

TEMA 5: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN (2): PROCESOS TERMOQUÍMICOS



F. Jarabo

INTRODUCCIÓN

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa en energía o combustibles son aquéllos en que se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Los métodos disponibles en la actualidad no generan un producto único, sino que dan mezclas de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, que también poseen un elevado valor energético.

En este aspecto, si el calentamiento de la biomasa se lleva a cabo con un exceso de aire (**combustión**), se obtiene como producto final calor, pudiéndose utilizar éste, bien para la producción de vapor que mueva una turbina (generación de electricidad) o bien directamente en otros procesos.

Si la combustión de la biomasa no es completa, el proceso se denomina **gasificación**. Este proceso se puede llevar a cabo con oxígeno, lo que permite obtener gas de síntesis, combustible de gran interés actual, por la posibilidad de su transformación en metanol, o bien con aire, produciendo el denominado *gas pobre*, que puede aprovecharse en la línea calor → vapor → electricidad.

El tercer gran grupo de procesos termoquímicos se puede englobar dentro de la denominación de **pirólisis**, o calentamiento de la biomasa en ausencia total de aire. Por esta vía se obtienen combustibles gaseosos, líquidos o sólidos, en función de la composición de la biomasa y de las condiciones de operación. Los procesos de pirólisis actualmente más apreciados, porque permiten la producción de combustibles líquidos, son variantes del proceso general que operan con la adición de otros reactivos químicos.

COMBUSTIÓN

Se entiende por combustión la oxidación completa de la materia para dar dióxido de carbono, vapor de agua, cenizas y, principalmente, calor, por lo que éste se convierte en el único componente energético útil del proceso.

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

- Una fase de evaporación del agua.
- Una fase de volatilización a partir de los 200 °C.
- Una fase de formación de gases y combustión de los mismos a partir de los 500 °C.

Por otro lado, las variables que afectan principalmente al buen funcionamiento de este proceso son:

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

Los equipos de combustión

La combustión se realiza normalmente en sistemas que constan de las siguientes unidades:

- Horno.
- Equipo de recuperación de calor (generalmente una caldera).
- Sistema de utilización de la energía recuperada (red de conducción de vapor, turbogenerador, etc).

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

La combustión presenta una elevada eficacia térmica (calor recuperado de la biomasa en el vapor obtenido). Cuando se utiliza biomasa seca (< 20% de humedad), el rendimiento oscila entre el 80 y el 84%, mientras que en el caso más general de utilizar biomasa húmeda (> 50% de humedad), el rendimiento se encuentra entre el 65

y el 70%. No obstante, la eficacia global del proceso, considerada en sus productos finales (electricidad y vapor de baja presión), oscila alrededor del 30%, valor del mismo orden de magnitud que el de los procesos de obtención de energía a partir de combustibles fósiles.

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

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

GASIFICACIÓN

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

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

desarrollando otros métodos como la utilización del calor de un horno solar o el calentamiento mediante un arco voltaico.

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

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

El gas de gasógeno

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

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

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

El gas de síntesis

Cuando se opera en el gasificador con oxígeno y vapor de agua, además de que

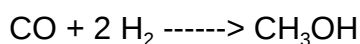
el gas producido está exento de nitrógeno, se producen cantidades apreciables de hidrógeno y monóxido de carbono, como muestran las reacciones anteriormente descritas. El resultado es una mezcla CO/H₂ con un contenido más o menos elevado de CO₂ e hidrocarburos, que se denomina *gas de síntesis*, por ser una importante materia prima en la síntesis química. Su poder calorífico oscila entre los 5,0 y los 10,9 MJ/m³, pero ésta no es su principal característica, ya que el valor de esta propiedad no es excesivamente alto comparado con el de otros combustibles gaseosos convencionales (gas natural, propano, butano, etc.).

Lo realmente interesante de este gas es su posibilidad de transformarlo en combustibles líquidos (metanol y gasolinas), cuya demanda actual es muy superior a la de los combustibles gaseosos.

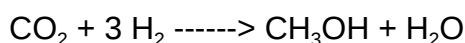
Obtención de metanol

El método más antiguo de obtención de metanol es la destilación seca de la madera, practicada hasta principios del siglo XX. Esta tecnología quedó obsoleta cuando se desarrollaron procesos de oxidación de hidrocarburos, a su vez desplazados en la actualidad, en que la producción de metanol a gran escala se basa exclusivamente en la reacción a alta presión de los componentes del gas de síntesis en presencia de catalizadores metálicos heterogéneos.

