

PIROLISIS Y GASIFICACION

Para poder dar una imagen esquemática del conjunto de reacciones que tienen lugar en alguna medida en un sistema complejo sometido a fuertes acciones térmicas, tratando de mantener la imagen del hecho físico ya que el químico puede ser más difícil de retener para los no profesionales de la química, diremos que cuando sometemos a una sustancia a una acción térmica (calentamiento) sin la aportación de comburente exterior que contenga oxígeno (aire, agua, dióxido de carbono etc) estamos refiriéndonos a las transformaciones que tengan lugar como transformaciones producidas en condiciones de pirólisis.

Si el proceso tiene lugar con aportación de comburente exterior, de tal manera que la cantidad de oxígeno es claramente inferior a la necesaria para transformar los elementos químicos presentes en el material inicial en las formas oxidadas estables (CO_2 y H_2O) estamos refiriéndonos al proceso como un caso de gasificación.

Si el proceso tiene lugar con una aportación de oxígeno tal que se aproxima a la cantidad necesaria para formar las especies oxidadas estables mencionadas en el párrafo anterior, cantidad conocida como la estequiométrica de combustión, o en términos térmicos la que define la relación de equivalencia E , nos encontramos refiriéndonos a procesos de combustión en los que puede ocurrir que exista oxígeno en exceso $E > 1$ o bien defecto de oxígeno $E < 1$. Una relación de equivalencia bastante menor que la unidad $E \ll 1$ define, en consecuencia un proceso de gasificación aunque puede ocurrir y de hecho ocurre, como veremos, que un proceso de pirólisis tenga una relación de equivalencia aceptable, distinta de cero si en la materia de partida se contiene oxígeno. Lo que define la condición de pirólisis es la nula o muy baja aportación de oxígeno pero si éste existe en cantidad suficiente en la materia de partida puede ocurrir que el producto final de un proceso de pirólisis no contenga ningún material combustible en estado sólido lo que corresponde a una gasificación completa.

Sobresimplificando el problema, cuando sometemos a una elevación de temperatura a un combustible de naturaleza compleja, a medida que se alcanzan determinados niveles se van liberando aquellas sustancias que son volátiles a esas temperaturas y que existen o se pueden formar; De este modo, se puede entender la producción de sustancias como agua, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, CH₃OH etc, que son moléculas pequeñas y que por la elevada proporción de hidrógeno y oxígeno que contienen hacen que el residuo se enriquezca progresivamente en carbono, de tal manera que en un proceso lento el sistema final contendría en equilibrio una mezcla de los gases descritos y carbon. La incorporación de oxígeno en grandes cantidades conduciría a la formación de CO₂ o a su mezcla con CO (dependiendo de la temperatura final) y la inexistencia de carbon y la incorporación de cantidades limitadas - proporciones menores que las que define la relación de equivalencia - a mezclas de gases con proporciones apreciables de CO, CH₄, etc. - condiciones de gasificación - que definen un gas combustible que puede ser utilizado en diversas aplicaciones.

La aportación de oxígeno puede ser medida por la suma de aportaciones diferentes: la propia de la constitución de materiales lignocelulósicos, la contenida en la humedad que acompaña normalmente al material o la incorporada con los gases comburentes o de gasificación en forma de oxígeno molecular (Aire) vapor de agua o monóxido o dióxido de carbono.

El sistema descrito tiene que ser concebido como un conjunto de materiales de partida en el que según el modo de operación (evolución de la temperatura con el tiempo) pueden producirse determinadas transformaciones o no, o pueden producirse, preferentemente, algunas transformaciones con respecto a otras también posibles; Así, a temperaturas bajas, el agua no reacciona con los combustibles y se separa como en un proceso de secado mientras que a temperatura elevada reaccionara en un esquema de gasificación. De modo parecido, el agua formada por rotura molecular, a temperaturas suficientemente elevadas para ello pero no lo bastante elevadas para producir reacción se eliminara del sistema como agua consumiendo oxígeno e hidrógeno, no produciendo gas combustible y dejando residuo carbonoso en lo que se conoce como proceso de

carbonización clásico y que definimos como de pirólisis lenta.

Las consideraciones efectuadas en el párrafo anterior permiten intuir que un sistema formado por una biomasa determinada y un comburente definido evolucionará con el tiempo a cada temperatura y producirá finalmente un conjunto de productos también definido. Evolución predecible en función del conocimiento termodinámico existente y que, de un modo muy resumido presentamos en las figuras 1, 2 y 3, que reflejan la composición final de equilibrio para un sistema tipo de composición de partida especificada en función del contenido en humedad y de la relación de equivalencia. En los procedimientos de determinación mediante análisis termogravimétrico y térmico-diferencial se caracterizan los componentes gaseosos mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas y existe tal bagaje de información que hoy existen también distintos programas simuladores que permiten establecer la composición final de equilibrio a partir de los datos de composición inicial, del comburente y de la temperatura de operación; Paquetes como CHEMCAD están disponibles para PC.

Dinámica de los procesos de pirólisis gasificación

Como los procesos de gasificación comportan reacciones químicas, generalmente, de carácter exotérmico, la temperatura suele elevarse. Por acuerdo no establecido a nivel internacional pero generalmente aceptado suele describirse específicamente la pirólisis como el comportamiento térmico de la biomasa a temperatura inferior a 600 °C, comportamiento que en condiciones de evolución suficientemente lenta es predecible para la situación final de equilibrio.

El problema que se suele plantear es que dicha situación final es el resultado de un gran número de transformaciones que generan unos productos finales conformados por moléculas muy sencillas (H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , etc) partiendo de materiales que suelen ser muy complejos (lignina, celulosa, aceites, proteínas etc) y que las transformaciones efectuadas requieren una gran cantidad de transformaciones menores que han de

producirse sucesivamente en un sistema heterogeneo en el que algunas transformaciones tienen lugar en fase sólida pero otras ocurren en fase gaseosa ya que muchos componentes del sistema al ir reduciendo su tamaño molecular aumenta la volatilidad y una sustancia en estado gaseoso si tiene oportunidad de salir del sistema produce un resultado de reacción que no se corresponde con lo definido anteriormente.

UNA ALIMENTACION UNICA PUEDE DAR DISTRIBUCIONES DE PRODUCTOS DISTINTAS SEGUN LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO, EL TIEMPO DE PERMANENCIA DE LOS GASES EN EL REACTOR Y LA TEMPERATURA ALCANZADA.

