



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

PRODUCCION DE HIDROGENO A
PARTIR DE BIOMASA MEDIANTE
PIROLISIS Y POSTERIOR
REFORMADO CON VAPOR

Alumno/a *Chocarro De la Fuente, Aritz*

Fecha *Junio 2014*

Director
Dr. Gartzzen López

Curso Académico
2013/14

Índice

1. Objetivos	1
2. Introducción	2
2.1.Hidrógeno (H ₂)	2
2.1.1. Situación actual	2
2.1.2. Perspectivas del mercado	3
2.1.3. Retos y futuro sostenible	5
2.2.Propiedades de la biomasa	6
2.2.1. Tipos de biomasa	7
2.2.2. Características de la biomasa	8
2.2.3. Rutas desde biomasa	9
2.3.Pirólisis (Spouted bed cónico)	10
2.4.Producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de los productos de pirólisis de biomasa	12
2.4.1. Reformado con vapor	13
3. Experimental	14
3.1.Caracterización de la biomasa	14
3.2.Catalizador G90LDP	14
3.3.Planta piloto pirólisis y reformado con vapor	15
3.4.Condiciones del proceso	18
4. Resultados	20
4.1.Pirólisis de biomasa (primera etapa)	20
4.2.Análisis de los resultados	20
4.3.Reformado con vapor (efecto de la temperatura)	21
4.3.1. Rendimiento de los productos	21
4.3.2. Composición de la fracción gas	24
4.4.Reformado con vapor (efecto tiempo espacial)	25

4.4.1. Rendimiento de los productos	25
4.4.2. Composición de la fracción gas	28
5. Resumen y Conclusiones	30
5.1. Resumen	30
5.2. Conclusiones	30
6. Bibliografía	33

1. OBJETIVOS

El consumo acelerado de unos recursos energéticos finitos, el impacto ambiental asociado a la producción y uso de las energías tradicionales, la distribución de las reservas de energía, y los precios de las materias primas energéticas, confieren a las fuentes renovables de energía una importancia creciente en la política energética de la mayoría de los países desarrollados.

Además, la valorización energética de residuos representa un reto de la sociedad de consumo, por una parte para dar respuesta a los requerimientos de desarrollo sostenible y también para fomentar el uso de fuentes de energía renovables. Entre estos, una de las fuentes más importantes es la biomasa.

Es evidente que, un desarrollo de las tecnologías y una planificación adecuada de los aprovechamientos de biomasa, permitiría contrarrestar los efectos perniciosos del excesivo uso de la energía, además de generar empleo, mejoras ambientales y el correspondiente desarrollo rural de zonas degradadas. Las previsiones establecen que antes de 2100 la cuota de participación de la biomasa en la producción mundial de energía debería estar entre el 25 y el 46 %.

La producción de hidrógeno a partir de biomasa es un proceso interesante y viable, teniendo en cuenta el aumento significativo del actual consumo de hidrógeno. La producción actual se obtiene mayoritariamente a partir de fuentes fósiles, que emiten grandes cantidades de CO₂ y por lo tanto, surge la necesidad de reducir estas emisiones utilizando materias primas renovables.

Por ello, en este sentido, el objetivo principal de este Proyecto Fin de Grado es avanzar en el aprovechamiento de la biomasa vegetal a través de la pirólisis flash y posterior reformado con vapor en línea para la obtención de hidrógeno. Para ello, se ha propuesto una primera etapa de pirólisis rápida a 500 °C en un reactor spouted bed cónico y una segunda etapa catalítica de reformado con vapor en línea en un lecho fluidizado, con el fin de optimizar la temperatura y el tiempo espacial de la segunda etapa.

Primero hay que especificar las condiciones de operación adecuadas para evitar la de fluidización del lecho, así como asegurar la buena transferencia de calor y la completa degradación de la biomasa. Las variables de operación más importantes para la primera etapa son la temperatura, la masa del lecho, el caudal de gas y el caudal másico de biomasa alimentada. Para la segunda etapa estas variables serán la temperatura, la relación vapor/biomasa y el tiempo espacial.

