desarrollado en este estudio se puede aplicar para evaluar una gama de tecnologías solares térmica en otras localidades para producir carbón, gas y aceites a través de pirólisis.

Muchos autores consideran el uso de un concentrador de energía solar (CSP) para proporcionar calor indirectamente para los procesos de gasificación. Los problemas del uso de un sistema CSP para proporcionar la entrada de calor al reactor de pirólisis surge debido a la naturaleza variable de la energía solar y la necesidad de seguimiento solar. Una tecnología CSP alternativa es el reflector de Fresnel lineal (LFR), que es una tecnología relativamente simple y económica. La torre del receptor se fija eliminando la necesidad de mangueras flexibles y un tubo de evacuado frágil, y aísla una sola tubería o varios tubos. La biomasa podría, por tanto, ser alimentada a esa tubería, calentada, y transformada en productos de carbón, gas y aceite de pirólisis (figura 16). A diferencia de los costosos espejos de forma parabólica, el LFR también utiliza segmentos de elementos de espejo plano de bajo costo que se pueden girar para controlar la temperatura del receptor. Sin embargo, los elementos de espejo individuales de un LFR normalmente son

impulsados por motores independientes, lo que puede aumentar la complejidad. Otra desventaja del sistema LFR es que captura menos energía que otros colectores solares debido a una menor eficiencia óptica. Al igual que con todos los sistemas CSP, es necesario realizar investigaciones para proporcionar métodos para dimensionarlos para aplicaciones específicas y evaluar el rendimiento diario y anual (38).

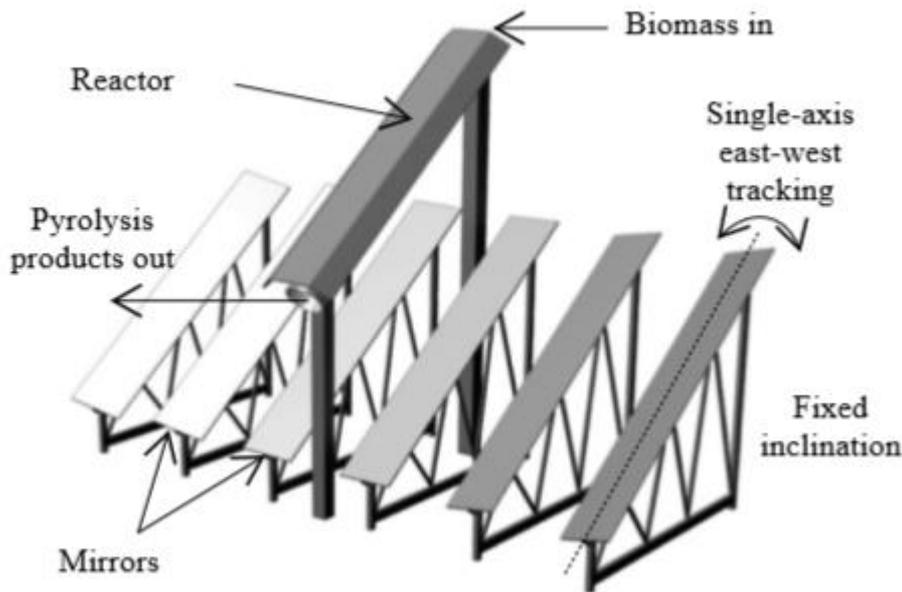


Figura 18. Captador lineal de Fresnel con una alineación polar y un seguimiento de eje único este-oeste (38).

Este estudio tiene como objetivo esbozar un modelo teórico para dimensionar y evaluar el rendimiento de los sistemas de pirólisis solar mediante la integración de la cinética de pirólisis, las relaciones de geometría de la zona solar, y los cálculos del rendimiento solar térmico. Con este modelo, se investigará la tecnología LFR y el impacto de los niveles variables de irradiancia solar en la producción de biochar y otros resultados del sistema. Esto permitirá que los cambios diarios y estacionales de un sistema de pirólisis solar se modelen para ubicaciones específicas (38).

El modelo de este estudio es un modelo genérico que podría ser adoptado para cualquier colector solar y se divide en tres partes (38):

- El proceso de pirólisis para determinar el rendimiento de carbón, gas y alquitrán.

Suponiendo que la pirólisis de biomasa sigue una cinética de reacción de primer orden, el flujo de masa del biochar obtenido, \dot{m}_C , puede estimarse integrando la siguiente ecuación

$$\frac{\partial \dot{m}_c}{\partial t} = \sum_j k_{Cj} X_{Cj} \dot{m}_j$$

El índice j presenta la celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa, y k_{Cj} es el coeficiente de velocidad de reacción del carbón para cada componente de biomasa. X_{Cj} representa las proporciones de masa de gas carbón que se producen durante la reacción de carbón, y \dot{m}_j es el flujo de masa de cada componente en un momento particular

$$\dot{m}_j = \dot{m}_{j0} e^{-(k_{Cj} + k_{tj})t_{op}}$$

Los coeficientes de velocidad de reacción del carbón y del alquitrán pueden calcularse a partir de la ecuación de Arrhenius

$$k_{Cj} = A e^{\frac{E_{a,Cj}}{RT_{op}}}$$

$$k_{tj} = A e^{\frac{E_{a,tj}}{RT_{op}}}$$

Donde A es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación en la reacción, y R la constante universal de los gases.

A medida que el proceso de pirólisis se lleva a cabo, la masa de cada componente de la biomasa disminuye y la masa de carbón formada aumenta. El flujo de masa de cada componente introducido en el reactor, \dot{m}_{j0} , depende de las características de la materia prima y de la tasa de alimentación de la biomasa, \dot{V} ; expresada como

$$\dot{m}_{j0} = (1 - \varepsilon_p) \rho_S Y_j \dot{V}$$

Los parámetros dependientes de la materia prima de biomasa son la fracción vacía de biomasa, ε_p , densidad, ρ_S , y la fracción de masa de la celulosa, hemicelulosa y lignina, Y_j .

La fracción del rendimiento de carbón, Y_c , ahora se puede calcular como

$$Y_c = \frac{\dot{m}_c}{\sum_j \dot{m}_{j0}}$$

Al integrar la primera ecuación, el flujo másico de carbón, \dot{m}_c , y gas, \dot{m}_g , producido, puede obtenerse en función del tiempo de residencia, t_{op} , y k_{Cj} y k_{tj} , que dependen de la temperatura del reactor T_{op}

$$\dot{m}_c = \sum_j \left[\frac{k_{Cj} X_{Cj} \dot{m}_{j0}}{k_{Cj} + k_{tj}} - \frac{k_{Cj} X_{Cj} \dot{m}_{j0}}{k_{Cj} + k_{tj}} \cdot e^{-(k_{Cj} + k_{tj})t_{op}} \right]$$

$$\dot{m}_g = \sum_j \left[\frac{k_{Cj}(1 - X_{Cj})\dot{m}_{j0}}{k_{Cj} + k_{tj}} - \frac{k_{Cj}(1 - X_{Cj})\dot{m}_{j0}}{k_{Cj} + k_{tj}} \cdot e^{-(k_{Cj}+k_{tj})t_{op}} \right]$$

De forma similar se puede calcular el flujo de alquitrán producido \dot{m}_t

$$\dot{m}_t = \sum_j \left[\frac{k_{tj}\dot{m}_{j0}}{k_{Cj} + k_{tj}} - \frac{k_{tj}\dot{m}_{j0}}{k_{Cj} + k_{tj}} \cdot e^{-(k_{Cj}+k_{tj})t_{op}} \right]$$

Al variar T_{op} , la masa de los productos de pirólisis se puede determinar para diferentes tiempos de residencia. Para cada valor de T_{op} , se puede determinar un tiempo de residencia adecuado en función de los rendimientos decrecientes: es decir, un punto en el que las ganancias adicionales del producto de pirólisis no valen un aumento adicional en el tiempo de residencia. Un valor de T_{op} que proporcione el flujo másico más alto de un componente de pirólisis particular al valor t_{op} más bajo para minimizar la longitud del reactor. Habiendo determinado un tiempo de residencia ideal y la temperatura del reactor, la longitud del reactor para procesar partículas de biomasa a la temperatura de funcionamiento ideal, L_{op} , se puede especificar para un diámetro particular del reactor, D_r

$$L_{op} = \frac{4\dot{V}t_{op}}{\pi D_r^2}$$

- Transferencia de calor de partículas de biomasa.

Se utiliza un enfoque de sistema agrupado para describir el proceso de calentamiento que eleva las partículas de biomasa en el reactor desde una temperatura inicial hasta una temperatura de funcionamiento ideal.

El enfoque se caracteriza por el número de Biot, B_i , que depende del tipo de materia prima y el diámetro de las partículas, y el método se considera válido para números de Biot menores que 0.1

$$B_i = \frac{h_{rad}V_S}{k_b A_S}$$

V_S , es el volumen de cada partícula de biomasa, A_S es el área de cada partícula y k_b es la conductividad térmica de la biomasa elegida como materia prima.

El coeficiente de transferencia de calor por radiación entre la pared del reactor y las partículas de biomasa, h_{rad} , se pueden calcular como

$$h_{rad} = \frac{\sigma(T_i^2 + T_r^2)(T_i + T_r)}{\frac{1}{\varepsilon_r} - 1 + \frac{1}{F_{rp}}}$$

Donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann, T_r es la temperatura de la pared del reactor, ε_r es la emisividad de la pared interna del reactor, y F_{rp} es el factor de

forma entre la pared del reactor y las partículas de biomasa. El tiempo requerido para que las partículas alcancen una temperatura de operación ideal, t_{heat} , se puede determinar como

$$t_{trans} = \frac{\ln\left(\frac{T_{op} - T_r}{T_i - T_r}\right)}{-b}$$

El parámetro b es una constante de tiempo que se calcula como

$$b = \frac{h_{rad}A_S}{\rho_S V_S C_p}$$

Donde C_p es el calor específico de la biomasa.

La longitud del reactor, L_{heat} , ahora si la podemos calcular

$$L_{heat} = \frac{4\dot{V}t_{heat}}{\pi D_r^2}$$

La longitud total del reactor, $L_{reactor}$, y el tiempo total de residencia, t_{perm} , se calculan respectivamente como $L_{heat} + L_{op}$ y $t_{heat} + t_{op}$.

- Ganancia de calor de reactor y pérdidas de calor.

El calor ganado por las partículas de biomasa, Q_u , en un reactor está expresado por la siguiente fórmula

$$Q_u = h_{rad} \pi D_r L_{reactor} (T_r - T_i)$$

Esto supone que el reactor tiene una temperatura uniforme, que, para los sistemas solares, solo es válido para caudales bajos y longitudes cortas del reactor. Si la diferencia de temperatura entre la pared del reactor y las partículas de biomasa es pequeña, la ganancia de calor será comparable a

$$Q_u = \sum_j \dot{m}_{j0} C_p (T_{op} - T_i)$$

La ganancia de calor requerida puede estar relacionada con la entalpía de pirólisis, h_p , que define la energía requerida para elevar la materia prima de la temperatura ambiente a la temperatura de reacción, y convertir la materia prima en productos de pirólisis.

$$Q_u = \frac{h_p \rho_S (1 - \varepsilon_p) \frac{1}{4} \pi D_r^2 L_{reactor}}{t_{perm}}$$

La entalpía para la pirólisis depende de la temperatura del reactor debido a los cambios en la química de la reacción de pirólisis, y los valores establecidos en la literatura se han calculado utilizando diferentes métodos, materias primas,

temperaturas del reactor, y suposiciones con respecto a las pérdidas de calor. Por lo tanto, es difícil usar entalpías sensibles y de reacción para determinar una temperatura de funcionamiento óptima.

Suponiendo que la pared del reactor tiene una temperatura uniforme, la pérdida de calor, Q_{loss} , se puede calcular a partir de la temperatura ambiente, T_a , la geometría del receptor solar y un coeficiente de pérdida de calor, U_L .

$$Q_{loss} = U_L \pi D_r L_{reactor} (T_r - T_a)$$

El coeficiente de pérdida de calor a menudo se expresa como un polinomio en función de T_r .

$$U_L = a_2 T_r^2 - a_1 T_r + a_0$$

Donde se usa un gas inerte como nitrógeno para purgar el oxígeno del sistema, las ecuaciones de transferencia de calor pueden modificarse para incluir el calentamiento del gas y el calor perdido a medida que el gas sale del sistema.

La energía entregada a la superficie absorbente de un receptor solar, Q_{in} , viene dada por,

$$Q_{in} = DNI \cdot A_C \cdot \eta_{(0=\theta)} \cdot IAM_{(\theta_t, \theta_l)} \cdot \eta_{end-loss}$$

Donde DNI es la irradiancia normal directa, A_C es el área efectiva de apertura de concentración del colector, y $\eta_{(0=\theta)}$ es la eficiencia óptica de un colector cuando los rayos que se aproximan están en un ángulo de incidencia normal, θ , al área de apertura. La eficiencia óptica incluye propiedades tales como la transmitancia, reflectancia, absorptividad y un factor de intercepción. Estos parámetros dependen de la posición relativa del sol con respecto a un sistema solar, por lo que se incluye un modificador del ángulo de incidencia (IAM) para modelar los cambios diarios y anuales en la eficiencia óptica. El IAM depende del tipo de colector solar y la orientación de seguimiento que se utiliza, y puede estimarse a partir de un producto de las pérdidas que se producen debido a los rayos fuera del eje en los planos transversales, θ_l , y longitudinales, θ_t . Para una alineación norte-sur:

$$\theta_t = 90 - \tan^{-1} \left(\frac{\tan \alpha_s}{\cos(90 - \gamma_s)} \right)$$

$$\theta_l = 90 - \theta_p - \tan^{-1} \left(\frac{\tan \alpha_s}{\cos \gamma_s} \right)$$

Donde γ_s es el ángulo acimutal desde el sur, α_s es el ángulo de altitud solar, y θ_p es el ángulo de inclinación del colector desde la horizontal (por ejemplo, cuando se usa un eje polar).

Como el colector tendrá una longitud corta, se deben considerar pérdidas finales adicionales, $\eta_{end-loss}$, que se puede calcular a partir de la altura del reactor a partir de los elementos de concentración h_r ,

$$\eta_{end-loss} = 1 - \frac{h_r \tan \theta_l}{L_{reactor}}$$

La eficiencia óptica total, η_{total} , en cualquier momento dado se encuentra en,

$$\eta_{total} = \eta_{(0=\theta)} \cdot IAM_{(\theta_t, \theta_l)} \cdot \eta_{end-loss}$$

El área de apertura de concentración efectiva requerida para calentar el reactor a una temperatura de funcionamiento ideal específica ahora se puede determinar para el mediodía solar en un día típico del año. Esto se logra suponiendo que la energía entregada al reactor solar, Q_{in} , es igual a la suma del calor ganado por las partículas de biomasa, Q_u , y el calor perdido por el reactor, Q_{loss} . Con el tamaño del sistema de pirólisis solar, el rendimiento puede investigarse resolviendo simultáneamente T_r , para determinar las temperaturas diarias variables del reactor durante un año típicamente meteorológico.

5.3. Conclusiones.

La pirólisis solar es un tema gran interés actual. Su estudio es necesario por muchos motivos. El principal es la sustitución de combustibles fósiles por biomasa obtenida a través de pirólisis que utilice la energía solar para el proceso. Esto supondrá una reducción de emisiones, la reutilización de residuos vegetales y animales, dar un uso a los residuos sólidos urbanos, ...

Los procesos térmicos con complejos mecanismos y naturaleza (como la pirólisis) proporcionan un campo de investigación bastante amplio. Para estudiar el carácter termodinámico de la pirólisis, los equilibrios térmicos simples pueden no reflejar adecuadamente la naturaleza del proceso, que involucra fenómenos como la difusión y las reacciones simultáneas y secundarias, por lo que el desarrollo adicional de métodos para evaluar la cinética de pirólisis se presupones crucial. También tiene mucha relevancia la investigación sobre la pérdida de masa de la biomasa, para así poder predecir su comportamiento bajo ciertas condiciones. Esto último permitirá el desarrollo de reactores a mayor escala.

En el proceso se forma bio-oil que se pueden utilizar como combustibles o como productos químicos útiles. Además, la luz solar puede mejorar la producción de compuestos fenólicos.