Si los gases generados en el sistema permanecen en condiciones de reacción (temperatura-composición) durante tiempos del orden de varios segundos, es razonable que la composición final se aproxime a la describible para condiciones de equilibrio que representaría la composición para tiempo infinito especificada en las figuras adjuntas. Por el contrario, tiempos de permanencia de los gases en el sistema en reacción darán composiciones que pueden tener muy poco que ver con lo reflejado en las mencionadas figuras.

Son particularmente interesantes tres formas globales de operación :

- a) Procesos de gasificación con tiempos de permanencia elevados para el gas.
- b) Procesos de pirólisis lenta.
- c) Procesos de pirólisis rápida.

Procesos de gasificación

Realmente no es preciso insistir en el tiempo de permanencia del gas ya que en esta aplicación se pretende obtener como único producto el conjunto de gases combustibles que han de ser utilizados en alguna aplicación externa al llamado generador. Existe una

gran variedad de equipos generadores de gas que definen distintos modos de contacto combustible comburente así como diferente distribución de productos. La operación con oxígeno como agente gasificador, aire, aire enriquecido en oxígeno, vapor de agua o mezcla de estos gases da, para cada tipo de contactor, una gama enorme de posibles productos de tal modo que el llamado "gas de productor" puede ser muy diverso.

Los dispositivos de contacto entre el combustible y el comburente pueden ser también muy diferentes pero respecto al sentido de flujo del gas y del sólido a gasificar se clasifican en dos grandes grupos: Gasificadores en contracorriente (normalmente llamados updraft) y gasificadores en corriente directa (normalmente llamados downdraft). Los nombres en inglés se definen al suponer que el flujo de sólidos es siempre vertical descendente.

Generador en contracorriente

El esquema de la fig.4 (tomada de SERI) esquematiza el funcionamiento y el perfil de temperaturas de un generador típico operando con biomasa húmeda. En la zona superior se produce el secado (eliminación de la humedad libre) que es un proceso endotérmico con consumo de unas 600 Kcal/Kg de agua evaporada. La segunda zona en sentido descendente define la eliminación de agua de constitución, etapa de naturaleza exotérmica que elevaría por sí sola la temperatura del sólido a 450 °C, efecto claramente exaltado por la presencia de gases de mayor temperatura. En la zona superior a 600 °C (873 K) se considera que se entra en la zona de gasificación propiamente dicha y consiste en dos franjas en las que, en la superior se produce la reducción de gases como CO₂, H₂O para formar CO y H₂, consumo de energía térmica y enfriando los gases ascendentes. En la zona inferior se produce el contacto de los gases de alimentación (aire, oxígeno puro, vapor de agua o mezcla de gases) con la fase final de la descomposición de la madera que suele ser carbono casi puro más las cenizas propias de la madera (óxidos alcalinos) y sílice; En dicha zona se produce el calentamiento de los gases con el enfriamiento de las cenizas más las reacciones de

oxidación de los residuos de madera por el oxígeno de la alimentación en reacciones exotérmicas de formación de CO y CO₂. La tabla 1, define el conjunto de reacciones más importante en la zona de gasificación con sus características térmicas a dos temperaturas a fin de dar una referencia sus posibles variaciones.

En la zona de gasificación $T > 600$ °C, las velocidades de reacción son suficientemente elevadas como para poder suponer que en los tiempos de permanencia del gas en ella se alcanzan condiciones próximas al equilibrio; Es decir, es razonablemente sencillo calcular la composición del gas a la salida de la zona de gasificación/entrada a zona de pirólisis fijando las proporciones relativas de aire/madera seca o, mejor, oxígeno/madera seca. (Aprox. se requiere 1,5 g O₂/g madera seca o 6,5 g de aire/g de madera seca) relación que se concreta en la relación de equivalencia que hemos definido anteriormente.

En la zona de pirólisis las cosas ocurren de modo diferente, la temperatura es inferior a 600 °C y las reacciones no son lo bastante rápidas como para aceptar que en toda situación se alcancen condiciones próximas al equilibrio así, en el gas pueden existir moléculas orgánicas producidas por fractura de otras mayores que reaccionarían con otros componentes del gas a temperaturas superiores o simplemente se fragmentarían nuevamente pero que en estas condiciones lo hacen con tal lentitud que, en los tiempos de permanencia en la zona, no sufren grados de transformación notable y salen a la zona de secado e incluso al exterior de tal modo que al enfriarse todavía más **condensan formando los alquitranes de todos conocidos que si condensan sobre superficies en forma sólida**, son los llamados hollines.

considerando un valor típico de madera seca en un análisis sobre base libre de cenizas y de azufre:

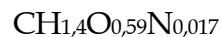
C ---- 52,50 %

H ---- 6,16 %

O ---- 41,24 %

N ---- 0,10 %

Se puede obtener un gas combustible, una vez condensados los alquitranes y la humedad en exceso sobre la de equilibrio con un poder calorífico inferior de -20.900 Kj/kg. La composición indicada define una madera de formula empirica.



Gasificador descendente (downdraft o en corriente directa)

La gran diferencia conceptual entre un gasificador en corriente directa y el de contracorriente está en que en corriente directa los gases liberados en las etapas de pirólisis y zona reductora de la etapa de gasificación han de pasar necesariamente por la zona de la alta temperatura de la zona de oxidación en la etapa final de la gasificación lo que impone una serie de condiciones como que los alquitranes tienden a desaparecer en el producto final y el agua liberada que en ascendente sale del sistema sin oportunidad de reaccionar (zona de secado) alcanza los mas altos niveles de conversión. La cosecuencia global es que los gases tienden a salir del sistema a menor temperatura, (menor calor sensible) pero con una composición tal que su poder calorífico es superior; La suma del poder calorifico mas el calor sensible es la misma para el mismo sistema, con iguales perdidas y con la misma relación de euivalencia. La fig.5. determina el esquema conceptual del reactor.

Gasificación de residuos forestales

La gasificación de combustibles sólidos

La gasificación de un sólido es un proceso termoquímico que engloba la descomposición térmica de la materia orgánica y la acción de un gas que reacciona principalmente con el residuo carbonoso procedente de esa descomposición térmica.