Una vez determinadas las condiciones de operación, se analizará la influencia de la temperatura del reformado con vapor (550, 600, 650 y 700 °C) y tiempo espacial (0.14, 0.21, 0.28 y 0.42 g_{catalizador}·h/g_{biomasa}) en el reformado sobre los rendimientos de las fracciones y en la desactivación del catalizador, así como en la composición del gas, utilizando para ello las técnicas de caracterización más apropiadas.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. HIDRÓGENO (H₂)

En este apartado se persigue complementar la visión tecnológica de la obtención de H₂, con un breve resumen de la visión del estado actual y de interés de las diferentes tecnologías desde la perspectiva de su adecuación a la política de sostenibilidad.

2.1.1. Situación actual

El consumo mundial de H₂ está en el intervalo 400-500 billones de Nm³, que corresponde al 3 % del consumo total de energía, con un aumento anual estimado del 5-10 %. El mercado mundial supera los 35 millones de euros, que se reparte en los sectores de: producción de NH₃ (para la industria de fertilizantes) (49 %), refinado (hidrotratamiento e hidrocrackeo) de fracciones del petróleo (37 %), síntesis de metanol (8 %) y aplicaciones menores, en industrias como la alimentaria, electrónica y metalúrgica (6 %) (Figura 1).

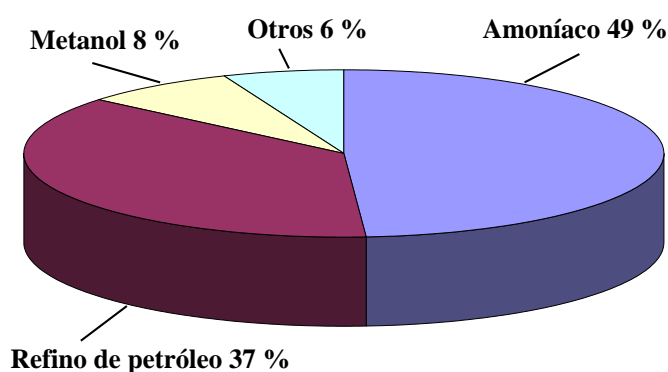


Figura 1: Reparto del consumo mundial de H₂, por sectores industriales

En la actualidad, el 48 % del H₂ es producido a partir de gas natural, el 30 % a partir de nafta y otras corrientes de refinería, el 18 % desde carbón y el 4 % mediante electrolisis (Figura 2). Este reparto pone de manifiesto que la actual generación de H₂ está asociada al consumo de combustibles fósiles y a la emisión de CO₂ en sus procesos de producción (mayoritariamente el reformado con vapor). Además, en gran medida su consumo se realiza en la industria petroquímica, para la generación de combustibles de automoción, generadores de CO₂.

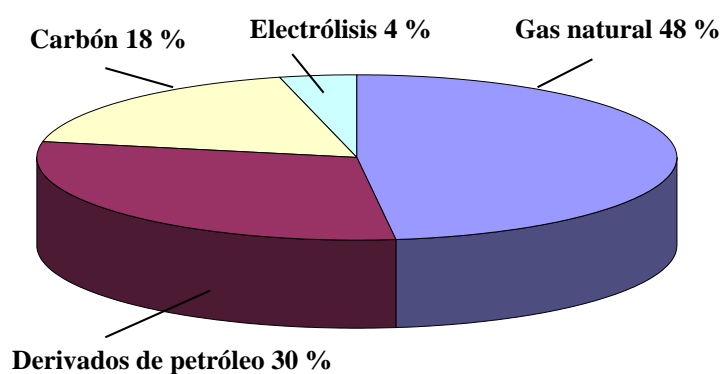


Figura 2: Fuentes actuales de producción de H₂.