Una de las características principales de muchos estudios es que en el simulador que funcione con energía solar en el proceso de pirólisis es eficiente reemplazar la calefacción eléctrica o con combustible fósil por esta energía solar para producir materiales de valor añadido de recursos biológicos.

Es posible que un prototipo comercial de un reactor de pirólisis solar esté cerca. El uso de sal fundida calentada por energía solar es una opción factible y prometedora que nos acerca al logro de alcanzar una producción limpia utilizando únicamente energía solar.

La energía solar marca la diferencia como fuente alternativa, sostenible y renovable, pero tiene ciertas carencias, ya que es dependiente de la climatología de la zona. En Sevilla, por ejemplo, encontraríamos los picos de rendimiento entre marzo y agosto, ya que las pérdidas por ángulos de incidencias y las pérdidas finales son más bajas cuando el Sol está cerca de los equinoccios, entre las 10:00 y las 13:00 horas.

6 MODELOS PROCESOS PIROLÍTICOS.

Vamos a presentar un modelo realizado con el programa Aspen Plus, en el que se desarrolla un proceso de pirólisis para que distintas biomásas tengan aplicaciones sobre un motor térmico. Las alimentaciones elegidas para este proceso hacen referencia a tres tipos de residuos orgánicos: lodos de depuradora urbana y dos residuos de biomasa. Los lodos de depuradoras urbanas son secados térmicamente en una planta de la Comunidad de Madrid (39), y los dos residuos de biomasa utilizados son raquis de banano y tallos de rosas, cuyos parámetros se determinaron en la Universidad Central del Ecuador en Quito, Ecuador (40).

Para todo modelo en Aspen Plus, se seguirán los siguientes pasos para poder desarrollarlo (41):

- Fijar la clase de corriente y seleccionar el método de propiedades físicas.
- Especificar los componentes del sistema (de la base de datos).
- Construir el diagrama de flujo del proceso (bloques de operación de la unidad y conexión entre flujos de materia y energía).
- Especificar las corrientes de alimentación (temperatura, presión, composición y caudal).
- Definir los bloques de cada unidad de operación (temperatura, presión, reacciones químicas, etc.)

6.1. Aspen modelo.

Según sus creadores, Aspen Plus fomenta el desempeño de procesos químicos usando el mejor software de simulación en su clase para las industrias de químicos a granel, productos químicos de especialidad y farmacéutica. Esta poderosa tecnología de modelador permite la optimización de la cantidad de material procesado, la calidad del producto y en uso de energía en operaciones por lote, continuas y combinadas (por lote y continuas). Las características innovadoras y la interfaz de usuario intuitiva le permita gestionar todos los tipos de procesos químicos dentro de un solo ambiente con la opción de usar modelos (42).

Aspen Plus utiliza bloques convencionales predefinidos para resolver las operaciones unitarias de un proceso (reactores, intercambiadores de calor, separadores, bombas, ...). El usuario coloca estos bloques en un diagrama de flujo, especificando las corrientes de masa y energía. Para los cálculos de simulación, el programa utiliza una extensa base de datos de propiedades físicas y químicas. Para poder desarrollar habilidades más sofisticada, el

programa permite la inserción de subrutinas en código Fortran (43). Esta flexibilidad proporciona a Aspen Plus un ágil manejo de procesos complejos, tales como la gasificación (44).

Existen varios modelos recogidos en la literatura que utilizan el software Aspen Plus para simular las distintas tecnologías de gasificación de biomasa en lecho fluidizado e investigar el efecto de las diferentes variables de funcionamiento de la eficiencia en el proceso (39).

Mehrdokht et al. (45) desarrolla un modelo de proceso integral para la gasificación de biomasa en un gasificador de lecho fluidizado atmosférico utilizando el simulador Aspen Plus. Cuatro modelos de reactores de Aspen Plus y subrutinas externas Fortran para hidrodinámica y cinética anidadas en Aspen Plus simulan el proceso de gasificación, haciéndonos ver que la temperatura aumenta la producción de hidrógeno y mejora la eficiencia de conversión de carbono, la relación de equivalencia influye en la producción de dióxido de carbono y en la eficiencia de conversión de carbono, la relación de vapor/biomasa aumenta la producción de hidrógeno y monóxido de carbono a la par que disminuye la eficiencia de conversión de dióxido de carbono y carbono, y el tamaño promedio de partícula en un rango de $0,25 - 0,75 \text{ mm}$ no parece contribuir significativamente a la composición de los gases del producto.

Rupesh et al. (46) modelaron y simularon la captación de dióxido de carbono en la gasificación de polvo de sierra con vapor de aire utilizando el simulador de procesos Aspen Plus. El modelo de estado cuasi-estacionario propuesto incorpora pirólisis. Estudia los efectos de la adición de CaO en la gasificación aire-vapor a través de parámetros claves tales como la temperatura de gasificación, la relación de equivalencia, la relación de vapor a biomasa y la eficiencia de la gasificación.

Doherty et al. (43) diseñaron un modelo de simulación de equilibrio con Aspen Plus para el funcionamiento de un gasificador de biomasa en lecho fluidizado circulante que sirvió para predecir la composición del gas de síntesis, el valor energético y la eficiencia de conversión. El modelo, basado en la minimización de la energía libre de Gibbs, evaluó la influencia de diferentes variables (temperatura de gasificación, relación equivalente y precalentamiento del aire) en la composición del gas generado.

6.1.1. Caracterización de biomasas.

En este modelo utilizaremos los datos recogidos por Laura Rey García sobre lodos de depuradoras urbanas secados térmicamente en una planta de la Comunidad de Madrid (39), y los datos obtenidos por Diana Carolina Regalado Castro y Katty Michelle Marín Vega de raquis de banano y tallos de rosa examinados en la Universidad Central del Ecuador (40). Estos son los datos necesarios para las biomasas que utilizaremos en Aspen, y utilizaremos el trabajo de Laura Rey como guía para caracterizar las 3 biomasas.

Las tablas siguientes recogen los datos necesarios a introducir en el programa:

Parámetro	Valor lodo	Valor banano	Valor rosa
Análisis proxanal			
Moisture (%)	10	10,99	7,51
FC (%)	10	6,4	11,82
VM (%)	47,8	64,89	79,63
ASH (%)	42,2	17,72	1,04
Análisis ultanal			
ASH (%)	42,2	17,72	1,04
CARBON (%)	28,9	30,40	44,24
HYDROGEN (%)	4,8	4,12	6,26
NITROGEN (%)	4,5	0,76	1,78
CHLORINE (%)	0	0	0
SULFUR (%)	0,9	0,31	0,37
OXYGEN (%)	18,7	46,69	46,31

Tabla 6. Caracterización de lodos, raquis de banano y tallos de rosa (40)(39).

En base húmeda, los datos quedan según la tabla 7:

Biomasa	Lodos	Banano	Rosa
%C	26,01	32,89	41,34
%H	4,32	4,46	5,85
%S	0,81	0,33	0,34
%N	4,05	0,82	1,66
%O	16,83	50,51	43,29
%H ₂ O	10	10,99	7,51

Tabla 7. Composición másica de lodos, raquis de banano y tallos de rosa en base húmeda (39,40).

A partir de los valores recogidos en la tabla 7, podemos determinar el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior (PCI) de las biomásas a estudiar.

$$PCS (kJ/kg) = 337,3 \cdot C + 1418,9 \cdot (H - O/8) + 93,1 \cdot S + 23,3 \cdot N$$

$$PCI (kJ/kg) = PCS - 25 \cdot [9 \cdot (H - O/8) + W]$$

Donde C, H, S, N y O son los porcentajes en peso en base seca de carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno.

Biomasa	Lodos	Banano	Rosa
PCS (MJ/kg)	12,09	12,47	17,04
PCI (MJ/kg)	11,34	10,87	16,93

Tabla 8. Poder calorífico superior e inferior de lodos, raquis de banano y tallos de rosa (39,40).

6.1.2. Hipótesis.

Los supuestos generales sobre los que se asienta el modelo siguen las hipótesis presentes en los modelos de la literatura anterior, y son:

- Operación en condiciones de estado estacionario (36,41,44,45).
- Reactor isoterma, es decir, temperatura uniforme en el lecho (41,45,47).
- Mezcla perfecta en el gasificador (41).
- Modelo adimensional de equilibrio (49).
- Gases ideales (49).
- Operación a presión atmosférica (45,49).
- No se tienen en cuenta las caídas de presión en los equipos (49).
- Secado y pirólisis instantáneas (41,45,50).
- El residuo no gasificado (char) está formado por carbono y cenizas (45,48).
- Todo el contenido de azufre se convierte en H_2S (41,47,51).
- Todo el contenido de nitrógeno se convierte en NH_3 (41,47,51).
- No hay pérdidas de calor en el reactor, el cual está perfectamente aislado (48,49).
- El nitrógeno procedente del aire es inerte durante todo el proceso.
- El alquitrán no se modela (41,47).
- El único hidrocarburo considerado en el gas de síntesis es el metano (41,45).

Aunque el número de trabajos es limitado, algunos investigadores (41,45,47,48,52,53) han desarrollado modelos de simulación para el proceso de gasificación de distintos tipos de biomasa en reactores de lecho fluidizado, asumiendo la operación en estado estacionario. En este tipo de gasificadores se dan condiciones uniformes a lo largo del reactor (hipótesis de modelo adimensional), fácil control de temperatura (supuesto de reactor isoterma) y buen contacto gas/sólido (hipótesis de mezcla perfecta entre el combustible y el agente gasificante), lo que permite una eficaz transferencia de calor (54).

Se ha empleado un enfoque global de equilibrio para dejar de lado la complejidad de la hidrodinámica del gasificador (52). Asimismo, se asume la especificación de una aproximación de temperaturas para un número limitado de reacciones químicas con el fin de estimar la composición y el poder calorífico del gas de salida. Este método de equilibrio restringido permite validar el modelo con datos reales y examinar la influencia de los principales parámetros de funcionamiento sobre la eficiencia del

proceso de gasificación (41).

El metano es el único hidrocarburo que se ha tenido en cuenta en el planteamiento para la aplicación integrada en el motor térmico. De esta manera, los alquitranes y otros productos pesados formados durante la desvolatilización y gasificación de las biomásas no se han considerado con el fin de simplificar el modelo (47,52).

Por último, se ha asumido que todo el nitrógeno del lodo se convierte en amoníaco, sin que se produzcan óxidos de nitrógeno durante el proceso. Esto se explica por las condiciones de atmósfera reductora de la gasificación. Por esta misma razón, se considera que todo el azufre se transforma en ácido sulfhídrico. Esta simplificación no produce una inexactitud significativa, debido al bajo contenido de azufre en las biomásas, aunque debe ser revisado en futuros estudios y limita el campo de aplicación (51).

6.1.3. Datos de partida.

El modelo se ha elaborado bajo unas condiciones de funcionamiento en las que se emplea únicamente aire como agente gasificante. Las variables principales utilizadas son la temperatura a la que trabaja el reactor en la parte de gasificación, y el ratio equivalente, que es la relación entre la cantidad de aire introducida en el gasificador y la cantidad estequiométrica de aire requerida para la combustión completa de la biomasa con la que se alimenta nuestro proceso. Estas variables quedan fijadas en los siguientes valores:

Temperatura final del reactor: $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$

Ratio equivalente: $ER = 0,3$

El gasificador trabaja a presión atmosférica e inicialmente se encuentra a temperatura ambiente.

Para el diseño se mantiene un caudal de entrada de aire en las tres biomásas $Q_{\text{aire}} = 3,39 \text{ l/min}$.

El aire entrante se ha precalentado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. La composición (en volumen) del aire se ha simplificado a 0,79 el N_2 y a 0,21 el O_2 en tanto por uno.

Se ha utilizado un flujo de entrada de biomasa distinto para cada una de ellas, atendiendo a las condiciones necesarias para que se produzcan las reacciones. Caudal de entrada de lodos: $Q_{\text{lodos}} = 1,44 \text{ g/min}$. Caudal de entrada de raquis de banano: $Q_{\text{banano}} = 2 \text{ g/min}$. Caudal de entrada de tallos de rosa: $Q_{\text{rosa}} = 1,44 \text{ g/min}$.

El carbono fijo no se degrada ni reacciona durante la gasificación. En lodos corresponde aproximadamente a un 10% en masa del carbono total, en raquis de banano es cercano al 6,4% en masa del carbono total, y en tallos de rosas está alrededor del 11,82% en masa del carbono total.

El poder calorífico inferior también debe ser introducido como datos iniciales en el modelo.

$$PCI_{lodos} = 11,34 \text{ MJ/kg}. PCI_{banano} = 10,87 \text{ MJ/kg}$$

$$PCI_{rosas} = 16,93 \text{ MJ/kg}.$$

6.1.4. Descripción del modelo.

El trabajo en Aspen Plus se hace de forma modular, creando unos diagramas de flujo de una forma modular-secuencial con unos bloques estándar que representan las principales unidades de operación del proceso. Los bloques se unen mediante corrientes de masa y de energía, siempre que estas presenten unas especificaciones acordes con el programa, para que este pueda resolver el sistema propuesto gracias a la enorme base de datos para el cálculo de las propiedades físicas y a los balances de materia y energía establecidos en cada bloque (55).

En la figura 19 se muestra el esquema del procedimiento de cálculo de la simulación con Aspen Plus, y en la figura 20 se presenta el diagrama de flujo del modelo del proceso de gasificación (39).

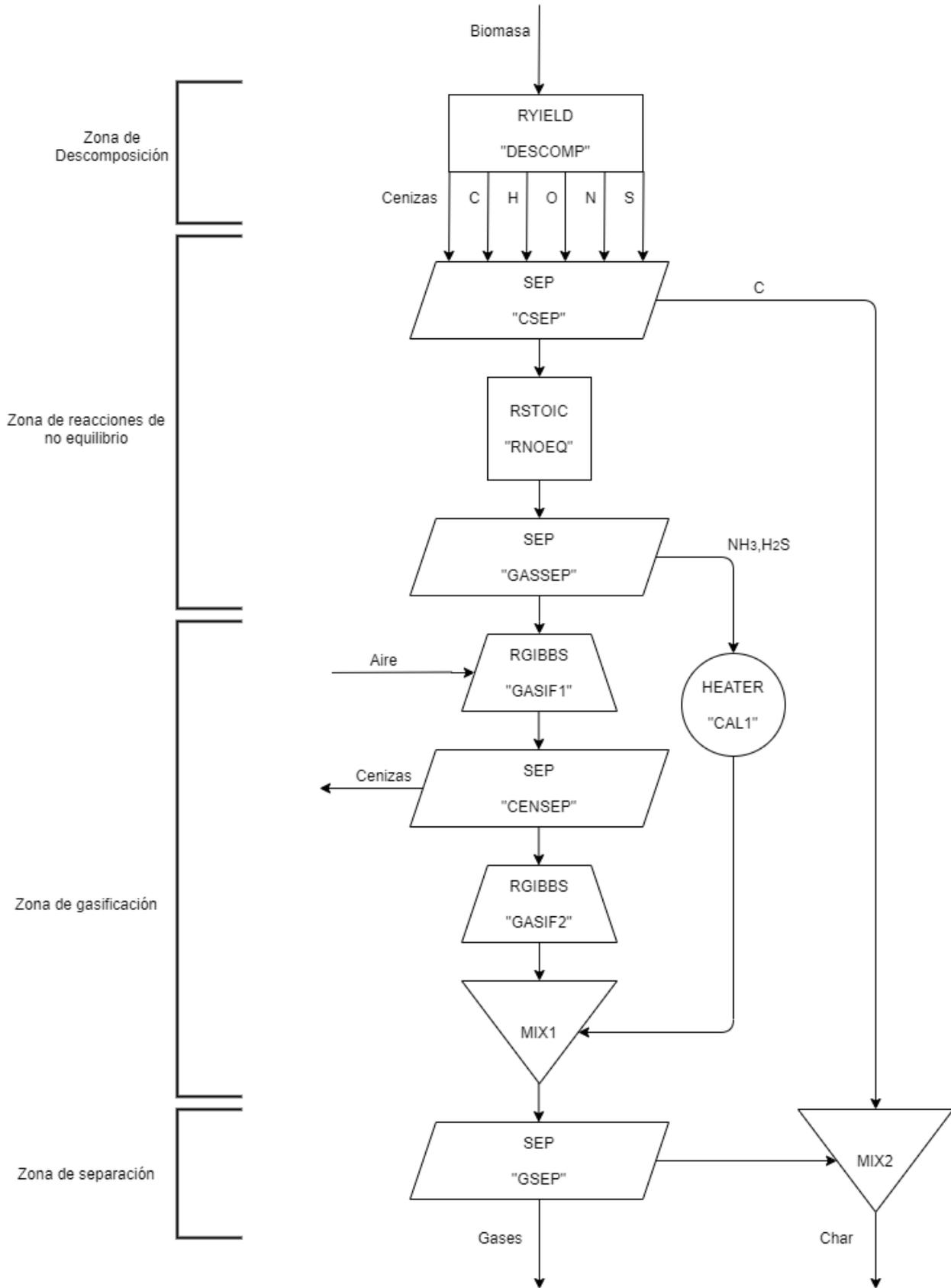


Figura 19. Procedimiento de cálculo con Aspen Plus.