El término genérico gasificación engloba una gran variedad de procesos en los que pueden obtenerse muy diversos productos. Basándose en el agente gasificante empleado puede establecerse una primera clasificación de los procesos de gasificación:

- Con aire.

La reacción de combustión parcial con el aire da lugar a una reacción exotérmica que da lugar a un gas de bajo poder calorífico, que será aprovechado con fines de carácter energético.

- Con oxígeno.

Se produce un gas de poder calorífico medio, pero de mayor calidad al no estar diluido con N₂. Además de aplicaciones de carácter energético puede utilizarse como gas de síntesis para la obtención de metanol.

- Con vapor de agua y/o oxígeno (o aire).

Se produce un gas enriquecido en H₂ y CO que se puede utilizar como gas de síntesis para diversos compuestos (amoníaco, metanol, gasolinas, etc).

- Con hidrógeno.

Se produce un gas de alto contenido energético que, por tener altos porcentajes de metano, puede utilizarse como sustituto del gas natural.

Otra clasificación interesante de los procesos de gasificación utiliza como criterio el movimiento relativo de los agentes gasificante y sólido gasificado en el interior del gasificador. En base a este

criterio los principales tipos de gasificadores son: de lecho móvil (también denominado de lecho fijo) en corrientes paralelas (downdraft) o en contracorriente (updraft), y de lecho fluidizado. Otros tipos de gasificadores utilizados en menor medida son los hornos rotatorios, reactores ciclónicos, lechos fluidizados circulantes, de arrastre, etc. Más adelante nos centraremos en algunos gasificadores y los describiremos más en detalle.

Termoquímica del proceso de gasificación

En el proceso de gasificación tienen lugar una gran variedad de reacciones cuyo orden e importancia relativa dependen de las condiciones de operación y del agente gasificante utilizado, pero que pueden agruparse en tres bloques o etapas en los que conceptualmente puede dividirse un proceso de gasificación:

Pirólisis o descomposición térmica, en la que mediante calor, el sólido original se descompone en una mezcla sólido, líquido, gas. Al sólido originado en esta etapa se le suele denominar char y, a los líquidos, debido a la presencia mayoritaria de alquitranes y vapores condensables, tar. Puede incluirse aquí el proceso de secado que tiene lugar al entrar la biomasa al gasificador, aunque este proceso no implica ninguna reacción química.

Oxidación o combustión. Tiene lugar cuando el agente gasificante es un oxidante como oxígeno o aire e implica el conjunto de reacciones de oxidación, tanto homogéneas como heterogéneas, fundamentalmente exotérmicas, mediante las que se genera el calor necesario para que el proceso se mantenga.

Reducción o gasificación. La constituyen las reacciones sólido-gas o en fase gas, mediante las que el sólido remanente se convierte en gas. Se trata de reacciones fundamentalmente endotérmicas, algunas de las cuales tienen lugar en muy poca extensión, o solo tienen lugar en determinadas condiciones, como ocurre con algunas reacciones de hidrógenación y/o reformado.

Las etapas de oxidación y reducción pueden considerarse conjuntamente en una sola etapa de gasificación en la que tienen lugar todo tipo de reacciones posibles entre el char y la mezcla gaseosa presente.

Existen una serie de factores que influyen en el proceso de gasificación, pudiendo distinguirse entre los que se refieren al modo de operación y al sólido gasificado, y los que son inherentes al diseño del gasificador y de los equipos auxiliares. Iremos pues examinando estos grupos de factores uno a uno.

Factores de operación

Temperatura

La temperatura es un parámetro importante en todas las etapas, y por tanto en el rendimiento final del proceso. En concreto, las proporciones entre char, tar y gas en los productos de pirólisis dependen estrechamente de la velocidad de calentamiento y de la temperatura final alcanzada. Como idea general puede decirse que a altas velocidades de calentamiento y alta temperatura final se produce mayoritariamente gas, mientras que a temperaturas finales y velocidades de calentamiento menores se producen mayoritariamente líquidos o sólidos.

En los gasificadores de lecho fluidizado se tiene normalmente velocidades de calentamiento altas (hasta miles de $^{\circ}\text{C}/\text{seg}$), mientras que en los reactores de lecho móvil las velocidades de calentamiento suelen ser moderadas (del orden de 0,2 - 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{seg}$).

En la etapa de gasificación propiamente dicha, dada la reversibilidad de la mayoría de las reacciones, la temperatura influye en los equilibrios de reacción. En general para distintos combustibles puede decirse que el aumento de temperatura favorece el aumento del contenido en el gas producto de H_2 y CO en detrimento del CH_4 y del H_2O .

Presión

En general el aumento de la presión desfavorece las reacciones de gasificación, aumentando las proporciones de hidrocarburos y alquitranes. Los gasificadores de lecho móvil suelen trabajar a presión atmosférica y los de lecho fluidizado suelen trabajar a presión, alcanzándose hasta los 30 bars en algunos casos.

Relación agente gasificante/residuo

Es uno de los parámetros más importantes en la gasificación, especialmente cuando está se autoabastece energéticamente mediante la oxidación parcial, con aire u oxígeno del residuo tratado.

Valores excesivamente bajos de este parámetro pueden no generar la cantidad suficiente de energía para mantener el proceso en las condiciones adecuadas, produciéndose una disminución del rendimiento. Por otro lado, cuando el agente gasificante es aire, existe además un efecto de dilución por parte del N₂. Por ello hay un valor óptimo de la relación gasificante/residuo para cada proceso, que depende básicamente de la composición del residuo gasificado. Así, por ejemplo, cuando se trata de biomasa forestal la relación óptima en peso de aire/biomasa se ha comprobado que está entre 0,5 y 1,6 para los gasificadores de lecho fluido, y alrededor de 1,5 para los gasificadores de lecho móvil. Así se conjuga, por un lado el aumento de temperatura que produce una disminución de la proporción de residuo sólido y condensables generados en la etapa de pirólisis, y por otro la disminución de la calidad del gas.

Factores dependientes del residuo gasificado

Análisis elemental

El contenido en Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre, Cloro y Oxígeno. Influye en la proporción agente gasificante/residuo óptima, además de delimitar la producción de contaminantes del tipo de óxidos de Nitrógeno y/o Azufre, o de Cloruro de Hidrógeno.