2.1.2. Perspectivas del mercado

Con la perspectiva de racionalizar su producción, gestión y consumo, en el marco de la sostenibilidad se pueden distinguir los siguientes mercados de acuerdo al diferente papel del H₂ (Levin y Chahine, 2010): i) para su utilización industrial a gran escala; ii) en sectores comerciales; iii) generados como subproducto y recuperables; iv) como fuente de energía o vector energético.

La utilización de H₂ a gran escala, incluye el reformado de fracciones del petróleo, producción de amoníaco y de metanol, que son mercados de consumo creciente, en los que la sostenibilidad de las refinerías exige la intensificación de la valorización de residuos de la sociedad de consumo y de corrientes de refinería de interés secundario, como naftas, residuos y las corrientes aromáticas subproductos del craqueo con vapor y del FCC. Nuevas fuentes fósiles, progresivamente de menor calidad que el petróleo convencional, como las arenas bituminosas (la producción de bitumen en Alberta, Canadá, fue de 1.5 millones de barriles/día en 2009 y la previsión es de 3.3 millones de barriles/día en 2019), contribuyen a los crecientes requerimientos de H₂ (3-5 kg para la valorización de 1 barril de bitumen).

El 60 % de este requerimiento de H₂ se consigue mediante reformado con vapor de gas natural y, por consiguiente, está sometido a las fluctuaciones del precio del gas natural, que fue triplicado entre 2001 y 2006, ha quedado estancado con la crisis económica, pero presumiblemente crecerá por el previsto aumento de la demanda, consecuencia del comentado creciente uso en refinería y por la creciente implantación de la valorización de gas natural a metanol, para obtener olefinas ligeras y combustible diesel. Otras iniciativas como la síntesis de DME en una etapa (proceso clave para la valorización del CO₂ a gran escala) y la consolidación de la síntesis Fischer-Tropsch (con el progreso del conocimiento de los mecanismos de reacción y la mejora de la selectividad hacia combustibles diesel y valorización de los subproductos), contribuyen a aumentar la demanda de gas natural como materia prima del gas de síntesis.

El mercado del H₂ en el sector de la pequeña y mediana empresa, incluye el tratamiento de metales, producción de peróxido de hidrógeno, fabricación de vidrio, microelectrónica (fabricación de semiconductores), generadores de energía, refrigeración de generadores y alimentación (hidrogenación de aceites vegetales). El grado de pureza depende del proceso y mientras el tratamiento de metales y su uso como refrigerante requiere poca pureza, las plantas de fabricación de semiconductores y las de hidrogenación de aceites para el consumo humano exigen la purificación hasta niveles del 99.999 % de H₂, que es suministrado mediante cisternas de gas o criostatos de líquido. Este H₂ procede en gran medida del obtenido como subproducto.

El H₂ se obtiene como subproducto en procesos como la obtención electroquímica de Cl y NaOH, y la obtención de etileno mediante craqueo térmico con vapor, en los que es utilizado para aportar calor. La pureza de la corriente de H₂ depende de las condiciones del proceso y está en el intervalo 15-50 %. Su purificación para otros usos es uno de los retos de la sostenibilidad de la gestión del H₂.

El H₂ es un combustible limpio, con una potencia calorífica de 122 kJ g⁻¹, 2.5-2.75 veces la del gas natural o la de un combustible hidrocarbonado, que no emite CO₂, tiene una rápida velocidad de combustión y un elevado índice de octano efectivo, no es tóxico, ni tiene capacidad de formación de ozono. Tiene un amplio intervalo del límite de inflamabilidad en

aire (4-75 % en volumen), mayor que el metano (5.3-15 %) y que la gasolina (1-7.6 %) (Balat, 2008).

El futuro del mercado no convencional del H₂ como combustible y como vector energético está impulsado por la necesidad de reducción de emisiones de CO₂, lo que requiere su obtención a partir de materias primas y fuentes de energía renovables. La aplicación será en: i) motores de combustión interna alimentados por H₂ o por alimentaciones compuestas, como el Hythane (mezcla 80/20 de metano/H₂); ii) celdas de combustible para transporte; iii) generadores de potencia portátiles; iv) como medio de almacenamiento y transporte de energía obtenida desde fuentes renovables (solar, eólica, hidráulica).