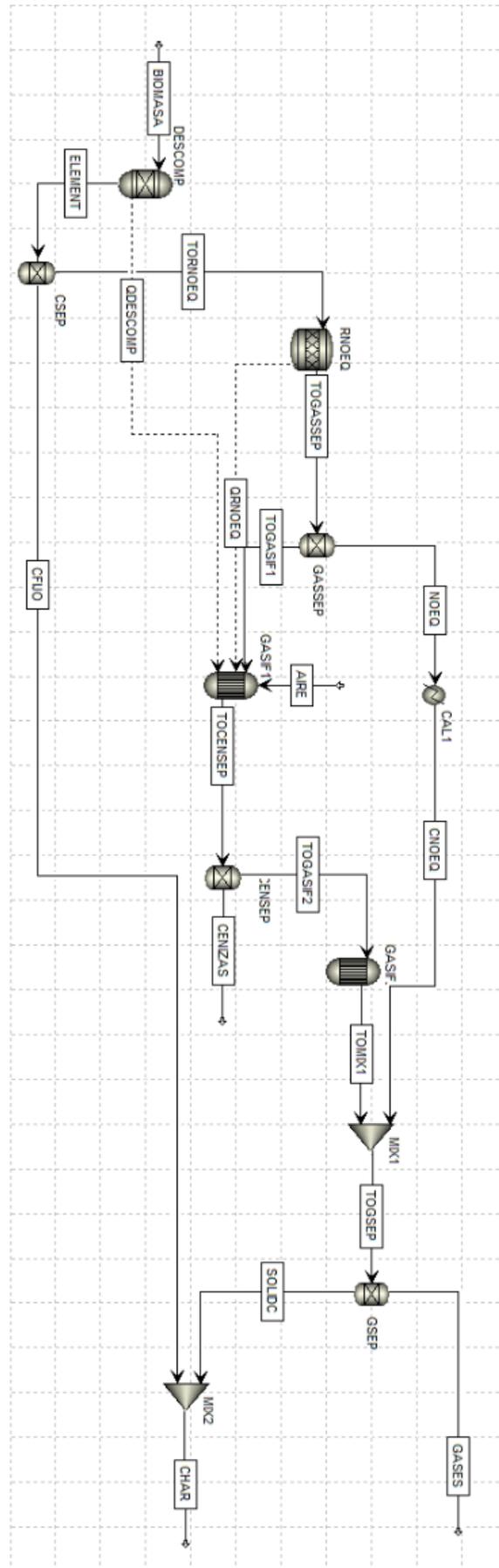


Figura 20. Diagrama de flujo del modelo de simulación con Aspen Plus.

Para la construcción del modelo, el proceso se ha dividido en varias etapas.

I. Zona de descomposición.

Las corrientes de alimentación de cada biomasa se encuentran a presión atmosférica y a temperatura ambiente ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 25 \text{ °C}$). Este flujo está caracterizado por el componente no convencional de cada biomasa definido previamente en Aspen. Esta corriente se introduce en un bloque “RYield” llamado “DESCOMP”. Este bloque modela un reactor especificando los rendimientos de reacción de cada componente. Este modelo es útil cuando la estequiometría de reacción y la cinética son desconocidas y cuando los datos de distribución de rendimiento o las correlaciones están disponibles (56).

Esta fase simula la etapa de pirólisis o la desvolatilización de la biomasa. Las corrientes de biomasa son una corriente formada por un elemento no convencional, y en este bloque se transforma este elemento no convencional en una corriente formada por los elementos convencionales equivalentes, dada una distribución de rendimientos (52).

Se asume la hipótesis de que el rendimiento total de volátiles es igual al contenido de volátiles del combustible matriz determinado por su análisis elemental (47). El rendimiento del agua viene dado por el contenido de la humedad de la biomasa, determinado por su análisis proximal. Dado el bajo contenido en humedad de las biomasa seleccionadas, no se necesita un bloque específico para la etapa de secado (45).

La distribución de rendimientos del “RYield” se configura importando la composición másica total en base húmeda de la alimentación.

La salida de reactor está formada por los componentes H_2 , N_2 , O_2 , H_2O , S , C y “CENIZA”. “CENIZA” es una sustancia no convencional. Esta corriente se le llama “ELEMENT” y su entalpía no es la misma que la del flujo de alimentación, ya que la suma de las entalpías de los elementos individuales de los combustibles no es igual a la entalpía inicial de los combustibles al no tener en cuenta los enlaces químicos (41). Esta diferencia de entalpía nos hace añadir una corriente de flujo de calor, llamada “QDESCOMP”, que incorpora de nuevo la entalpía perdida en el sistema.

En la etapa de gasificación es donde se establecen los valores de la zona de descomposición ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 800 \text{ °C}$).

II. Zona de reacciones químicas que no están en estado de equilibrio.

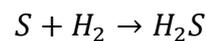
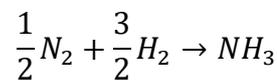
La salida del “RYield” entra en un bloque “Sep2” llamado “CSEP” que separa el flujo “CFIJO” del resto, siendo esta corriente la cantidad de carbono que no participa en las reacciones de gasificación. Los bloques separadores “Sep” y “Sep2” combinan flujos de alimentación y luego dividen el flujo restante, según sus especificaciones. Cuando los detalles de la separación son desconocidos o sin importancia, se pueden usar “Sep” o “Sep2” en lugar de modelos de separación rigurosos (como los modelos de destilación o absorción) para ahorrar tiempo de cálculo. La diferencia entre “Sep” y “Sep2” es que la salida de “Sep” es múltiple, mientras que la salida de “Sep2” es doble.

La otra corriente que sale del separador contiene el resto del carbono y demás componentes, y se introduce en un bloque “RStoic” llamado “RNOEQ”. Este bloque modela un reactor cuando (56):

- La cinética de reacción es desconocida o sin importancia.
- La estequiometría es conocida.
- Puede especificar el alcance de la reacción o conversión.

“RStoic” puede manejar reacciones que ocurren independientemente en una serie de reactores. También puede utilizar cálculos de selectividad de producto y calor de reacción (56).

Se ha supuesto que todo el nitrógeno y el azufre contenidos en el lodo se transforman en amoníaco y ácido sulfhídrico. Esta transformación ocurre en el bloque “RNOEQ”, que sirve para simular estas reacciones con una conversión total para el N_2 y el S.



El bloque “RNOEQ” queda también definido por la presión y la temperatura a la que trabaja la etapa de gasificación ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 800 \text{ °C}$). La variación de entalpía que se produce en este bloque crea un flujo de calor “QRNOEQ” que va al gasificador “GASIF1”.

La corriente de salida de este módulo, “RNOEQ”, se introduce en un segundo separador del tipo “Sep2” y se denomina “GASSEP”, y desvía todo el

amoníaco y el ácido sulfhídrico producidos en el flujo “NOEQ”. Esta corriente se lleva a la temperatura de gasificación ($T = 800\text{ °C}$) mediante un bloque calentador llamado “CAL1” antes de mezclarse con el gas final. Este bloque calentador es un “Heater”, que realiza distintos tipos de cálculos monofásicos o multifásicos (56):

- Cálculos de burbujas o puntos de rocío.
- Agrega o elimina cualquier cantidad de trabajo de calor especificado por el usuario.
- Ajusta los grados de sobrecalentamiento o subenfriamiento.
- Determina el trabajo de calentamiento o enfriamiento requerido para lograr una cierta fracción de vapor.

El bloque “Heater” produce una corriente de salida, con una corriente opcional de decantación de agua. La especificación de servicio de calor puede ser proporcionada por una corriente de calor de otro bloque (56).

Se puede usar el calentador para modelar (56):

- Calentadores o enfriadores (un lado de un intercambiador de calor).
- Válvulas cuando conoce la caída de presión.
- Bombas o compresores siempre que no necesite resultados con el trabajo.

También se puede usar el bloque “Heater” para configurar o cambiar la condición termodinámica de una corriente.

III. Zona de gasificación.

La otra corriente que sale del separador “GASSEP” entra junto con el caudal de aire especificado en un primer módulo “RGibbs” llamado “GASIF1”, donde se producen todas las reacciones de oxidación parcial y gasificación. Este tipo de bloque modela el equilibrio químico monofásico, o equilibrios químicos y de fase simultánea. Debe especificar la temperatura y presión del reactor, o presión y entalpía. “RGibbs” minimiza la energía libre de Gibbs, sujeta a restricciones de equilibrio de átomos. Este modelo no requiere estequiometría de reacción. Puede determinar el equilibrio de fase sin reacción química, particularmente para múltiples fases líquidas. Se permite cualquier cantidad de fase líquida. Se permite cualquier cantidad de fases líquidas (56).

Puede modelar sólidos en este bloque, así como especies condensadas individuales y/o como fases de solución sólida. También puede asignar componentes para estar en fases particulares en equilibrio. Se puede usar diferentes modelos de propiedades para cada fase de solución líquida o sólida. Esta capacidad hace que este bloque sea particularmente útil para aplicaciones pirometalúrgicas y modelado de cerámicas y aleaciones (56).

El “RGibbs” acepta especificaciones de equilibrio restringido. Puede restablecer el equilibrio especificando moles fijos de cualquier producto, porcentaje de un componente de alimentación que no reacciona, aproximación de la temperatura de equilibrio para todo el sistema, avisos de temperatura para reacciones individuales, y extensiones fijas de reacción (56).

Este reactor “GASIF1” trabaja a presión atmosférica, y no necesita que se establezca la temperatura de reacción ya que viene dada por los flujos de calor “QDESCOMP” y “QRNOEQ”. Así, las reacciones exotérmicas de combustión que ocurren dentro del gasificador proporcionan energía necesaria para que se produzcan el resto de reacciones endotérmicas del sistema (54).

El flujo de salida del primer gasificador entra en otro bloque “Sep2” que se denomina “CENSEP”, para así separar las cenizas en una corriente denominada “CENIZAS” del resto del gas. La corriente gaseosa que sale de “CENSEP” va a un segundo bloque “RGibbs”, un segundo gasificador denominado “GASIF2”, en el que sí que están fijadas tanto la presión como la temperatura de gasificación ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 800 \text{ °C}$). El nitrógeno en los dos gasificadores (“GASIF1” y “GASIF2”) según las hipótesis no reacciona, así que se definen dentro de estos bloques al nitrógeno como un componente inerte que no reacciona.

En el “GASIF2” se realiza una aproximación de temperatura de gasificación distinta para cada reacción individual, así conseguimos un equilibrio restringido, método ya utilizado por algunos investigadores (52) (41) que permite modificar el equilibrio de cada reacción para que el modelo sea capaz de realizar estimaciones realistas (41).

Para obtener las especificaciones de la aproximación de la temperatura en cada reacción, el bloque “RGibbs” evalúa la constante de equilibrio químico en $T + \Delta T$, donde T es la temperatura real del reactor (especificada o calculada) y ΔT es la aproximación de la temperatura (39).

El número de reacciones del sistema debe ser igual al número de especies que intervienen menos el número de átomos involucrados. Dentro del segundo gasificador participan ocho componentes ($O_2, C, CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4$ y N_2) que presentan 4 átomos distintos (C, O, H y N). Por tanto, se ha tenido en cuenta cuatro reacciones químicas en el bloque “GASIF2” (39).

Las reacciones deben ser linealmente independientes, por lo que solamente se han definido en el gasificador las cuatro reacciones más importantes del proceso que cumplen esta condición. Cuando el agente gasificante es el aire, estas reacciones son la combustión incompleta, la reacción water-gas, la de Boudouard y la de metanización (39).

- 1- Combustión incompleta: $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$
- 2- Reacción water-gas: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
- 3- Reacción de Boudouard: $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$
- 4- Reacción de metanización: $C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$

La corriente que sale del gasificador “GASIF2” se mezcla en el bloque “MIX1” con el flujo “CNOEQ” que contiene amoníaco y ácido sulfhídrico.

IV. Zona de separación.

El flujo que sale de “MIX1” se introduce en un bloque “Sep2” llamado “GSEP”, y separa el carbono sólido (corriente “SOLIDC”) que ha quedado en el gasificador del gas final formado. Esta corriente de salida “GASES” constituye nuestro gas producto del proceso de gasificación modelado.

Para terminar, en el bloque “MIX2” se mezclan las corrientes del carbono sin reaccionar del flujo “CFIJO” con el flujo “SOLIDC” que sale de “MIX1”, con una corriente resultante llamada “CHAR”, la cual retiramos ya que constituye el residuo sólido del proceso de gasificación.

6.1.5. Consideraciones del programa Aspen Plus.

- a) La plantilla utilizada debe permitirnos trabajar con sólidos.
- b) El tipo de corriente a elegir es “MIXCINC”, que permite trabajar con sólidos cuyo peso molecular está en el sistema y con sólidos no convencionales.
- c) Los componentes sólidos no convencionales de este proyecto son las distintas biomásas (“LODO”, “BANANO” o “ROSA”) y la corriente “CENIZA”.
- d) Los componentes no convencionales utilizan los modelos HCOALGEN y DCOALIGT para la determinación de entalpías y densidad (41,47).
- e) Para las biomásas se establece el código 6-1-1-1 que nos permite especificar su calor de combustión.
- f) Para la ceniza se establece el código 1-1-1-1 que trae por defecto el programa.
- g) En los análisis de la ceniza, se pone el valor “ASH” a 100, y todo lo demás a 0.
- h) En el bloque “CAL1” debe ponerse el valor “Pressure” a 0 atm, ya que esto indica que no hay caída de presión dentro del intercambiador.
- i) El nitrógeno del aire siempre se considera un componente inerte en los bloques por los que pasa.
- j) En el bloque “GASIF2”, la temperatura aproximada se pone en el parámetro “DELTA-C”.

6.2. Análisis.

En el siguiente cuadro de datos se van a mostrar los porcentajes máxicos de gases a la salida de dos de los tres tipos de biomasa utilizadas en nuestro modelo, raquis de banano y tallos de rosa. Se representan únicamente el agua, el dióxido de carbono, el metano y el monóxido de carbono porque son los únicos gases que se tienen en cuenta en la literatura de referencia que se ha estudiado.

Tipo de biomasa	Salida de gases	Porcentaje máxico de gases a la salida			
		H_2O	CO_2	CH_4	CO
Raquis de banano	Literatura	0,328	0,423	0,07	0,001
	Modelo	0,172	0,317	0,014	0,093
Tallos de rosa	Literatura	0,31	0,26	0,102	0,001
	Modelo	0,176	0,254	0,018	0,084

Tabla 9. Comparación de los resultados obtenidos en el modelo de raquis de banano y tallos de rosa con la literatura (57).

En la tabla 9 se muestran los gases más representativos de los dos procesos de pirólisis. La diferencia existente viene por el bloque de secado utilizado en cada simulación. Nuestro modelo inyecta aire, mientras que en la literatura se utiliza nitrógeno. La elección de aire en vez de nitrógeno que entra en nuestro bloque hace que en esta parte del proceso de pirólisis del modelo tenga un mayor número de reacciones y de componentes para tener en cuenta, como el sulfuro de hidrógeno, el amoníaco, etc. Este mayor número de reacciones que hemos tenido en cuenta llevan a una disminución del porcentaje en agua y en dióxido de carbono de los gases a la salida. Al acercarse nuestro modelo algo más a la realidad que la literatura, el porcentaje de metano y monóxido de carbono nos aumentan, ya que el proceso deja de ser tan ideal.