Análisis inmediato

Nos da el contenido en cenizas, material volátil y carbono fijo. El material volátil sería el que abandona el sólido durante un proceso de pirólisis. El carbono fijo y las cenizas constituirían el sólido residual.

El contenido en cenizas nos dice la cantidad de sólidos que será necesario retirar del gasificador por unidad de masa procesada. Aunque se han gasificado residuos con hasta un 24% de cenizas, no es deseable sobrepasar un contenido del 10 %. Estas cenizas se han de retirar del gasificador para evitar su acumulación. En los gasificadores de lecho móvil esto se hace extrayéndolas por la parte inferior, y en los de lecho fluidizado la velocidad del gas ha de garantizar el arrastre de las cenizas.

Propiedad importante de las cenizas es su punto de fusión. Si este se sobrepasa se pueden formar escorias que obstruyan los equipos. Así mismo, las cenizas, al ser inertes, no intervienen en los equilibrios químicos de las reacciones de gasificación, pero pueden tener un efecto catalítico acelerando la reacción de gasificación del residuo carbonoso con vapor de agua, especialmente al existir óxidos metálicos como K_2O , CaO , MgO , P_2O_5 , etc.

Poder Calorífico

Puede indicarse el superior o el inferior. Es el parámetro que determina la máxima energía aprovechable de un residuo desde el punto de vista de su uso como combustible.

Tamaño y características de partícula

Hay que tener presente que en el proceso va a tener lugar un calentamiento de las partículas, la difusión de reactivos hacia la partícula y de productos desde esta hacia el medio gaseoso que la rodea, y reacciones sólido-gas en la superficie sólida. Por esto el tamaño de partícula influye en el tiempo necesario para que el proceso tenga lugar y en el volumen de reactor adecuado para ello. En el caso de los lechos fluidos este parámetro incide además sobre la velocidad mínima de fluidización. Para variar el tamaño de

partícula se pueden considerar la densificación y la molienda, pero estas posibilidades incurren en unos costes adicionales.

Por otro lado residuos poco densos pueden crear problemas de formación de canalizaciones preferenciales o dificultar la fluidización. En los lechos fijos pueden crearse problemas de pérdida de carga y el colapso del movimiento del lecho, dependiendo de la forma de las partículas.

Humedad

Influye sobre la viabilidad del proceso. Influye sobre el balance térmico del proceso pues una parte del calor producido debe utilizarse para evaporar esa cantidad de agua. También influye sobre la composición del gas de salida, incluso desplazando algunas reacciones. En general se aceptan humedades de entre 10 y 20 % para lechos móviles y hasta el 40 % para lechos fluidos.

Existen por tanto distintos tipos de equipos adecuados para el tratamiento de sólidos de características diferentes dependiendo de cuales sean las aplicaciones buscadas. Pasaremos pues a describir los principales tipos de gasificadores, su funcionamiento, y las ventajas de unos frente a otros, de forma que resulte más fácil la selección del equipo adecuado para una aplicación determinada.

Principales tipos de gasificadores

Existen muy variadas configuraciones de reactores para llevar a cabo procesos de gasificación, dado que aunque existen unos modelos básicos, la imaginación de los diseñadores ha llevado a nuevos modelos, y a asociaciones, buscando siempre la mejora de la calidad del gas y una mejor adaptación al objetivo perseguido.

Por ello parece más interesante centrarse en los modelos básicos, con sus características de operación, ventajas e inconvenientes, lo que sin duda nos permitirá entender el funcionamiento de

modelos más complejos.

LECHO FLUIDIZADO

Se trata de un tipo de gasificador en el que el sólido es mantenido en suspensión mediante el gas. En general, no podemos distinguir zonas más o menos diferenciadas en las que se lleven a cabo los distintos procesos de secado, pirólisis, etc. Cada partícula es sometida de forma instantánea-consecutiva-simultánea a estos procesos en cualquier punto del gasificador tras su entrada en él, siendo finalmente las cenizas elutriadas por el gas emergente.

Estas características de elevada velocidad de reacción y excelente mezcla hacen que los perfiles de temperatura y conversión sean uniformes a lo largo del reactor, permitiendo un control muy preciso de las condiciones de operación. Esta es también la causa de la alta capacidad específica (Kg de sólido/ m³ de reactor) frente a otros tipos de reactores, por lo que, para unidades de gran tamaño (más de 100 Mw) resultan más interesantes. La operación con estas unidades a presión, también ayuda a disminuir el tamaño del reactor. Por todo esto son los favoritos para la utilización en ciclos termodinámicos avanzados (IGCC o CHP).

Dentro de los gasificadores de lecho fluidizado podríamos distinguir varios subtipos, entre los que el lecho fluidificado circulante parece destacar. En estos lechos fluidos circulantes, o CFBs, el lecho se encuentra en condiciones de fluidización rápida y los sólidos son arrastrados, debiendo ser recogidos y recirculados. En estas condiciones el contacto sólido-gas es mejor que en otros regímenes de fluidización y la uniformidad en temperatura y conversión son mayores que en el lecho fluido convencional. Se reduce así mismo la tendencia de las partículas a aglomerarse pudiendo adicionarse reactantes gaseosos a diferentes niveles. La complejidad de los equipos, sin embargo aumenta, produciéndose mayor desgaste debido a las mayores velocidades de los sólidos.

En cualquier caso, característica común a los diversos tipos de lechos fluidos, junto con el buen contacto sólido-gas, la alta capacidad específica y el buen control de las condiciones antes mencionados, es un contenido medio en alquitranes para el gas de salida, y como principal desventaja, un importante arrastre de sólidos.

GASIFICADOR DE LECHO MÓVIL EN CONTRACORRIENTE (UPDRAFT)

En el gasificador Updraft, sólido y gas se mueven en sentidos contrarios, normalmente el sólido descendente y el gas ascendente. Vamos, pues, a seguir el proceso que sigue una partícula de biomasa desde que entra al gasificador hasta su conversión a gas, en este tipo de reactor.

La partícula se encuentra primero con gases calientes procedentes de las zonas inferiores lo que aumenta su temperatura a medida que desciende en el lecho, a costa del calor sensible de los gases ascendentes. Inicialmente la partícula se seca y a determinada temperatura comienzan los procesos de pirólisis, generándose los gases que ascienden a la salida del reactor. Como productos de pirólisis también aparecen mezclados con el gas alquitranes y vapores condensables que salen del gasificador sin craquear o quemar.