En la Figura 3 se muestra una previsión de la evolución hasta final del siglo XXI de la contribución al consumo de los diferentes portadores de energía, que ha sido ratificada por Kirtay (2011) atendiendo a la evolución esperada de la oferta y la demanda y a la evolución de las exigencias medioambientales. Cabe señalar: i) el agotamiento previsto para el año 2070 del carbón y biomasa como fuentes directas de energía; ii) la utilización marginal en el 2100 de los derivados del petróleo como combustibles; iii) la disminución del consumo de gas natural a 1/3 del actual; iv) la continuidad de una pequeña contribución de la energía de calentamiento doméstico e interno en las empresas por soluciones locales (como la valorización energética de residuos); v) la continuidad del consumo de energía eléctrica en el nivel actual, y; vi) el crecimiento sostenido del consumo de H₂ hasta constituir en el 2100 el 50 % de la energía total consumida. La visión del reparto de la Figura 3 debe completarse con una previsión de consumo de energía en el 2050 de 1000 EJ, partiendo de 500 EJ en el 2008, donde el 80 % del consumo de energía tuvo su origen en fuentes fósiles (petróleo, gas natural y carbón) (Internacional Energy Agency, 2009).

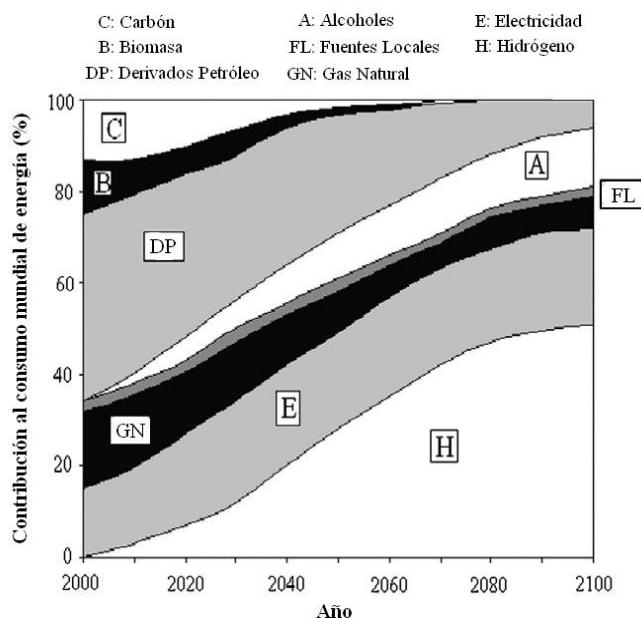


Figura 3: Previsión de la evolución durante el siglo 21 de la contribución de diferentes portadores al consumo mundial de energía (Kirtay, 2011).

2.1.3. Retos y futuro sostenible del H₂

Desde la perspectiva de la sostenibilidad, la obtención de H₂ a partir de una fuente fósil como el gas natural no es sostenible, debido a la emisión de CO₂ en el proceso de reformado con vapor. La no emisión de CO₂ en el proceso productivo permite calificar como la mejor alternativa a la ruta de obtención de H₂ mediante electrolisis de H₂O. Sin embargo, se considera que el proceso tiene un coste inasumible, asociado a limitaciones tecnológicas para las que no se esperan soluciones que posibiliten su viabilidad para la producción de H₂ a gran escala en las próximas décadas, aunque sí se esperan soluciones para aplicaciones de alto valor añadido. En consecuencia, la previsión es que hasta el año 2100 se establece un escenario de transición entre los periodos de obtención de H₂ a partir de gas natural (por reformado con vapor) y de agua (electrolisis), en el que la materia prima emergente es la biomasa lignocelulósica valorizada por gasificación (Figura 4), debido a su carácter de fuente renovable y general disponibilidad. La gasificación de biomasa, asociada a una política agrícola y forestal sostenible, tiene una generación neta nula de CO₂.