En la siguiente tabla se recogen los datos del porcentaje másico en base seca en la corriente de salida de los lodos. El diagrama de flujo entre este modelo y la literatura son casi idénticos, cambiando algunos datos de entrada de aire o de caudal de biomasa a la entrada, de ahí que sus números sean tan parecidos.

Salida de gases	Porcentaje másico en base seca de gases a la salida en lodos				
	CO	CO_2	H_2	N_2	CH_4
Modelo	0,0810	0,1397	0,1065	0,5833	0,0307
Literatura	0,081	0,14	0,107	0,583	0,031

Tabla 10. Comparación de resultados de lodos entre el modelo y el de Laura Rey en Aspen (39).

Las pequeñas diferencias que existen entre la literatura y nuestro modelos podrían ser perfectamente por un redondeo que se hace en ella, ya que los números varían en unas proporciones muy pequeñas. En la literatura se hace una comparación con unos ensayos de laboratorio que se comparan con el modelo en Aspen, y sus resultados son muy satisfactorios, con errores muy pequeños. Si hubiera algún error que fuera más grande y notable, este sería debido a la formación de otros hidrocarburos distintos del metano que no se han tenido en cuenta en el modelo de la literatura (41).

En las siguientes figuras, que van de la mano (figuras 10 y 11) se representan los valores de producción de gases y del caudal char de salida obtenidos en las simulaciones realizadas con aire a $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, para mostrar la influencia del aire con la conversión de carbono.

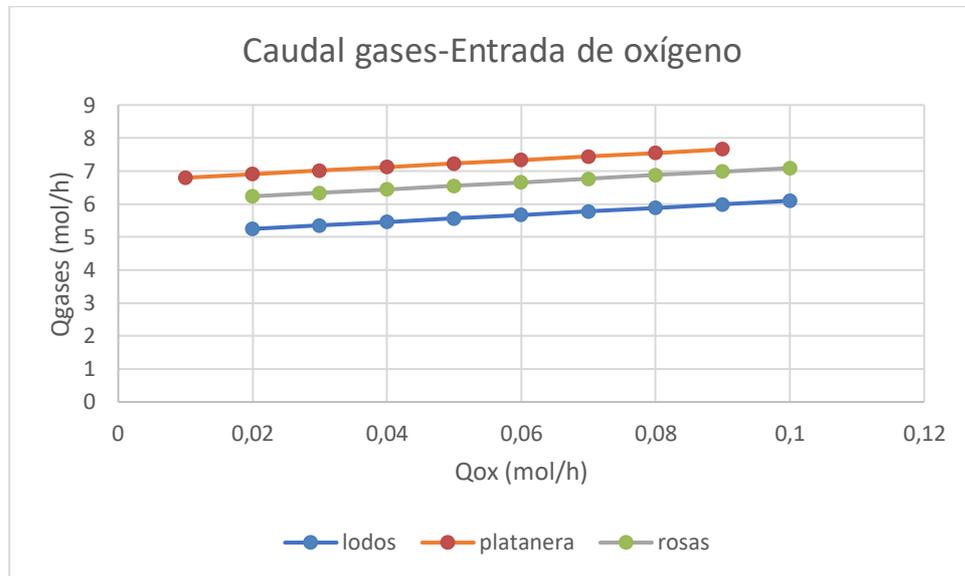


Figura 21. Evolución creciente del caudal de gases con la entrada de oxígeno.

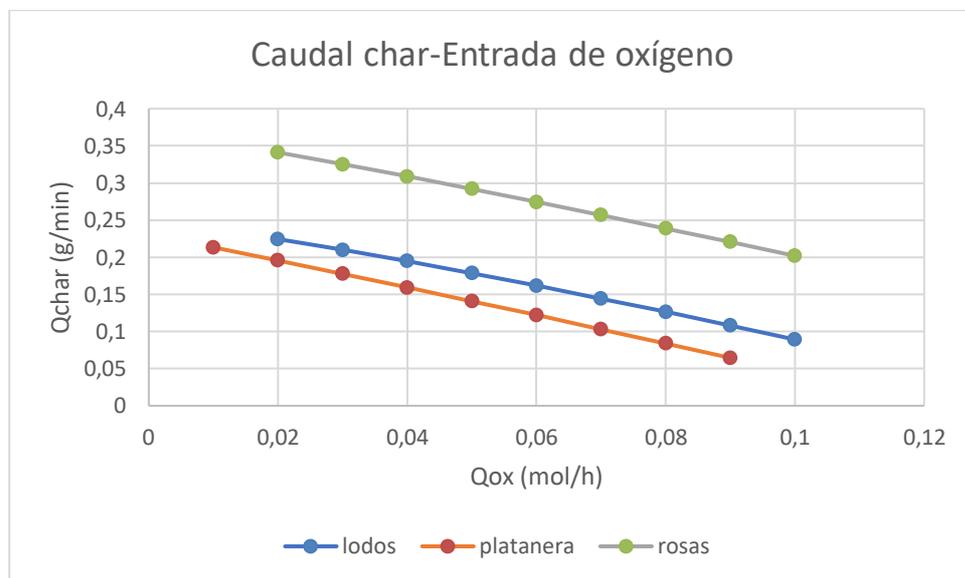


Figura 22. Disminución de caudal de char con la entrada de oxígeno.

Al meter más aire en nuestro proceso, la cantidad de oxígeno introducida obviamente aumenta. Un aumento de la cantidad de oxígeno introducida incrementa la producción de gases, aunque su calidad se reduce debido a que su contenido en H_2 , CO y CH_4 disminuye.

Un mayor volumen de oxígeno favorece la combustión. Esto provoca un aumento en el consumo de carbono de las distintas biomásas estudiadas, y por tanto, un aumento de la conversión en carbono (47).

La mayor entrada de aire, al reducir el contenido de H_2 , CO y CH_4 , provoca una pérdida de poder calorífico inferior de los gases.

La temperatura es uno de los parámetros más influyentes en el proceso de gasificación con aire (43). Para evaluar su efecto se han realizado una serie de simulaciones a distintas temperaturas de gasificación (en un rango de 700 °C a 800 °C).

En los resultados expuestos, se observa que al incrementar la temperatura se produce un aumento en las concentraciones de H_2 y CO , mientras que el CO_2 disminuye, y el CH_4 se comporta de una manera un poco especial.

Esta evolución de los componentes del gas se explica por el efecto de la temperatura en todas las reacciones químicas implicadas en la gasificación. Según el principio de Le Châtelier, un incremento de la temperatura favorece a los reactivos en las reacciones exotérmicas y a los productos en las endotérmicas (58).

En la siguiente tabla se muestra la variación en la composición de CH_4 con la temperatura.

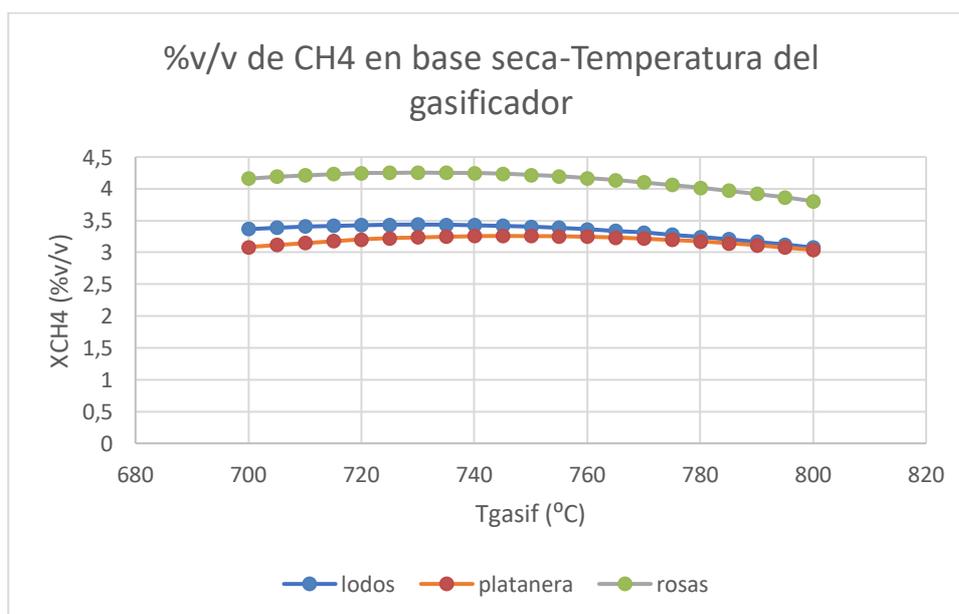


Figura 23. Evolución de la composición de CH_4 en los gases de salida con la temperatura.

Un aumento en la producción de H_2 con la temperatura justifica porque la reacción de metanización ($C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$) es exotérmica y a altas temperaturas se favorece la reacción inversa (41).

En general, el contenido en CH_4 de los gases de salida es bajo con respecto al resto de componentes, por lo que su variación no tendrá una influencia muy marcada en los parámetros de estudio (53). En la figura 21 se muestra que a partir de los $730\text{ }^\circ\text{C}$ en lodos, de los $750\text{ }^\circ\text{C}$ en raquis de banano, y de los $730\text{ }^\circ\text{C}$ en los tallos de rosa, un aumento de la temperatura reduce el contenido de CH_4 en las simulaciones. Esto se debe a que el metano es producto en la reacción de metanización (exotérmica) y reactivo en las de reformado (endotérmica) (39).

Estas variaciones en la concentración de CH_4 provoca algo de controversia, y su estimación es un problema muy común para los modelistas (41). Hasta las temperaturas que se nombran en el párrafo anterior, las cantidades de CH_4 están aumentando, debido a otros hidrocarburos que no se tienen en cuenta en el modelo y a que no se tienen en cuenta la formación de alquitranes al ser un modelo de equilibrio. Existen numerosos autores que plasman en sus trabajos esa disminución en la concentración de CH_4 al aumentar la temperatura (43,45,47,59).

En la siguiente tabla se muestra la variación en la composición de H_2 con la temperatura.

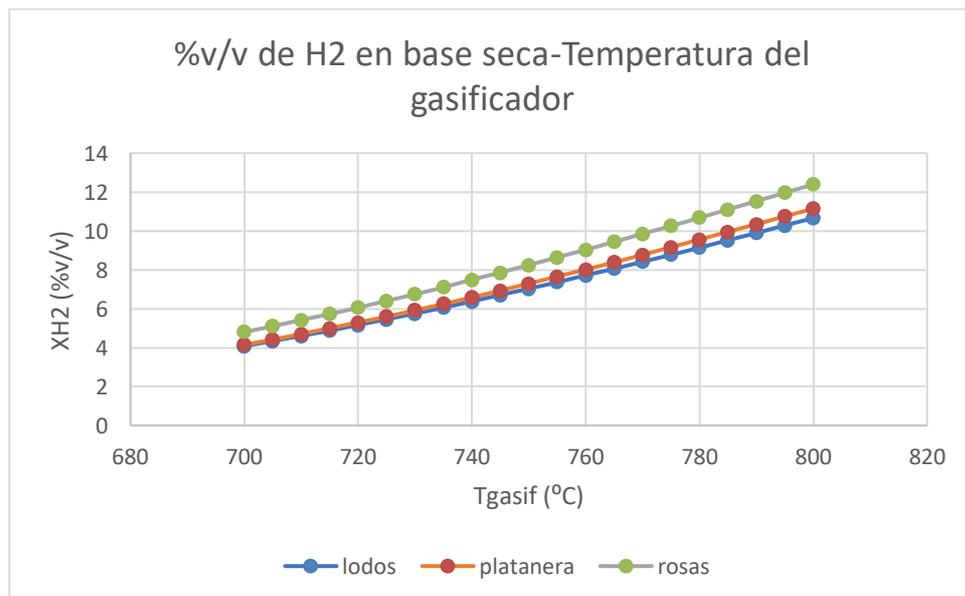


Figura 24. Evolución de la composición de H_2 en los gases de salida con la temperatura.

La presencia de agua prácticamente se reduce a la humedad de las biomásas cuando se gasifica con aire (58), la formación de hidrógeno también se ve favorecida al incrementarse la temperatura en las reacciones endotérmicas water-gas ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) y de reformado con vapor ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$) y en seco ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2 CO + H_2$).

En las siguientes tablas se muestran las variaciones en la composición de CO_2 y CO con la temperatura.

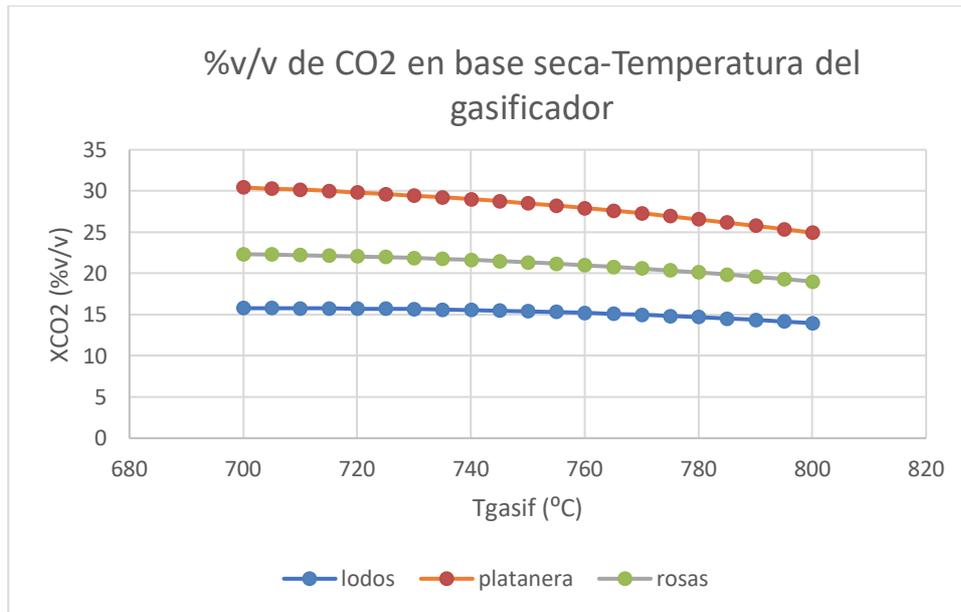


Figura 25. Evolución de la composición de CO_2 en los gases de salida con la temperatura.

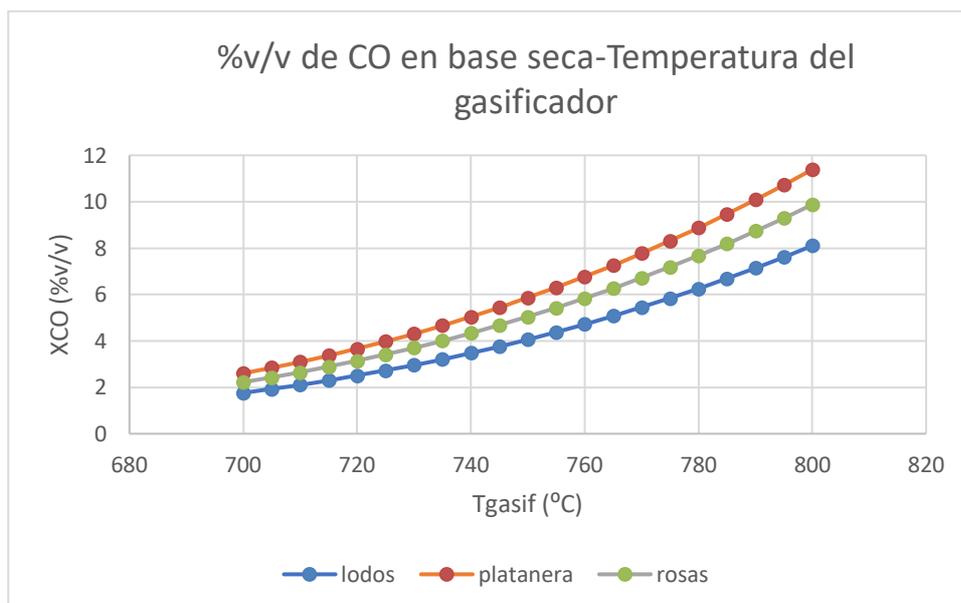


Figura 26. Evolución de la composición de CO en los gases de salida con la temperatura.