Continuando en sentido descendente, la partícula, que ya es char, se encuentra con los gases de combustión y el oxígeno en defecto necesario para mantener térmicamente el proceso. Tienen lugar entonces reacciones de oxidación y reducción entre el sólido y la mezcla gaseosa presente, con lo que el gas producido en esta zona se mezclará con el producido en la superior de pirólisis componiendo el gas producto que sale del gasificador.

El perfil de temperatura es tal que va aumentando a medida que se baja en el reactor, alcanzándose un pequeño máximo antes de llegar al extremo caliente. La conversión también aumenta a medida que se desciende en el reactor, alcanzando prácticamente el 100 % del sólido en el extremo caliente.

Este gasificador es de fácil construcción y operación y su eficacia térmica es alta. La baja temperatura de salida del gas, un gas adecuado para combustión directa, es otra ventaja. El principal inconveniente es que el gas producido contiene los alquitranes y condensables producidos en el proceso de pirólisis inicial de las partículas, por lo que el proceso de limpieza del gas puede volverse tecnológicamente complejo y económicamente costoso. Esta clase de gasificador ha sido probado principalmente en plantas de poca potencia.

Además, los gasificadores de lecho móvil tienen una serie de características como son la alta conversión, bajo arrastre de sólidos, y fácil construcción y operación antes comentadas. Inconvenientes son la baja capacidad específica y peligro de fusión de cenizas.

GASIFICADOR DE LECHO MOVIL EN CORRIENTES PARALELAS (DOWNDRAFT)

En el gasificador en lecho móvil en corrientes paralelas sólido y gas se mueven en el mismo sentido, normalmente descendente, de ahí el nombre de downdraft.

Una partícula que entra al gasificador por la parte superior sufre sucesivamente los procesos de secado y pirólisis al someterse a un progresivo aumento de temperatura en su camino descendente. Este perfil de temperatura es debido fundamentalmente a la conducción de calor o radiación a temperaturas lo bastante altas, desde la parte inferior, en la que se está generando mediante la combustión parcial de los productos que allí llegan.

Gases, tar y char, descienden hasta la zona de oxidación donde, con el oxígeno introducido, se proporciona la energía necesaria para mantener térmicamente el proceso. Esto quiere decir que es así como se provoca el perfil de temperaturas de la parte superior del reactor, y aumenta el calor sensible y temperatura de los productos que continúan su camino descendente.

Al haber sufrido estos cambios en calor sensible y temperatura, aún cuando cesa el aporte de oxígeno y se entra por tanto en una zona de reducción, los productos continúan reaccionando entre sí en, lo que da como resultado una disminución de la temperatura, y un incremento de la cantidad y calidad del gas producido.

Dado el perfil de temperatura y la historia térmica de los productos, al haber atravesado previamente una zona de alta temperatura, los tar o alquitranes, están en muy pequeña proporción en el gas producto. Para evitar que existan zonas frías o perfiles radiales de temperatura, y que de esta forma se puedan escapar los tar, es necesario un buen sistema de distribución del oxidante, además de reducir la sección del gasificador en la zona de oxidación.

Este gasificador es de fácil construcción y operación y su principal ventaja es la citada del bajo contenido en tar de los gases. La tendencia actual es a juntar las zonas de pirólisis y oxidación en

una sola, de forma que los productos de pirólisis se producen y se queman simultáneamente, en tanto que en una zona inferior se produce la reducción de forma análoga al downdraft tradicional.

La principal ventaja de este tipo de gasificador es la de producir un gas relativamente limpio de alquitranes, aunque a una temperatura más alta que el updraft. Sin embargo no es muy apto para trabajar con sólidos de una humedad elevada y la experiencia que se tiene trabajando para plantas de potencia de cierta entidad es escasa.

Como lecho móvil que es, posee los inconvenientes y ventajas inherentes a este tipo de gasificadores, tal y como se comentó anteriormente.

GASIFICADOR DE HORNO ROTATIVO

El funcionamiento de este tipo de reactor presenta similitudes con los gasificadores de lecho móvil pero tiene sus propias características, sobre todo por lo que atañe a la parte mecánica que facilita el desplazamiento de los sólidos lo que hace más fácil el funcionamiento en continuo del sistema. Recordemos que en un horno rotativo el gas puede circular en contracorriente o en cocorriente con el sólido, teniendo cada caso sus ventajas e inconvenientes, pudiendo establecerse en algunos casos una analogía con el Updraft y el Downdraft.

Los principales componentes del horno cilíndrico rotativo donde circulan los sólidos (en este caso Residuos Forestales) junto con aire y gases son 1) una tolva para la carga de los Residuos, 2) un alimentador del horno, 3) una cámara de carga, 4) el horno rotativo propiamente dicho, y 5) la cámara de descarga.

El proceso que siguen los sólidos dentro del horno se ilustra aquí para el funcionamiento en contracorriente, con lo cual, podemos dividir en cuatro etapas las transformaciones que durante el flujo de los sólidos tienen lugar:

- 1) Alimentación de los sólidos. Los sólidos se descargan en la tolva de entrada, cayendo a continuación a través de un conducto vertical hasta el alimentador. El alimentador, mediante un pistón hidráulico, introduce los sólidos en el horno. A través de la cámara de carga entran en el horno rotativo donde se encuentran con el flujo de gases calientes que

salen del horno.

- 2) Calentamiento inicial de los sólidos. En un primer paso dentro del horno se produce un intercambio térmico entre los Residuos y los gases, calentándose y secándose los primeros, y enfriándose los segundos. La temperatura en esta primera sección no supera los 400 °C. El volteo de los residuos facilita la mezcla con el flujo saliente de gases mejorando el intercambio térmico y la retención de partículas en suspensión en los gases.
- 3) Carbonización y formación de gas combustible. Los residuos están calientes y a medida que avanzan por el horno los gases que se encuentran están más calientes. Los residuos empiezan entonces a descomponerse por el calor formándose una mezcla de gases combustibles y una fracción sólida similar al carbón vegetal. La mezcla de gases carece de oxígeno por lo que no puede arder. La fase sólida restante se encuentra a una temperatura muy alta.
- 4) Combustión de la fracción sólida. En el sector final del horno, el carbón caliente se encuentra con un flujo de aire, con lo que se inflama y arde. Esta combustión permite mantener la temperatura necesaria para que continúe el proceso. La totalidad del oxígeno del aire que entra por el extremo caliente del horno es consumido en el proceso de combustión. Esto permite que el gas que sale por el otro extremo del horno tenga una composición carente de oxígeno, y rica en gases combustibles. Otra consecuencia es que el volumen de gas combustible producido es mínimo, lo que facilita su tratamiento de cara a realizar una combustión más limpia.