La obtención de metanol requiere, en principio, acondicionar la composición del gas obtenido en la gasificación a la estequiometría de la reacción de síntesis de metanol:



Simultáneamente, y en menor grado, se produce también la hidrogenación del dióxido de carbono según



Desde la perspectiva energética hay que destacar que ambas reacciones son exotérmicas y, por tanto, las posibilidades del proceso pueden depender de la mayor o menor recuperación del calor de reacción.

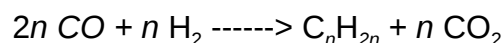
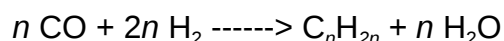
Las reacciones se favorecen operando a presión (50 - 100 atm) y, como la velocidad de la reacción es baja y el incremento de temperatura perjudica al rendimiento, se recurre al uso de catalizadores (óxidos de cobre y cinc) a temperaturas

relativamente bajas (200 - 300 °C). El metanol obtenido en el proceso se condensa y purifica por destilación.

Obtención de gasolinas

La obtención de gasolinas a partir de gas de síntesis es un proceso desarrollado en la década de los años veinte, ante la necesidad de obtener combustibles líquidos utilizando carbón como materia prima. El proceso consiste en la gasificación previa de la biomasa y posterior reacción entre los componentes del gas de síntesis producido. Actualmente ha resurgido su interés con vistas a la transformación de biomasa seca en hidrocarburos vía gasificación con oxígeno, para aprovechar el gas de síntesis generado en el proceso.

En conjunto, este proceso, que se conoce con el nombre de *síntesis de Fischer-Tropsch* es, sin duda, el resultado de una serie de reacciones simultáneas o sucesivas que transcurren con velocidades distintas, susceptibles de ser influidas por las condiciones externas y la composición del catalizador, y que pueden representarse de la forma:



Se parte de gas de síntesis y se obtienen, en general, mezclas muy puras de hidrocarburos de la serie olefínica y parafínica, en proporciones variables, empezando con el metano y terminando con las parafinas sólidas, hasta pesos moleculares del orden de 1.300. La mayoría son de cadena sencilla, apareciendo también productos ramificados (isoparafinas y olefinas), generalmente en pequeña proporción.

El líquido obtenido mediante este proceso es muy parecido a un crudo petrolífero muy parafínico, pero de composición menos compleja. La síntesis a baja presión (< 5 atm) proporciona cerca del 60% de gasolina, 30% de gas-oil y 10% de parafinas. La síntesis a presión media produce estas mismas fracciones, pero en una proporción 35:35:30. El índice de octano de la gasolina obtenida es demasiado bajo para su uso directo en motores de explosión.

PIRÓLISIS

El proceso de pirólisis consiste en la descomposición de la materia orgánica por

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

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

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

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

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

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

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

Las directrices de tratamiento más generalizadas respecto a la obtención de

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

Con objeto de mejorar los rendimientos en combustibles líquidos, en la actualidad están presentando gran interés los procesos denominados de **licuefacción**, que son variantes de la pirólisis en el aspecto de que no utilizan oxígeno como comburente, pero son llevados a cabo con un gas reductor, que puede ser monóxido de carbono, hidrógeno o una mezcla de ambos (gas de síntesis), en presencia de catalizadores (carbonatos alcalinos) en solución acuosa, a alta presión (100 - 300 atmósferas) y temperaturas entre 300 y 500 °C.

El combustible obtenido tiene un poder calorífico de unos 33,5 MJ/kg y equivale a una recuperación energética del 50 al 55%.

De las diferentes vías pirolíticas aquí consideradas, la licuefacción es la de desarrollo más retrasado, por lo que hay que esperar que experimente un notable impulso por las ventajas que presenta el combustible obtenido en cuanto a transporte, manipulación, acumulación y posibilidades de utilización.

En los últimos años se ha desarrollado otra variante de la pirólisis, la denominada “**gasificación por plasma**”, en la que se utiliza un arco de plasma generado por una descarga eléctrica de muy alta tensión. Las temperaturas que se consiguen de esta forma (unos 4.000°C) producen un alto grado de descomposición en el residuo tratado, de tal forma que las sustancias volátiles se convierten en un gas combustible compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis), mientras que las sustancias no volátiles quedan reducidas a una escoria inerte.