La reacción de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$) tiene gran importancia a elevadas temperaturas cuando se utiliza aire como agente gasificante. Esta reacción es endotérmica y, al aumentar la temperatura, se favorece la formación de CO, al igual que ocurre en las reacciones de reformado y de water-gas. Al existir un déficit de oxígeno durante la gasificación se fomenta la combustión incompleta ($C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$) frente a la completa ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). La presencia de agua, aunque sea escasa al gasificar con aire, al incrementar la temperatura desplaza hacia la izquierda la reacción exotérmica de water-gas ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$), aumentando la producción de CO (52).

El CO_2 se comporta de forma contraria al CO y al H_2 , es decir, a mayor temperatura, su formación disminuye, ya que las reacciones endotérmicas de Boudouard y de reformado en seco consumen CO_2 al elevarse la temperatura (45)(60).

En las figuras 22, 23 y 24 están de acuerdo con las tendencias de los ensayos de laboratorio con los que se comparan (39), dejando la figura 21 esa distinción característica del metano en los modelos de pirólisis, generando la clara dificultad que supone para los autores que han estudiado este proceso.

El ratio equivalente es la relación entre la cantidad de aire introducida en el gasificador y la cantidad estequiométrica de aire requerida para la combustión completa de la biomasa con la que se alimenta nuestro proceso. Es un parámetro que es considerado de mucha importancia por numerosos autores. Un aumento del ratio equivalente supone una disminución de la entrada de biomasa para nosotros.

En las siguientes gráficas vamos a estudiar la composición del gas a la salida con el caudal de lodos a la entrada, manteniendo constante la entrada de aire. Sería similar a hacer un estudio del ratio equivalente a la hora de ver cómo se comporta a la salida las distintas concentraciones de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 . Para el estudio de las siguientes cuatro gráficas mantendremos constante la temperatura de gasificación, además de la ya citada entrada de aire.

Caudal de entrada (g/min)	Porcentaje volumétrico en base seca de gases a la salida en lodos			
	H_2	CH_4	CO	CO_2
1,08	8,52	2,02	8,06	14,22
1,44	10,65	3,07	8,10	13,88
2,16	13,84	4,99	8,17	13,72

Tabla 11. Concentraciones a la salida del proceso para distintos valores del caudal de lodos a la entrada. (39).

Al aumentar el caudal de biomasa del proceso para la misma cantidad de aire (o lo que es lo mismo, disminuir el ratio equivalente) se mengua la presencia de oxígeno perjudicando las reacciones de combustión (47).

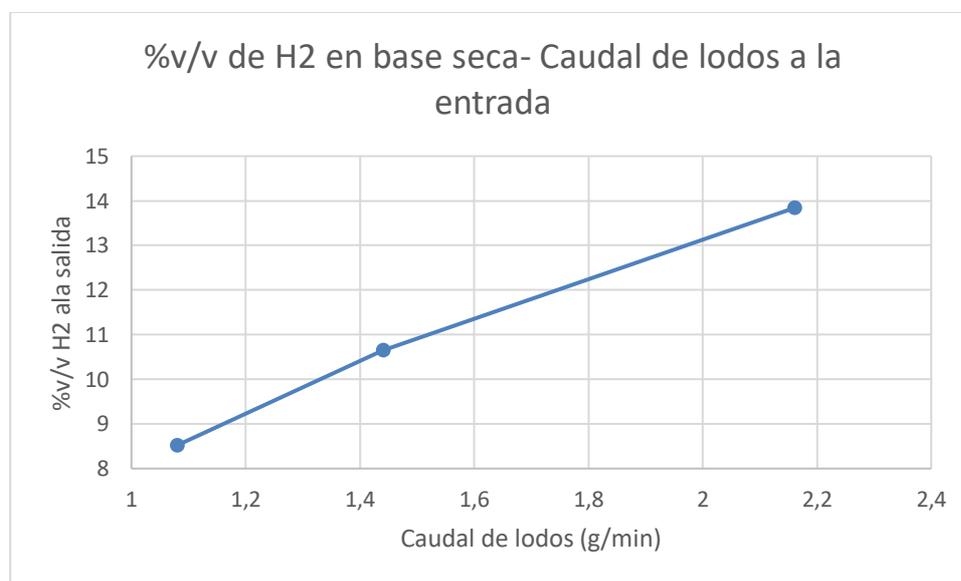


Figura 27. Evolución de la concentración de H_2 de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.

La combustión completa se ve perjudicada y esto hace que cojan mayor importancia las reacciones de reformado y water-gas, provocando una disminución de H_2 al aumentar la entrada de lodos.

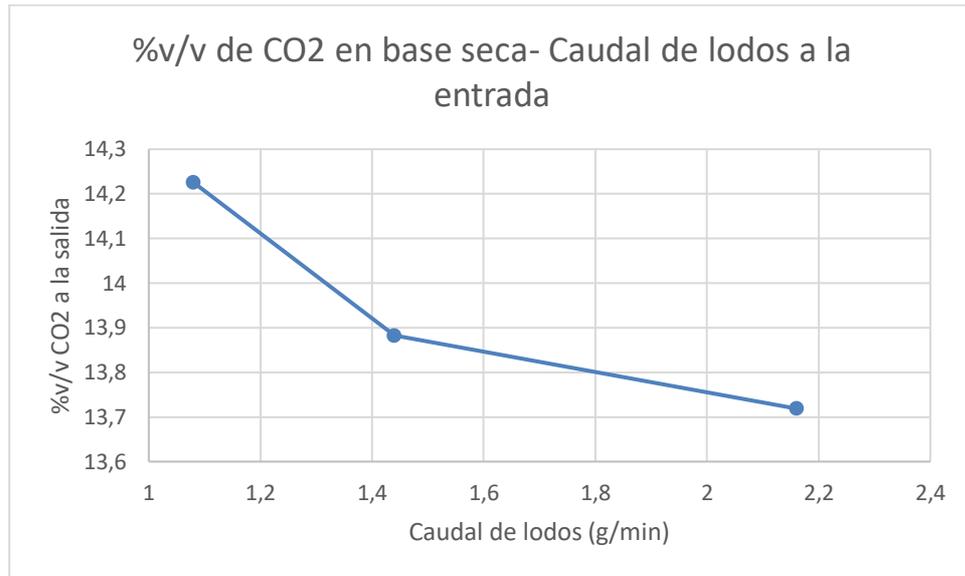


Figura 28. Evolución de la concentración de CO_2 de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.

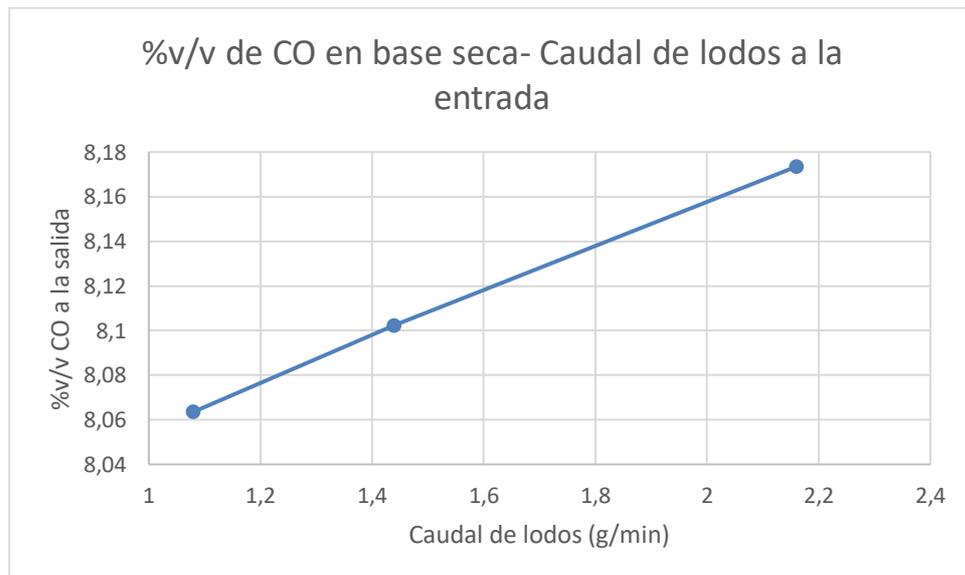


Figura 29. Evolución de la concentración de CO de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.

La concentración de CO_2 se reduce al aumentar el caudal de lodos, ya que la misma cantidad de oxígeno se utiliza para una cantidad mayor de lodos, haciendo que la combustión incompleta tome mas importancia frente a la oxidación total del carbono del lodo, aumentando la cantidad de CO que se forma en dicha combustión incompleta (45).

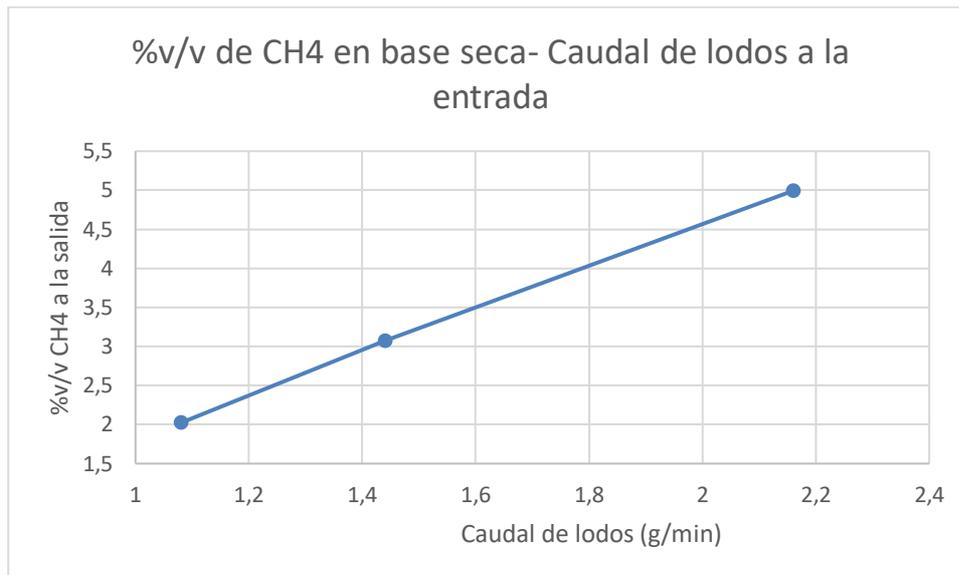


Figura 30. Evolución de la concentración de CH_4 de los gases a la salida con el caudal de lodos a la entrada.

El CH_4 aumenta su concentración a la hora de aumentar el caudal de lodos, ya que al mantener constante la entrada de aire, la misma cantidad de O_2 para una mayor cantidad de biomasa provoca que no haya tanta oxidación y su composición en los gases a la salida crezca (60).

7 ANÁLISIS ECONÓMICO.

Para evaluar la viabilidad de los procesos estudiados anteriormente en este capítulo se desarrolla un análisis económico preliminar sobre qué rango de precios se manejan en este tipo de procesos los equipos, las alimentaciones, y el personal necesario para llevar a cabo el funcionamiento de nuestro modelo.

Para *Chiew et al.* un modelo debe tener en cuenta las distancias de transportes, el tamaño, la localización de las plantas generadoras de la región, y el objetivo de encontrar un sistema que optimice el uso de estos residuos (61).

Primero vamos a analizar las distintas localizaciones donde sería favorable la instalación de una planta que trabaje con nuestras biomásas. Respecto a los tallos de rosas, podríamos situarla en Soria, cerca del municipio de Garray, donde se encuentra la mayor empresa exportadora de rosas de toda Europa (62). Si trabajásemos con lodos, deberíamos hacerlo en Madrid, donde mas lodos se producen en España al ser el municipio con mayor número de habitantes. Y si quisiéramos con trabajar con raquis de banano, deberíamos hacerlo en Canarias, en Tenerife, donde se encuentran los mayores productores españoles (63).

Para ello vamos a tener en cuenta ciertas hipótesis:

- Elegiremos los tallos de rosas como como fuente de alimentación, al ser la que mejores resultados nos ha proporcionado en el análisis.
- La planta será española y cercana a una fuente generadora de biomasa, en el municipio de Garray, en Soria.
- Consideramos un tamaño de la planta de 2000 toneladas métricas al día, para que el proyecto sea digno de estudio y pueda ser rentable.
- Los costes de la planta pueden extrapolarse a cualquier tamaño mediante una formula exponencial que veremos más adelante.

Las valoraciones económicas son orientativas, ya que estimar de entrada un coste unitario de cada biomasa dependerá mucho de la empresa que esté generandola y que no las suministres, ya que no existe un marco legal que fije un precio exacto de estos residuos. La única restricción que tiene una empresa a la hora de vender sus residuos recae sobre el precio de las obligaciones derivadas de la responsabilidad ampliada del producto (64), que fijan un límite superior de venta, pero no fija el precio.

El precio más favorable de los rastrojos de maíz que propone *Zhang et al.* (65) en su trabajo “*Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to liquid fuels*” vamos a suponerlo igual al de los tallos de rosa al tratarse también de un tipo de biomasa vegetal. El precio más favorable que tratamos con estos restos de la venta de rosas, desechos que queremos que desaparezcan, pero que al tener valor para alguien ya se le puede poner precio, es de aproximadamente $42,28 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$.

Una de las salidas de nuestro proceso, la de char, es aprovechable para otras industrias debido al alto porcentaje en carbono que contienen. Este residuo, debido a su alta riqueza en carbono tiene un precio aproximado de $25,37 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ en el caso más favorable (65).

El biochar es un carbón de grano fino con alto contenido de carbono orgánico y en gran parte resistente a la descomposición, producido a partir de la pirólisis de plantas y materias primas residuales. Sirve para reparar el suelo, creando una reserva de carbono del suelo recalcitrante (que es carbono negativo) realizando una extracción neta de dióxido de carbono atmosférico almacenado en reservas de carbono de suelos altamente recalcitrantes. La mejora en la retención de nutrientes del suelo modificado con biocarbón no solo reduce los requisitos totales de fertilizantes, sino también el impacto climático y ambiental de las tierras de cultivo. Los suelos modificados con biochar han mostrado reducciones del 50 al 80 por ciento en las emisiones de óxido nítrico, y han reducido la escorrentía de fósforo en las aguas superficiales y la lixiviación de nitrógeno en las aguas subterráneas. Además, el biocarbón aumenta significativamente la eficiencia y reduce la necesidad de fertilizantes químicos tradicionales, al tiempo que mejora enormemente los rendimientos de los cultivos. Por lo tanto, el biochar ofrece promesas para la productividad del suelo y los beneficios climáticos (66).

Desde el punto de vista más desfavorable, nuestra corriente de biomasa puede llegar a costar alrededor de $84,61 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$, vendiéndose el caudal de biochar en torno a $8,46 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ (65).

Es por ello por lo que vamos a considerar un término medio para fijar el precio de nuestro producto.

Así tendremos una visión mucho más realista sobre las inversiones de capital y sobre el coste fijo de funcionamiento de nuestro proceso comparado con los modelos de *Zhang et al.* y de *Humbird et al.* Es por ello por lo que se estipula sobre los $63,46 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ los costes de entrada de biomasa, pudiéndose vender el caudal de salida a unos $16,92 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ para favorecer la viabilidad económica del proyecto (65).

Para los siguientes valores estimados, podríamos utilizar la siguiente fórmula exponencial (65) para distintos tamaños de planta.

$$\text{Nuevo coste} = \text{Coste original} \cdot \left(\frac{\text{Nuevo tamaño}}{\text{Tamaño original}} \right)^S$$

siendo S el factor de escala de potencia o exponente de escala de crecimiento que querramos.

A parte del precio de la biomasa, debemos tener en cuenta que la biomasa entra en el proceso para ser pretratada, y todas las tuberías necesarias para conectar cada bloque en el proceso. Esta planta de tratamiento es otro coste importante a tener en cuenta, siendo su coste de equipos de 8,88 M€ (67). El sistema de tuberías, teniendo en cuenta su instalación, para que la biomasa circule por nuestro proceso tiene un coste estimado sobre 4 M€ (68).