Elección de un sistema de acondicionamiento de la fracción no reciclable

La Figura 6 intenta reflejar de modo esquemático algunos aspectos de la combustión de

un combustible que contiene componentes ácidos (cloruros y sulfatos), que puede formar compuestos organoclorados dentro o fuera del hogar y que puede ser considerado como un material renovable que ha de ser utilizado dentro de una normativa exigente con la mayor eficiencia posible. Como es sabido la relación de equivalencia se define por la cantidad de oxígeno a incorporar para alcanzar la proporción estequiométrica que definiría la combustión completa, en consecuencia valores de R.E. menores que 1 definen condiciones de gasificación, valores superiores a 1 definen condiciones de combustión con el exceso de oxígeno correspondiente y valores de R.E. de 1,06, en nuestro caso, definen la situación de pirólisis.

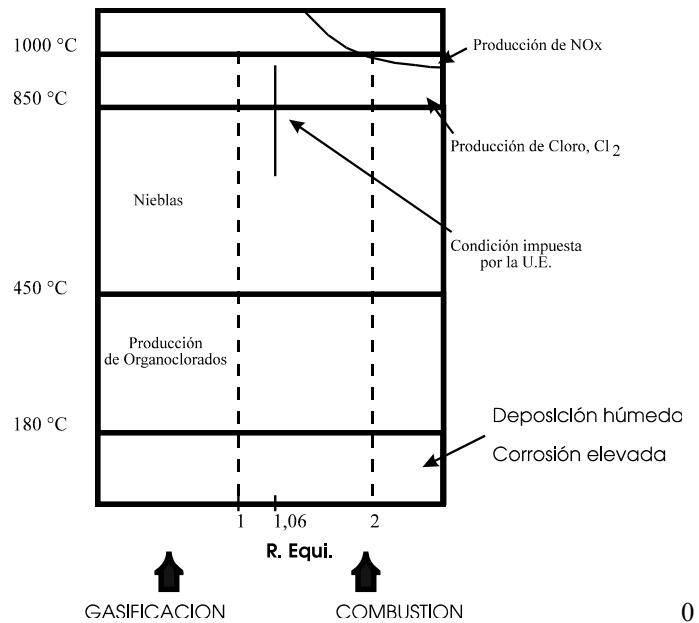


Figura 6. Aspectos generales de la combustión

Desde el punto de vista de los gases que se generan a cada temperatura y condición, bien conocidos en condiciones de pirólisis por análisis térmico diferencial y más difícilmente establecidos en condiciones de combustión incompleta por problemas de tipo cinético que

no permiten una identificación absoluta entre el problema y la muestra analizada, se puede establecer que a partir de 130 °C se inicia la pirólisis de materiales lignocelulósicos, de carácter típicamente exotérmica, que elevaría la temperatura del material mezclado con la correspondiente aparición de nuevos fenómenos pirolíticos de otros componentes como pueden ser los plásticos, textiles, gomas, etc. Son de especial importancia en esta etapa los comportamientos de compuestos de azufre -que tienden a dar SH₂ en condiciones reductoras y SO₂ en condiciones oxidantes- y los de cloro que tienen la particularidad de formar compuestos intermedios volátiles en la secuencia de craqueo durante la pirólisis que tiene como productos finales ClH y Cl₂, en función de las condiciones de oxidación medidas por la R.E. fundamentalmente. Hemos descrito brevemente la situación de pirólisis para resaltar la incidencia que tiene el tipo de reactor que se utilice y el modelo de contacto entre el gas y el sólido. Así, un sistema constituido por un lecho estático de sólido a cuyo través circule un gas (aire primario) tendrá una emisión de organoclorados de peso molecular bajo (volátiles) y del ClH que accederán a zonas de oxidación (aire secundario) en donde se puede progresar en la descomposición de organoclorados para formar más ClH o, en condiciones definidas, Cl₂. La consecuencia clara es que en los gases de salida del horno habrá, organoclorados si la eliminación no es completa, ClH o Cl₂ que han de ser retirados de dicha corriente o bien limitan la eficiencia de producción de energía posponiendo su necesaria eliminación para las etapas finales.

El cumplimiento de la normativa de la U.E., que exige tiempos de permanencia de más de 2 s. a temperaturas superiores a 850 °C con un exceso de oxígeno superior al 6%, debería garantizar la adecuada destrucción de compuestos organoclorados en los gases: el problema de posibles presencias se deriva de la formación de nuevos compuestos a partir del ClH o del Cl₂ que actúan sobre moléculas orgánicas existentes dentro o "fuera" de la instalación, lo que solo se puede evitar impidiendo la existencia de los derivados de cloro ya que no es evitable la de moléculas orgánicas en el exterior.

La consideración de este reducido número de conceptos permite establecer que ninguna de las tecnologías actualmente en funcionamiento permite la utilización de un C.D.R., con rendimientos en producción de Energía Eléctrica elevados y con garantías medioambientales suficientes. La incorporación de aditivos que retengan en grado apreciable cloruros y SO₂ es perfectamente viable y retiene altos porcentajes de azufre y cloro en las escorias a temperaturas no muy superiores a 600 °C lo que invalida la acción como solución definitiva para el uso eficiente. Por otra parte, la combustión directa para producción de vapor de alta presión y expansión en turbina no puede considerarse ya hoy como un esquema de eficiencia elevada si bien es, probablemente, el que permite la más alta eficiencia de los disponibles aunque no necesariamente el más adecuado por consideraciones económicas.

Pirólisis

En resumen, y de un modo muy general se puede decir que las condiciones de operación más adecuadas para producir mayoritariamente cada producto son:

Gas: Temperatura elevada. Gran velocidad de calentamiento. Reactores ideales: Lecho fluidizado y lecho fluidizado circulante.

Líquidos: Baja temperatura. Velocidad de calentamiento elevada. Pequeños tiempos de residencia del gas. Reactor ideal: Lecho fluidizado y de transporte (riser).

Carbón: Baja temperatura. Pequeña velocidad de calentamiento. Tiempo de residencia de las partículas elevado. Reactores ideales: Hornos de apilamiento, de solera, hornos rotatorios, bandas transportadoras, etc.

Influencia de las condiciones de operación en la naturaleza de los productos

Además del rendimiento a cada uno de los productos, la composición de los mismos varía con la temperatura.

En lo que respecta a los alquitranes, se observa que las relaciones H/C y O/C disminuyen con la temperatura.

Para el carbón vegetal, se observa que cuanto más elevada es la temperatura, menor es el rendimiento, como consecuencia de la pérdida de volátiles, aunque su poder calorífico es mayor, debido al mayor contenido en C. Asimismo, su estructura cambia notablemente, siendo más microporosa al aumentar la temperatura, lo que le confiere una menor resistencia mecánica.

PROYECTO DE GASIFICACION DE BIOMASA FORESTAL

Desarrollo del proyecto (planta piloto)

Previamente a cualquier aplicación industrial del proyecto, se ha considerado necesario obtener una experiencia directa del proceso y metodología elegidos en la primera fase mediante la realización de un experimento piloto, que constituye la segunda fase del proyecto.

Esta actividad comprende:

- 1.- El proyecto, construcción y operación experimental de una planta piloto.
- 2.- Pruebas de los combustibles de pirólisis.
- 3.- Pruebas de preparación de biomasa forestal para el proceso de pirólisis WFPP.
- 4.- Estudio de impacto ambiental.

Para la realización del proyecto de la planta piloto de pirólisis se partió del proceso desarrollado a escala laboratorio por la Universidad de Waterloo (Canadá) denominado WFPP.

Se decidió escalar dicho proceso a un tamaño preindustrial, con las siguientes características:

- Uso de biomasa forestal, en principio, tal como residuos de eucalipto, pino, tojo y otras plantas de la región gallega.
- Capacidad de tratamiento: 300-400 Kg/h de biomasa sin tratar.
- Condiciones de pirólisis: Equivalentes a 200 Kg/h de biomasa seca.

- * Temperatura sobre los 500 °C.
- * Presión 0,6 bar.
- * Reactor tipo: Lecho fluidizado de arena silíceo.
- * Tamaño de partículas: 2-3 mm.
- * Humedad relativa: 8-15%.
- * Tiempo de residencia: 0,5-1 s.

- Productos de la pirólisis:

- * Bio-carbón: 10-15%; 25 Kg aprox. obtenidos en forma granulada por separación ciclónica.
- * Bio-óleo: 60-70%; 150 Kg aprox. obtenidos por condensación fraccionada de los gases remanentes.
- * Bio-gas: 12-15%; 25-30 Kg aprox. residual, no condensable, que se consume en la preparación de la biomasa.

- Datos técnicos:

- * Poder calorífico medio biomasa: aprox. 3.600 Kcal/Kg.
- * Poder calorífico medio bio-carbón: aprox. 7.100 Kcal/Kg.
- * Poder calorífico medio bio-óleo: aprox. 5.000 Kcal/Kg.
- * Rendimiento global de la transformación: 60%.

La producción eficiente de energía a partir de combustibles no nucleares

En ausencia de problemas específicos derivados del uso de determinados combustibles, que los hay y muy importantes, la situación general se puede simplificar a las siguientes consideraciones:

- a) Los procedimientos de producción basados en el ciclo termodinámico del vapor de agua, muy conocidos y experimentados, que permiten alcanzar eficiencias de conversión próximas al 40% están limitadas por la incapacidad tecnológica actual de operar a temperaturas superiores a 540EC lo que impide el adecuado aprovechamiento del salto térmico disponible a temperaturas superiores.
- b) Las tecnologías que permiten el uso directo de gases combustibles en turbinas de gas permiten operar a temperaturas superiores pero su eficiencia por unidad de salto térmico es menor (inferior a 30%).
- c) El diseño de ciclos combinados permite alcanzar eficiencias globales de transformación superiores al 55 % y constituye en distintas concepciones el objeto de I + D de importantes empresas en la actualidad.
- d) La utilización de ciclos no gaseosos que permiten eficiencias teóricas muy elevadas y en algunos casos prácticas del 60% (diversos tipos de pilas de combustible).
- e) Se prevé la aplicación de pilas de combustible que operen a temperatura elevada (sup. a 600 EC) en ciclo combinado con vapor, con rendimientos globales superiores al 70%.
- f) Se ha de promover y aplicar a los procesos industriales en general, en su fase de diseño, la condición de integración de energía térmica y potencia mecánica que es demostrable que permite definir eficiencias equivalentes de producción superiores a las establecidas en los puntos anteriores.

Comentemos brevemente los cuatro últimos puntos para fijar lo que pretendemos comunicar.

DISEÑO DE CICLOS COMBINADOS

La diap.1 representa un esquema general de gasificación (raramente los residuos combustibles son gaseosos) utilización en turbina de gas y producción de vapor. El gasificador opera con oxígeno a presión y la temperatura de gasificación es de 900 °C para evitar la presencia de hollines que puedan arrastrar sólidos a la turbina de gas. El ciclo no puede ser aplicado si se producen gases corrosivos.

La diap.2 es una concepción diferente, la gasificación se efectúa a baja presión y puede efectuarse a temperatura menor que la anterior, el gas ha de ser enfriado para su limpieza y compresión y, ya limpio, recalentado y llevado a combustión en la turbina de gas siguiendo el ciclo combinado análogo al anterior.

Existen variantes que integran el uso de combustibles sólidos en la producción de vapor en las primeras etapas así como de gasificar a temperaturas elevadas e incorporar una producción de vapor adicional en la etapa de enfriamiento del gas combustible en función de su corrosividad.

Con respecto a los gasificadores disponibles están disponibles tipos de lecho fijo, móvil, fluido y especiales.

Partiendo de biomásas se han alcanzado ya eficiencias globales de transformación del 45% con costes de instalación actuales del orden del 2000 €/Kw instalado pero se espera una fuerte reducción en los futuros diseños.

Utilización eficiente de los R.S.U. en producción de energía eléctrica

La existencia de componentes corrosivos para las instalaciones convencionales impone condiciones en el manejo del sistema combustible-comburente y en el diseño de la instalación.