El coste de equipos puede variar dependiendo del precio de cada fabricante. Para poder elegir un precio de cada bloque que tenemos en Aspen, nos vamos a guiar por distintos proyectos ya realizados con un proceso similar al nuestro para así abordar sus costes con un criterio de valor. Para ello, vamos a realizar un cuadro dónde podamos ver claramente cuantos utilizamos y el precio que tiene cada uno de ellos. Este cuadro no lo estudiaremos en el ámbito favorable, desfavorable y real, ya que la diferencia de precio entre las 3 situaciones es muy pequeña.

Lista de equipos	Tipo de elemento	Precio de equipo en M€	Precio de instalación en M€
DESCOMP	RYield	7,84 (69)	8,14 (69)
CSEP	Sep2	0,02 (70)	0,05 (70)
RNOEQ	RStoic	1,7 (70)	2,8 (70)
GASSEP	Sep2	0,02 (70)	0,05 (70)
CAL1	Cal	6,86 (71)	4,45 (71)
GASIF1	RGibbs	2,88 (69)	4,22 (69)
CENSEP	Sep2	0,02 (70)	0,05 (70)
GASIF2	RGibbs	2,88 (69)	4,22 (69)
MIX1	Mix1	~0 (72)	~0 (72)
GSEP	Sep2	0,02 (70)	0,05 (70)
MIX2	Mix1	~0 (72)	~0 (72)
TOTAL		19,34	24,03

Tabla 12. Precio de los equipos con los que se trabaja en el simulador.

Añadiendo el coste de la planta de pretratado y de tuberías al coste total de equipos utilizados, nos quedaría un coste total de equipos de 56 M€ aproximadamente, precio razonable y que entraría dentro de la lógica después de hacer un estudio y ver que distintos autores tasan procesos parecidos sobre esa cantidad (73) (69).

Un coste fijo operativo a tener en cuenta es el coste anual de la mano de obra. En nuestro proceso, la forma de trabajar se considerará parecida respecto a número de empleados, puestos de trabajo, estructura, y salario, a las que se utilizan en una planta de conversión bioquímica de biomasa lignocelulósica en etanol (68).

Este coste se produce en su totalidad independientemente de que la planta produzca a plena capacidad o no lo haga, por eso lo hace un coste importante para tener en cuenta.

Cargo en la empresa	Número	Salario anual (€/año)	Coste anual (€/año)
Gerente de planta	1	119.644	119.644
Ingeniero de planta	2	56.973	113.946
Supervisor de mantenimiento	1	46.393	46.393
Técnico de mantenimiento	12	32.582	390.984
Gerente de laboratorio	1	45.579	45.579
Técnico de laboratorio	4	32.622	130.488
Supervisor de turno	4	39.068	156.272
Operadores de turno	28	32.622	913.416
Empleados de planta	4	22.790	91.160
Secretaría y administración	3	29.300	87.900
TOTAL	60		2.095.782

Tabla 13. Coste fijo operativo de la mano de obra para el año 2008 (68).

A todo lo anteriormente dicho, debemos hacer una aproximación parcial del gasto eléctrico que tendría nuestro sistema. Este se puede estimar sobre los 5 M€/año aproximadamente (65).

Esto nos deja una inversión inicial necesaria alrededor de los 56 M€ para equipos, teniendo que hacer frente a unos costes anuales de alrededor de los 6 M€ entre salarios, electricidad.

Este análisis económico es un estudio previo a modo introductorio, y para que se vea un poco el alcance del precio que puede costar una planta que funcione con el modelo presentado en el trabajo.

Se podría realizar un estudio mas profundo sobre el ahorro que podríamos tener en nuestra planta gracias al char a la salida, para temas de tener en cuenta otro tipo de biomasa, modelo, variar la temperatura del reactor, o incluso valorar otro proceso alternativo. Incluso sería posible utilizar este biochar a la salida para temas de pretatramiento de nuestra planta, o incluso para fertilizar y enriquecer las tierras donde crecerían las tierras donde se cultive el tipo de biomasa seleccionado.

8 CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha analizado modelos de pirólisis de biomasa para la generación de combustibles a partir de residuos, haciendo un estudio bibliográfico tanto de procesos convencionales, como con soporte solar. Se ha implementado un modelo simplificado en el programa Aspen Plus para ver como se comportan estos modelos analizados, de lo cual se han sacado las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos en el análisis a partir de la herramienta Aspen Plus son adecuados y con un comportamiento similar a los procesos de reactores de pirólisis, ya que los resultados obtenidos del programa son similares con los datos proporcionados por la literatura de reactores de pirólisis de otras biomásas. Los errores cometidos no llegan ni al 7%, teniendo las gráficas realizadas un comportamiento similar al de la literatura con la que se ha trabajado.
- El aumento de la temperatura de pirólisis a partir de 700 grados centígrados incrementa la producción de volátiles, llegando a su culmén en la temperatura máxima estudiada, los 800 grados centígrados. Esto va mejorando progresivamente el rendimiento del reactor, y como consecuencia de ello la cantidad de sólidos disminuye. Además, mejora la calidad del gas formado, aumentando la conversión de carbono y la eficiencia de gasificación.
- La humedad es un parámetro bastante importante en las biomásas a utilizar a la hora de diseñar un reactor industrial. Los tallos de rosas (*%humedad* = 7,51%) presentan un comportamiento más estable en comparación con los raquis de platanera (*%humedad* = 10,99%) y con los lodos (*%humedad* = 10%) al tener una humedad más pequeña. En vista a mejorar este proceso e industrializarlo, es más favorable utilizar tallos de rosa, o realizar un tratamiento previo de mayor secado a las hojas de platanera o los lodos.
- El modelo desarrollado permite trabajar con distintos tipos de biomasa residuales, y puede ser interesante ver cómo se comportan biomásas con menor cantidad de agua para abaratar los costes en el proceso de secado al demandar menos cantidad de energía.
- El modelo derrallado presenta limitaciones en cuanto a la producción de otros hidrocarburos y la formación de alquitranes en el proceso por las simplificaciones efectuadas en el proyecto. Es por ello por lo que existen algunas diferencias entre las simulaciones y un resultado experimental, y, en consecuencia, su aplicación es limitada y dará lugar a diferencias.

- El estudio del ratio equivalente (caudal de biomasa/entrada de aire) es una variable muy importante la parte de gasificación del proceso.
- El aumento del caudal de biomasa provoca una disminución en el ratio equivalente, el cual se estudia entre 0,4 y 0,2. Manteniendo la entrada de aire disminuye la producción de gases (aumentando también el caudal de char), pero mejora la calidad de estos gases al tener menor cantidad de CO_2 y mayor de H_2 y CO .
- La temperatura óptima para los tres tipos de residuos orgánicos (dentro del rango de temperaturas estudiado) sería $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, pero no podemos asumir que esta es la temperatura correcta, ya que deberíamos estudiar otras cantidades y temperaturas en procesos más grandes.
- El aprovechamiento de la pirólisis solar supondrá un gran avance en el estudio de la pirólisis como nueva forma de obtención de energía renovable, que, ayudaría a que las empresas pudieran zafarse de grandes cantidades de residuos con una aportación positiva para ellas, ayudando al impulso de la pirólisis de biomasa como energía alternativa y renovable. Sólo faltaría encontrar la eficiencia económica y el lugar adecuado donde se creen grandes cantidades de biomasa para conseguir que alcance pronto el lugar que le corresponde a esta forma de obtener energía.
- El biochar que se obtiene de la pirólisis debe promoverse tanto en investigación como en comercialización para impulsar la biomasa como fuente renovable de energía. Se debería apoyar su generación y difusión a las actividades en las que participe. Las industrias que hagan un buen uso del biochar y que respeten unos factores ambientales y éticos propuestos, deberían estar respaldadas si son seguras y económicamente viables, para así darle el empuje que necesita para que sea considerada de gran importancia.

REFERENCIAS

1. FUENTES DE BIOMASA | Fuentes de energía [Internet]. [cited 2020 Apr 15]. Available from: <https://energiciteconnatalia.wordpress.com/energia-de-la-biomasa/fuentes-de-biomasa/>
2. Viaintermedia.com. Biomasa - Bioenergía eléctrica en 2017: 110.000 megavatios mundiales, 40.000 en Europa - Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias. [Internet]. Biomasa - Bioenergía eléctrica en 2017: 110.000 megavatios mundiales, 40.000 en Europa - Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias.; [cited 2020 Apr 13]. Available from: <https://www.energias-renovables.com/biomasa/bioenergia-electrica-en-2017-110-000-megavatios-20190729>
3. Calderon C, Colla M, Jossart J-M, Hemeleers N, Martin A, Aveni N, et al. Statistical Report 2019. Report Biomass Supply. 2019; Available from: www.bioenergyeurope.org
4. Unión por la Biomasa. Balance socioeconómico de las biomasas en España 2017-2021. 2018;1–30. Available from: https://www.appa.es/wp-content/uploads/2018/08/Balance-Biomasas-España-UNIÓN-BIOMASA_vf.pdfhttp://www.unionporlabiomasa.org/pdf/Balance_Biomasas.pdf
5. Fuel WP, May WS. FutureMetrics LLC 8. 2015;1:1–11.
6. España lidera el ranking europeo en recursos de biomasa pero está a la cola en su uso térmico - Biomasa [Internet]. [cited 2020 Apr 16]. Available from: <http://www.energetica21.com/noticia/espana-lidera-el-ranking-europeo-en-recursos-de-biomasa-pero-esta-a-la-cola-en-su-uso-termico>
7. Las 10 mayores plantas de biomasa del mundo – El Periodico de la Energía | El Periodico de la Energía con información diaria sobre energía eléctrica, eólica, renovable, petróleo y gas, mercados y legislación energética. [Internet]. [cited 2020 Apr 16]. Available from: <https://elperiodicodelaenergia.com/las-10-mayores-plantas-de-biomasa-del-mundo/>
8. Herguedas A, Taranco C, Rodríguez E, Paniagua prado. Biomasa, Biocombustibles Y Sostenibilidad. Transbioma. 2012;13(2):105–9.
9. MIGUEL_BARROSO_CASILLAS. Pretratamiento De Biomasa Celulosica Para La Obtención De Etanol En El Marco De Una Biorrefineria. 2010;117. Available from: http://oa.upm.es/10559/1/MIGUEL_BARROSO_CASILLAS.pdf
10. Ledesma I. Diseño de una planta piloto de pirólisis rápida de la fracción orgánica de rechazo de RSU. 2017;113.
11. Basu P. Chapter 2, Biomass Characteristics. In: Biomass gasification and pyrolysis. 2010. p. 27–63.
12. Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel. 1996;75(8):987–98.
13. Jahirul MI, Rasul MG, Chowdhury AA, Ashwath N. Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. Energies. 2012.
14. Lomas Esteban MJ, Urbano Rodríguez C, Merino Torrens JM, Camarero Estela LM. la Biomasa en el País Vasco Valorización de la Biomasa. 2001;89.
15. Romero J. ANEXO 6: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN FÍSICA DE LA BIOMASA RESIDUAL Y LESIONES OCASIONADAS AL OPERAR ASTILLADORAS.
16. Tecnológico de la Energía O, Residuos BY. Mapa Tecnológico: Calor y Frío Renovables ÁREA TECNOLÓGICA. 2012;
17. Autoridades I. BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boe [Internet]. 2011;85650–705. Available from: <https://www.boe.es/boe/dias/2011/07/29/pdfs/BOE-A-2011-13046.pdf>

18. RESA; Armengol Grau: Oriol Farré. Situación y potencial de valorización energética directa de residuos. [Internet]. Madrid; 2011 [cited 2020 Apr 17]. Available from: https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_e15_residuos_c3ead071.pdf
19. Gonzales I. Datos De Reciclaje 2018. 2018;1–20. Available from: <https://bit.ly/36nwsD1>
20. Ecológica M para la transición. Lodos de depuración de aguas residuales [Internet]. [cited 2020 Apr 17]. Available from: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/>
21. Doblado JS. Estudio de las tecnologías de secado de biosólidos procedentes de EDAR. Vol. 1, Universidad de Sevilla. 2004.
22. Herrero O. Valorización de lodos de depuradora mediante compostaje. Conama. 2016;27.
23. Conesa JA. LODOS DE DEPURACION SECADO TÉRMICO Y VALORIZACIÓN ENERGÉTICA.
24. Bart JCI. Biodiesel science and technology from soil to oil . Palmeri N, Cavallaro S, editors. Boca Raton, Fla: CRC Press; 2010. (Woodhead Publishing series in energy ; no. 7).
25. Lukovic N, Kneevic-Jugovic Z, Bezbradic D. Biodiesel Fuel Production by Enzymatic Transesterification of Oils: Recent Trends, Challenges and Future Perspectives. *Altern Fuel*. 2011;(August).
26. Pinto AC, Guarieiro LLN, Rezende MJC, Ribeiro NM, Torres EA, Lopes WA, et al. Biodiesel: An overview. *J Braz Chem Soc*. 2005;16(6 B):1313–30.
27. Sanchez Torres JV. Facultad De Estudios Ambientales Y Rurales Departamento De Desarrollo Rural Y Regional Maestría En Análisis De La Viabilidad Técnica Y Económica Del Aprovechamiento Del Cuesco (Endocarpio Del Fruto De La Palma De Aceite) Para La. 2014;1–133.
28. Basu P. Chapter 3, Pyrolysis and Torrefaction. In: *Biomass gasification and pyrolysis*. 2010. p. 65–96.
29. Urien-Pinedo A. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Tesis De Máster [Internet]. 2013;83. Available from: http://digital.csic.es/handle/10261/80225%0Ahttp://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf
30. Peters JF, Banks SW, Bridgwater A V., Dufour J. A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus. *Appl Energy*. 2017 Feb 15;188:595–603.
31. Cortés ANG. RESIDUOS SOLIDOS URBANOS Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas presenta ANGELA NURIA GARCÍA CORTES Alicante , Septiembre 1993. 1993;
32. Fundación para la Economía Circular. Estrategias para la gestión sostenible de los residuos en el horizonte 2020: Estudio de Base 1. Informe de base para una estrategia de reciclado de cara a los objetivos 2020. 2014;110. Available from: http://economiecircualar.org/DOCUMENTACION/Publicaciones/Multiparticpantes/20141117_Estrategias_Horizonte_2020_Estudio_de_Base_1.pdf
33. Guo L, Jin H, Lu Y. Supercritical water gasification research and development in China. *J Supercrit Fluids*. 2015 Jan 1;96:144–50.
34. Chen J, Lu Y, Guo L, Zhang X, Xiao P. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: System development and proof of concept. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. Pergamon; 2010. p. 7134–41.
35. Zeng K, Gauthier D, Soria J, Mazza G, Flamant G. Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. *Sol Energy*. 2017 Nov 1;156:73–92.
36. Rony AH, Mosiman D, Sun Z, Qin D, Zheng Y, Boman JH, et al. A novel solar powered biomass pyrolysis reactor for producing fuels and chemicals. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. 2018;132(January):19–32. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.020>
37. Adinberg R, Epstein M, Karni J. Solar gasification of biomass: A molten salt pyrolysis study. *J Sol Energy Eng Trans ASME*. 2004;126(3):850–7.

38. Sánchez M, Clifford B, Nixon JD. Modelling and evaluating a solar pyrolysis system. *Renew Energy*. 2018;116:630–8.
39. Rey García L. *Depuradoras Urbanas*. 2016;281. Available from: http://www.ccom.urjc.es/informacion/estatutos/archivos/estatutos_urjc.pdf
40. Regalado Castro DC, Marín Vega KM. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA COMBUSTIÓN DE RAQUIS DE BANANO Y TALLOS DE ROSAS. *Prog Phys Geogr [Internet]*. 2017;14(7):450. Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01514176>
41. Doherty W, Reynolds A, Kennedy D, Doherty W, Reynolds A, Kennedy D. Simulation of a Circulating Fluidised Bed Biomass Gasifier using ASPEN Plus: a Performance Analysis [Internet]. 2008 [cited 2020 May 20]. Available from: <https://arrow.tudublin.ie/engschmecccon>
42. AspenTech. Aspen Plus® : Simulación de proceso para la industria química Perspectiva general.
43. Doherty W, Reynolds A, Kennedy D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. *Biomass and Bioenergy*. 2009 Sep 1;33(9):1158–67.
44. Gómez-Barea A, Leckner B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. Vol. 36, *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd; 2010. p. 444–509.
45. Nikoo MB, Mahinpey N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Biomass and Bioenergy*. 2008 Dec 1;32(12):1245–54.
46. Rupesh S, Muraleedharan C, Arun P. ASPEN plus modelling of air–steam gasification of biomass with sorbent enabled CO₂ capture. *Resour Technol*. 2016 Jun 1;2(2):94–103.
47. Ramzan N, Ashraf A, Naveed S, Malik A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass and Bioenergy*. 2011 Oct 1;35(9):3962–9.
48. Beheshti SM, Ghassemi H, Shahsavan-Markadeh R. Process simulation of biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Energy Convers Manag*. 2015 Apr 1;94:345–52.
49. Doherty W, Reynolds A, Kennedy D, Doherty W, Reynolds A, Kennedy D. Aspen Plus Simulation of Biomass Gasification in a Steam Blown Dual Fluidised Bed Recommended Citation Aspen plus simulation of biomass gasification in a steam blown dual fluidised bed [Internet]. 2013 [cited 2020 May 20]. Available from: <http://arrow.dit.ie/engmeckbk>
50. Sotudeh-Gharebaagh R, Legros R, Chaouki J, Paris J. Simulation of circulating fluidized bed reactors using ASPEN PLUS. *Fuel*. 1998 Mar 4;77(4):327–37.
51. Schuster G, Löffler G, Weigl K, Hofbauer H. Biomass steam gasification - An extensive parametric modeling study. *Bioresour Technol*. 2001 Mar 1;77(1):71–9.
52. Mitta NR, Ferrer-Nadal S, Lazovic AM, Parales JF, Velo E, Puigjaner L. Modelling and simulation of a tyre gasification plant for synthesis gas production. *Comput Aided Chem Eng*. 2006 Jan 1;21(C):1771–6.
53. Pliego-Bravo YS, García-Reyes ME, Urrea-García GR, Vergara-Hernandez M. Simulación del proceso termoquímico sugerido para el aprovechamiento de los lodos residuales como fuente de energía alterna. *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol13, No 2 [Internet]*. 2014 [cited 2020 May 20];7–13. Available from: www.rmiq.org
54. Campoy Naranjo M. BIOMASS AND WASTE GASIFICATION IN FLUIDISED BED: PILOT PLANT STUDIES. 2009.
55. Porrazzo R, White G, Ocone R. Aspen Plus simulations of fluidised beds for chemical looping combustion. *Fuel*. 2014 Nov 15;136:46–56.
56. AspenTech. Aspen Plus User Guide. Vol. 163, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1958. p. 69.
57. Ojeda Paredes AY. Simulación de un reactor para devolatilización de residuos lignocelulósicos de banano y rosas. *تنبیب. 2018؛ 2(فتق):فتقفتق*.

58. De Andrés JM. Gasificación de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR). 2010;
59. Gil Lalaguna N. Estudio de la gasificación de lodos de EDAR en lecho fluidizado: efecto de la atmósfera reactiva, evaluación energética y limpieza del gas producto. *J Surg Orthop Adv*. 2015;24(04).
60. De Andrés JM, Narros A, Rodríguez ME. Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air-steam gasification of sewage sludge. *Fuel*. 2011;90(2):521–7.
61. Chiew YL, Iwata T, Shimada S. System analysis for effective use of palm oil waste as energy resources. *Biomass and Bioenergy* [Internet]. 2011;35(7):2925–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.027>
62. Aleia Roses: El mayor cultivo en Europa de rosas rojas, en Soria | Empresas | Cinco Días [Internet]. [cited 2020 Sep 9]. Available from: https://cincodias.elpais.com/cincodias/2016/10/24/empresas/1477321737_187275.html
63. Fernández | Plátano de Canarias [Internet]. [cited 2020 Sep 9]. Available from: http://www.grupofernandez.es/portfolio_page/platano-de-canarias/
64. Jefatura del Estado. Ley Orgánica 22/2011, de 28 de julio, Residuos y suelos contaminados. Boletín Of del Estado [Internet]. 2011;181:1–52. Available from: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-13046-consolidado.pdf>
65. Zhang B, Zhong Z, Yu D, Huang D. Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to liquid fuels. *Dongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal Southeast Univ (Natural Sci Ed)*. 2016;46(6):1227–33.
66. International Biochar Initiative [Internet]. [cited 2020 Sep 9]. Available from: <https://biochar-international.org/>
67. Ghimire S, Flury M, Scheenstra EJ, Miles CA. Jo ur na l P re of. *Sci Total Environ* [Internet]. 2019;135577. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135577>
68. Humbird D, Davis R, Tao L, Kinchin C, Hsu D, Aden A, et al. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. *Natl Renew Energy Lab* [Internet]. 2011;(May):1–147. Available from: <http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/47764.pdf%5Cnpapers3://publication/uuid/A010A50F-E6E1-4445-88E3-B4DBDB2DF51C>
69. Spath P, Ringer M. Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battele Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier. *Nrel*. 2005;(May).
70. Ma X, Pang S, Zhang R, Xu Q. Process simulation and economic evaluation of bio-oil two-stage hydrogenation production. *Appl Sci*. 2019;9(4).
71. Im-orb K, Wiyaratn W, Arpornwichanop A. Technical and economic assessment of the pyrolysis and gasification integrated process for biomass conversion. *Energy* [Internet]. 2018;153:592–603. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.049>
72. MASA tubos y sistemas. Catálogo y Lista de Precios. 2015;1–140.
73. Susmozas AI. Analysis of energy systems based on biomass gasification. 2015;281. Available from: http://www.cccom.urjc.es/informacion/estatutos/archivos/estatutos_urjc.pdf

ANEXOS

ANEXO I: CONFIGURACIÓN DEL PROGRAMA.

Nada más abrir el programa debemos crear una nueva plantilla de simulación para trabajar con sólidos. Debemos señalar la opción *Solids with Metric Units*.



Acto seguido, realizaremos las configuraciones generales de nuestro programa. La configuración quedaría de la siguiente manera.

Global unit set: MET

Al seleccionar este sistema métrico, trabajaremos con las siguientes unidades para cada variable:

Variables	Unidades
Temperatura	°C
Presión	bar
Flujos másicos	Kg/h
Flujos molares	Kmol/h
Flujos volumétricos	m^3/h
Flujos de energía	Gcal

En la misma pestaña, en el apartado *Global settings*, pondremos las siguientes pestañas.

Input Mode: Steady-State

Stream class: MIXCINC

Flow basis: Mass

Ambient Pressure: 1 atm

Ambient temp.: 283,15 K

Free water: No

Operational year: 8766 hr

Global unit set: **MET**

Global settings

Input mode: *Steady-State*

Stream class: **MIXCINC**

Flow basis: **Mass**

Ambient pressure: 1 atm

Ambient temp.: 283,15 K

Valid phases:

Free water: *No*

Operational year: 8766 hr

Luego debemos seleccionar los componentes con los que vamos a trabajar en las distintas biomásas. Tenemos que seleccionar nuestra biomasa como sólido no convencional (*Nonconventional*), igual que la ceniza o char. Además, el carbono que no reacciona es un sólido, que debemos indicarlo como *Solid* en nuestro programa.

Select components:

Component ID	Type	Component name	Alias
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
O2	Conventional	OXYGEN	O2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
H3N	Conventional	AMMONIA	H3N
S	Conventional	SULFUR	S
C	Solid	CARBON-GRAPHITE	C
LODO	Nonconventional		
CENIZA	Nonconventional		

Para finalizar, elegiremos el método de propiedades y opciones *PR-BM*.

Property methods & options

Method filter: **ALL**

Base method: **PR-BM**

Henry components:

Petroleum calculation options

Free-water method: *STEAM-TA*

Water solubility: 3

Electrolyte calculation options

Chemistry ID:

Use true components

Method name: **PR-BM** Methods Assistant...

Modify

EOS: *ESPR*

Data set: 1

Liquid gamma:

Data set:

Liquid molar enthalpy: *HLMX04*

Liquid molar volume: *VLMX04*

Heat of mixing

Poynting correction

Use liquid reference state enthalpy

ANEXO II: CONFIGURACIÓN DE LAS CORRIENTES DE BIOMASA.

Las propiedades físicas de cada corriente no convencional se calculan en el programa con los modelos *HCOALGEN* y *DCOALIGT*.

Las 3 corrientes de biomasa, utilizaremos el modelo *HCOALGEN* con el código 6-1-1-1, definiéndolas luego como *New Pure Component Parameters* nonconventional, eligiendo el PCI como parámetro de cada una.

Property models for nonconventional components

Model name	Option codes
Enthalpy	HCOALGEN 6 1 1 1
Density	DCOALIGT

Required component attributes

PROXANAL ULTANAL SULFANAL

Parameter: HCOMB kJ/kg Temperature units:

Nonconventional component parameter

LODO

11338,9

En rosas y plataneras sólo sería necesario cambiar el último parámetro, con el PCI de cada una:

$$PCI_{\text{banana}} = 10,87 \text{ MJ/kg}$$

$$PCI_{\text{rosas}} = 16,93 \text{ MJ/kg}.$$

Otra corriente de entrada es el aire, cuyas especificaciones se fijan en una subcorriente *Mixed*.

Mixed CI Solid NC Solid Flash Options EO Options Costing Information

Specifications

Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 450 C

Pressure: 1 atm

Vapor fraction:

Total flow basis: Volume

Total flow rate: 3,39 l/min

Solvent:

Composition

Mole-Frac

Component	Value
H2	
O2	0,21
N2	0,79
H2O	
CO	
CO2	
CH4	
H2S	
H3N	
S	
C	
Total:	1

Para la corriente de cenizas estableceremos el modelo con el código 1-1-1-1 que viene por defecto.

Component: **CENIZA**

Property models for nonconventional components

Model name	Option codes										
Enthalpy	HCOALGEN	1	1	1	1						
Density	DCOALIGT										

Required component attributes

PROXANAL **ULTANAL** **SULFANAL**

En la corriente de Lodos vamos a configurar el programa de la siguiente manera:

Main Flowsheet **LODOS (MATERIAL) - Input**

Mixed Cl Solid NC Solid Flash Options EO Options Costing Information

Specifications

State variables

Substream name: **NC**

Temperature: **25** C

Pressure: **1** atm

Total flow basis: **Mass**

Total flow rate: **1,44** gm/min

Composition

Mass-Frac

Component	Value
LODO	1
CENIZA	0
Total: 1	

Component Attribute

Component ID: **LODO**

Attribute ID: **PROXANAL**

Element	Value
MOISTURE	10
FC	10
VM	47,8
ASH	42,2

Component Attribute

Component ID: **LODO**

Attribute ID: **ULTANAL**

Element	Value
ASH	42,2
CARBON	28,9
HYDROGEN	4,8
NITROGEN	4,5
CHLORINE	0
SULFUR	0,9
OXYGEN	18,7



The screenshot shows a software interface with a 'Component Attribute' section. It includes two dropdown menus: 'Component ID' set to 'LODO' and 'Attribute ID' set to 'SULFANAL'. Below these is a table with two columns: 'Element' and 'Value'.

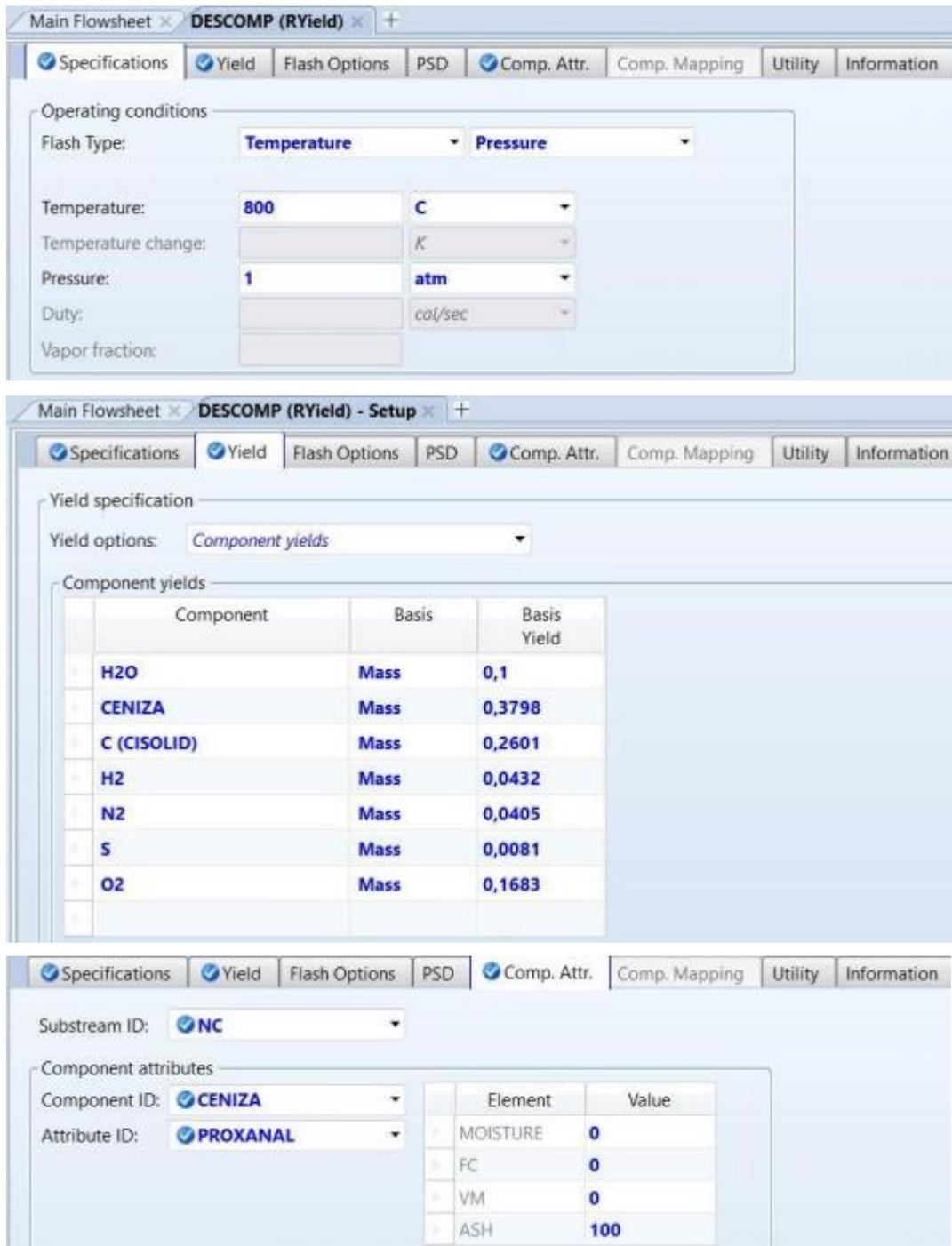
Element	Value
PYRITIC	0,405
SULFATE	0,09
ORGANIC	0,405

En rosas y plataneras se haría exactamente igual, pero con los datos que corresponden a ellas y que podemos ver en el punto **6.1.1. Datos de partida**.

ANEXO III: CONFIGURACIÓN DE EQUIPOS.

Vamos a ver la configuración de los distintos equipos para para nuestro modelo, siendo la misma para las 3 biomásas. Solo existe un cambio en uno de los bloques en Aspen, siendo este bloque el bloque CSEP, en el que cambiamos la cantidad de carbono fijo que separamos por la cantidad de carbono fijo que tenemos qen cada tipo de biomasa. Aquí veríamos la configuración por bloques del programa.

Bloque RYield-DESCOMP



The screenshot displays the configuration for the DESCOMP (RYield) block in Aspen Plus. The interface is organized into several tabs: Specifications, Yield, Flash Options, PSD, Comp. Attr., Comp. Mapping, Utility, and Information. The 'Yield' tab is currently selected.