Son varias las tendencias que definen las modernas tecnologías existentes para operar las instalaciones con costes tolerables debidos a la corrosión.

Como concepto general diremos que un contenido en cloruros del orden del 1 %, característico de un R.S.U. en base húmeda limita el manejo de los gases de combustión directa al intervalo de 200 EC a 450 EC como temperaturas validas en la superficie de los componentes metalicos de la instalación; En este intervalo la velocidad de corrosión es inferior a 1 mm/año. El vapor producido en estas condiciones tiene una temperatura inferior a 400EC y la posible caída entálpica hasta las condiciones usuales de 38 EC no permiten una eficiencia teórica importante < 25 %. Los gases de combustión no pueden ser utilizados a temperatura inferior a 180 EC por condensación ácida y consecuentemente la eficiencia blobal todavia se reduce mas. El tratamiento de gases ha de dar cuenta del problema descrito de acidez más la necesaria depuración de metales pesados etc., a fin de adecuar los efluentes a la normativa vigente. La gran mayoría de plantas en funcionamiento representan un planteamiento tecnológicamente pobre, económicamente malo y medioambientalmente deficiente (problemas de acondicionamiento final de cenizas volantes o lodos derivados de su tratamiento).

la tecnología ha trabajado fundamentalmente en 3 direcciones:

- 1.- Utilizacion del combustible en el intervalo válido combinando un ciclo con combustibles mas nobles.
- 2.- Elaboración del combustible para conseguir un gas de acción corrosiva tolerable a temperaturas de mayor eficiencia y funcionamiento estable .
- 3.- Transformación de combustible mediante operacion es de transformación de tipo químico (pirólisis - gasificación) y empleo de ciclos combinados.

DIRECCION 1

La limitación que impone la corrosión establece una producción de vapor en el entorno de los 400 °C que representa una temperatura superior a la crítica y podría alcanzar presiones de hasta 225 atm. en la práctica se opera a presiones de 125 atm y temperatura de 325 °C. El vapor producido se recalienta en un elemento adicional hasta más de 500 °C y acciona las turbinas con posibles etapas de recalentamiento e incluso recompresión hasta obtener rendimientos globales del 35% y superiores y, si el combustible adicional noble es gaseoso podría utilizarse un elemento de generación en cabeza de turbina de gas lo que podría alcanzar eficiencias globales superiores al 50%. El problema es que habría que definir adecuadamente la producción asociable al recurso residuo y la asociable al combustible adicional que podrían tener consideraciones económicas y fiscales muy diferentes.

DIRECCION 2

Elaboración del combustible para conseguir un gas de acción corrosiva tolerable:

Las condiciones óptimas alcanzadas en la producción de energía utilizando ciclos termodinámicos de vapor corresponden a la obtención, sobre la superficie exterior de los tubos de caldera en la etapa de recalentamiento del vapor, de temperaturas de 600 °C aproximadamente (que permiten que el vapor en el interior del tubo alcance los 540 °C). El salto térmico gas-pared exterior de tubos puede reducirse a 50 °C con lo que no se obtienen grandes ventajas al manejar gases de temperaturas superior a 650 °C. Las razones de que en algún momento deban estar a temperatura superior a 850 °C es por limitación de la posibilidad de existencia de componentes nocivos.

El objetivo de esta segunda vía es conseguir una velocidad de corrosión de los tubos suficientemente baja; Acción que se obtiene, entre otros posibles procedimientos, bajando la concentración de componentes agresivos en el gas, que puede ser alcanzada por dilución, por retención de componentes agresivos en el lecho de combustión o por mezcla de ambos efectos.

Dado que los componentes agresivos se derivan fundamentalmente de la presencia de cloruros en el R.S.U., la fijación del cloro puede ser lograda en grado apreciable si se añade calcio (en forma de óxido principalmente) y se mantiene en el lecho de combustión una atmósfera oxidante, que no puede ser obtenida en el total de la masa si el lecho es estático al no ser evitables las zonas de gasificación previas a la combustión, pero que si pueden ser reducidas a un volumen muy bajo si la combustión se efectúa en cualquiera de los modos de lecho fluido con fuerte exceso de oxígeno. Exceso que puede ser aplicado si el material está muy seco o por enriquecimiento del aire con oxígeno. Es preferible el secado del material ya que el uso de exceso de aire permite obtener condición oxidante y adecuada dilución de componentes nocivos en el gas.

Las consideraciones efectuadas en el párrafo anterior nos definen el tipo de operación más favorable; Deberá elaborarse el combustible buscando el mayor valor del P.C.I. (secado y eliminación de inertes), se podrían incorporar aditivos de elevado poder calorífico (algunos tipos de residuos industriales), debe incorporarse OCa o CO_3Ca y operar con el exceso de aire máximo que permita obtener una temperatura de gases mínima de 850 °C.

Una variante ingeniosa permite garantizar una baja corrosividad si la etapa final de calentamiento se efectúa en una atmósfera renovada en la que el sólido procedente de un lecho fluido circulante, a temperatura de 800 °C, se mantiene expandido por métodos bien conocidos como la válvula L y, en su seno, se produce el calentamiento final.

DIRECCION 3

Entramos aquí en la consideración de tecnologías disponibles para otras aplicaciones, pero que no tardarán en ser desarrolladas plenamente para el tratamiento de R.S.U.

Vamos a reducir las posibles consideraciones a 2 modos de operación posibles con el tipo de materiales que estamos estudiando.

a) Gasificación con oxígeno y ciclo combinado:

El esquema de la DIAP 3. describe la operación hasta la obtención de gas utilizable y su modo de aplicación.

b) Gasificación a presión atmosférica con intercambio de calor (regeneradores o lechos fluidos) para enfriamiento, limpieza y compresión del gas .

En ambos casos se obtiene gas combustible susceptible de aprovechamiento noble.

Termino ya haciendoles notar para su reflexión que el gas obtenido en estos procesos elaborados de gasificación reúne las características de calidad suficientes como para ser utilizado directamente en alguno de los dispositivos de transformación de ciclos no gaseosos y no sometidos a la limitación de Carnot cuyo desarrollo se está produciendo con las denominadas pilas de combustible de las que son comerciales las alcalinas, las de ácido fosfórico y las de carbonatos fundidos y estan en avanzado estado de desarrollo las de óxidos sólidos pero su estudio esta fuera de nuestro objetivo en esta charla.