Operating conditions:

- Flash Type: Temperature (dropdown), Pressure (dropdown)
- Temperature: 800 (input), C (dropdown)
- Temperature change: (input), K (dropdown)
- Pressure: 1 (input), atm (dropdown)
- Duty: (input), cal/sec (dropdown)
- Vapor fraction: (input)

Yield specification:

- Yield options: Component yields (dropdown)

Component yields table:

Component	Basis	Basis Yield
H2O	Mass	0,1
CENIZA	Mass	0,3798
C (CISOLID)	Mass	0,2601
H2	Mass	0,0432
N2	Mass	0,0405
S	Mass	0,0081
O2	Mass	0,1683

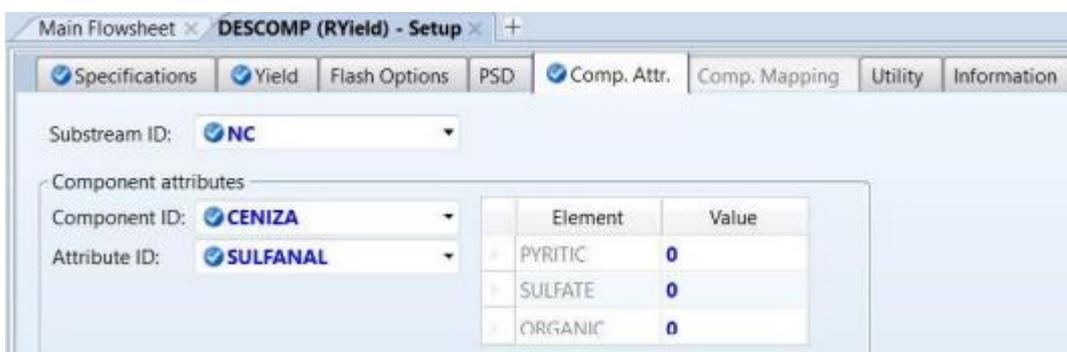
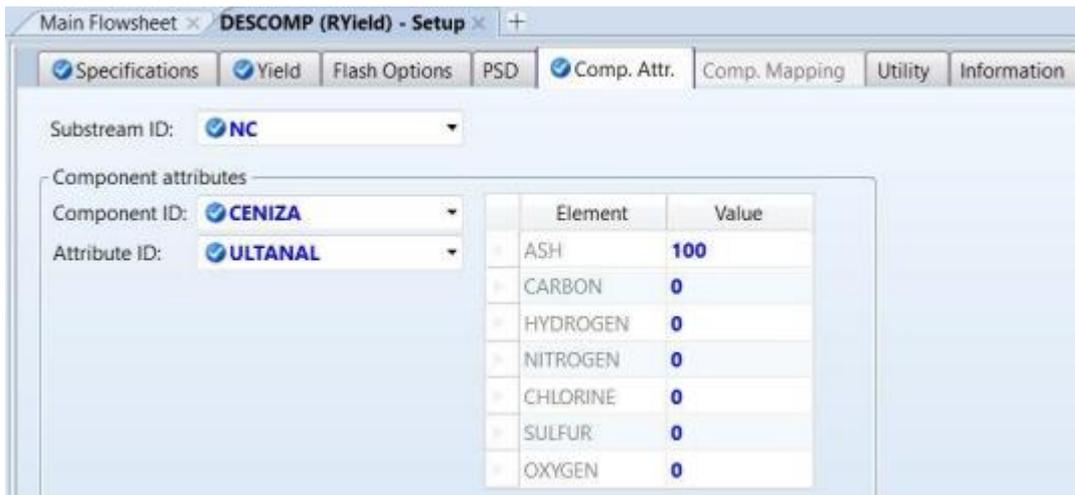
Substream ID: NC (dropdown)

Component attributes:

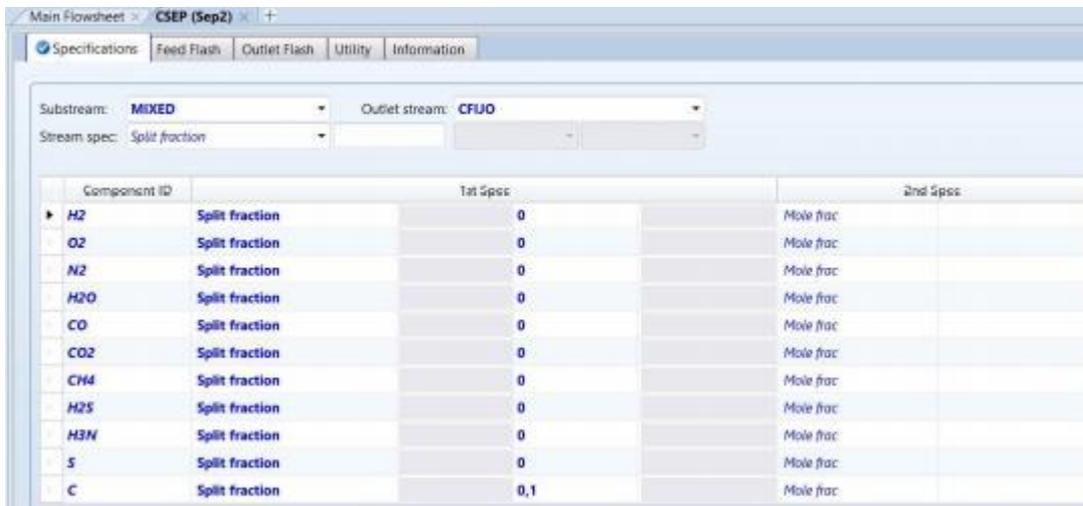
- Component ID: CENIZA (dropdown)
- Attribute ID: PROXANAL (dropdown)

Component attributes table:

Element	Value
MOISTURE	0
FC	0
VM	0
ASH	100



Bloque Sep2-CSEP



Es aquí, en la siguiente ilustración, donde debemos tener en cuenta que los valores de carbono fijo cambian para cada biomasa. En *1st spec* debemos poner 0,064 para banano y 0,1182 para rosas.



Main Flowsheet × CSEP (Sep2) × +

Specifications Feed Flash Outlet Flash Utility Information

Substream: **NC** Outlet stream: **CFUO**

Stream spec: Split fraction

Component ID		1st Spec	2nd Spec
LOD0	Split fraction	0	Mass frac
CFVZA	Split fraction	0	Mass frac

Bloque RStoic-RNOEQ

Main Flowsheet × RNOEQ (RStoic) × +

Specifications Reactions Combustion Heat of Reaction Selectivity PSD Component Attr. Utility Information

Operating conditions

Flash Type: **Temperature** **Pressure**

Temperature: **800** **C**

Pressure: **1** **atm**

Duty: **cal/sec**

Vapor fraction:

Edit Stoichiometry ×

Reaction No.: **1**

Reactants		Products	
Component	Coefficient	Component	Coefficient
N2	-0,5	H3N	1
H2	-1,5		

Products generation

Molar extent: **kmol/hr**

Fractional conversion: **1** of component **N2**

➡ Close

Edit Stoichiometry ×

Reaction No.: **2**

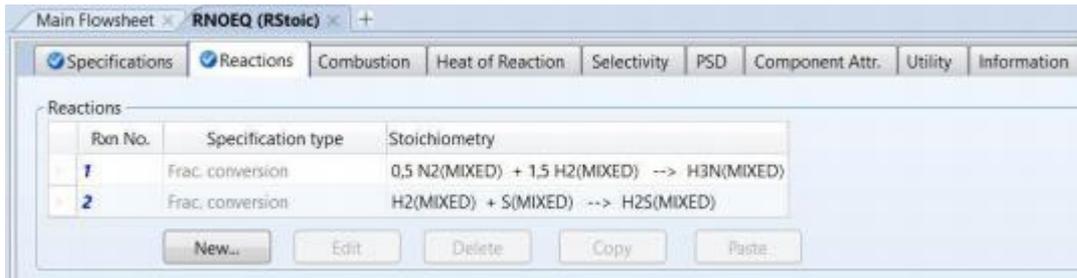
Reactants		Products	
Component	Coefficient	Component	Coefficient
H2	-1	H2S	1
S	-1		

Products generation

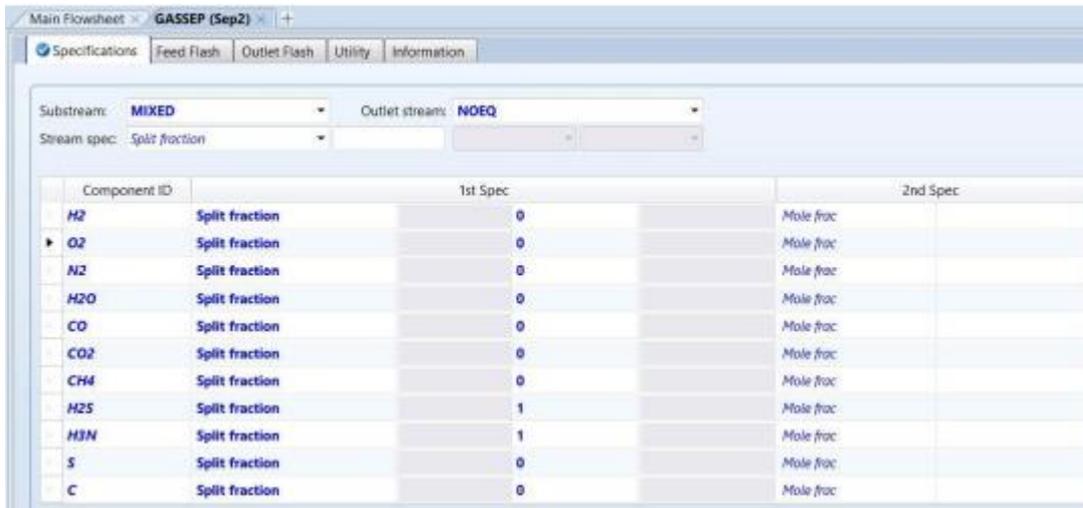
Molar extent: **kmol/hr**

Fractional conversion: **1** of component **S**

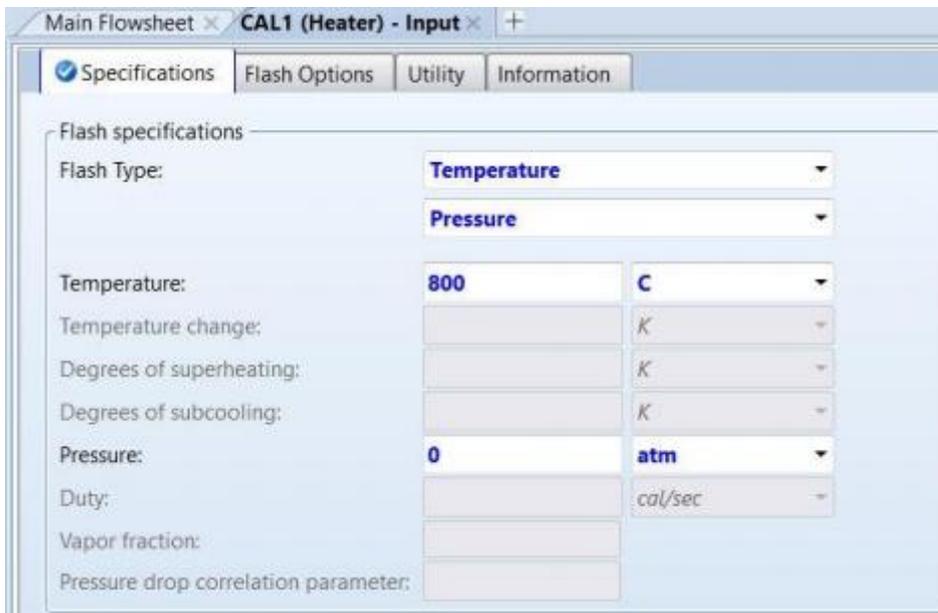
➡ Close



Bloque Sep2-GASSEP



Bloque Heater-CAL1



Bloque RGibbs-GASIF1

Main Flowsheet × GASIF1 (RGibbs) × +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

Calculation option:
Calculate phase equilibrium and chemical equilibrium

Operating conditions

Pressure: 1 atm

Temperature: K

Heat Duty: cal/sec

Phases

Maximum number of fluid phases: 0

Maximum number of solid solution phases: 0

Include vapor phase

Merge all CISOLID species into the first CISOLID substream

Main Flowsheet × GASIF1 (RGibbs) × +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

RGibbs considers all components as products

Identify possible products

Define phases in which products appear

Hydrate-check: Rigorous

Products

Component	Valid phases
H2	Mixed
O2	Mixed
N2	Mixed
H2O	Mixed
CO	Mixed
CO2	Mixed
CH4	Mixed
C	PureSolid

Main Flowsheet × GASIF1 (RGibbs) × +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

Non-reacting feed components

Component	Mole flow kmol/hr	Fraction
N2		1

Bloque Sep2-CENSEP

Main Flowsheet × CENSEP (Sep2) × +

Specifications Feed Flash Outlet Flash Utility Information

Substream: NC Outlet stream: CENIZAS

Stream spec: Split fraction

Component ID	1st Spec	2nd Spec
LODO	Split fraction 0	Mole frac
CENIZA	Split fraction 1	Mole frac

Bloque RGibbs-GASIF2

Main Flowsheet × GASIF2 (RGibbs) × +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

Calculation option:
Restrict chemical equilibrium - specify temperature approach or reactions

Operating conditions:

Pressure: 1 atm

Temperature: 800 C

Heat Duty: cal/sec

Phases:

Maximum number of fluid phases: 0

Maximum number of solid solution phases: 0

Include vapor phase

Merge all CISOLID species into the first CISOLID substream

Main Flowsheet × GASIF2 (RGibbs) × +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

RGibbs considers all components as products

Identify possible products

Define phases in which products appear

Hydrate-check: Rigorous

Products

Component	Valid phases
H2	Mixed
O2	Mixed
N2	Mixed
H2O	Mixed
CO	Mixed
CO2	Mixed
CH4	Mixed
C	PureSolid

Main Flowsheet × GASIF2 (RGibbs) × +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

Non-reacting feed components

Component	Mole flow kmol/hr	Fraction
N2		1

Main Flowsheet x GASIF2 (RGibbs) x +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD Utility Information

Restrict chemical equilibrium

Entire system with temperature approach K

Individual reaction

Reactions

Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Temp. approach	C + 0,5 O2 --> CO
2	Temp. approach	C + H2O --> CO + H2
3	Temp. approach	C + CO2 --> 2 CO
4	Temp. approach	C + 2 H2 --> CH4

New... Edit Delete

Edit Stoichiometry

Reaction No.: 1

Reactants

Component	Coefficient
C	-1
O2	-0,5

Products

Component	Coefficient
CO	1

Products generation

Molar extent: kmol/hr

Temperature approach: 500 DELTA-C

Close

Edit Stoichiometry

Reaction No.: 2

Reactants

Component	Coefficient
C	-1
H2O	-1

Products

Component	Coefficient
CO	1
H2	1

Products generation

Molar extent: kmol/hr

Temperature approach: -286,9 DELTA-C

Close

Edit Stoichiometry

Reaction No.: **3**

Component	Coefficient
C	-1
CO2	-1

Component	Coefficient
CO	2

Products generation

Molar extent: *kmol/hr*

Temperature approach: **-227,1** **DELTA-C**

Edit Stoichiometry

Reaction No.: **4**

Component	Coefficient
C	-1
H2	-2

Component	Coefficient
CH4	1

Products generation

Molar extent: *kmol/hr*

Temperature approach: **-324** **DELTA-C**

Bloque Mix-MIX1

Main Flowsheet **MIX1 (Mixer)**

Flash Options | Information

Mixer specifications

Pressure: *atm*

Valid phases: *Vapor-Liquid*

Temperature estimate: *K*

Convergence parameters

Maximum iterations:

Error tolerance:

Bloque Sep2-GSEP

Main Flowsheet × GSEP (Sep2) × +

Specifications | Feed Flash | Outlet Flash | Utility | Information

Substream: MIXED | Outlet stream: GASES

Stream spec: Split fraction

Component ID		1st Spec	2nd Spec
H2	Split fraction	1	Mole frac
O2	Split fraction	1	Mole frac
N2	Split fraction	1	Mole frac
H2O	Split fraction	1	Mole frac
CO	Split fraction	1	Mole frac
CO2	Split fraction	1	Mole frac
CH4	Split fraction	1	Mole frac
H2S	Split fraction	1	Mole frac
NIN	Split fraction	1	Mole frac
S	Split fraction	0	Mole frac
C	Split fraction	0	Mole frac

Bloque Mix-MIX2

Main Flowsheet × MIX2 (Mixer) × +

Flash Options | Information

Mixer specifications

Pressure: 0 atm

Valid phases: Vapor-Liquid

Temperature estimate: K

Convergence parameters

Maximum iterations: 30

Error tolerance: 0,0001