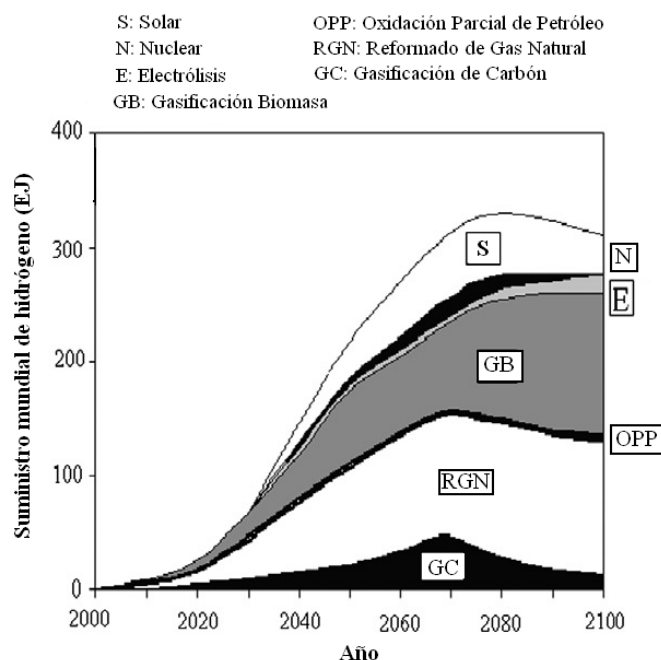


Figura 4: Previsión de la evolución durante el siglo 21 de la contribución de diferentes tecnologías a la producción mundial de H₂ (Kirtay, 2011).

Para la implantación del H₂ como vector energético, además del progreso en las tecnologías de producción desde fuentes renovables y en las tecnologías de celdas de combustible, es necesario el progreso en la purificación, almacenamiento y distribución. Cabe señalar que las celdas de combustible exigen H₂ ISO/TC 197 WG 12 (ISO/TS 14687/2) que supone una concentración de H₂ superior al 99.99 %, casi libre por tanto de otros componentes presentes cuando la producción es a partir de hidrocarburos (CO, CO₂, S, hidrocarburos) o por electrolisis de agua (O₂, NH₃, Na, K). Igualmente el contenido de H₂O ha de ser menor de 5 ppm para evitar la corrosión en el depósito de H₂ comprimido. Las membranas de Pd han sido muy estudiadas tanto en reactores de membrana como para la purificación del H₂ producido, si bien presentan problemas de desactivación (ensuciamiento, especialmente por S) y limitación de su eficacia con presencia de H₂O en el medio. Estos problemas se minimizan con membranas bi-metálicas de Pt-M (M = Ag, Cu o Ni), en las que el metal M se selecciona de acuerdo con la composición del medio.

El elevado poder calorífico del H₂ por unidad de masa tiene como contrapartida que, debido a que es el elemento más ligero (el metano es 8 veces más pesado y la gasolina 60 veces), tiene una pequeña densidad energética por unidad de volumen, lo que exige su almacenamiento criogénico (275 bar y 30 K), en depósitos a alta presión (700 bar) o como gas refrigerado (500 bar y 200 K). Para su utilización como combustible de automoción se exige en USA que en el 2015 el sistema completo de almacenamiento tenga como límites respecto al vehículo el 5.5 % en peso y 1.3 kW h L⁻¹ (desde 2010 estos límites son 4.5 % en peso y 0.9 kWh L⁻¹). El tiempo para repostar rellenando el depósito debe ser de 3.5 min a partir del 2015 (5 min desde el 2010). Igualmente, para las micro celdas de combustible de equipos portátiles se exigen como límites una fracción del 2 % en peso y de 0.12 g mL⁻¹. Se consiguen estas elevadas densidades de almacenamiento del H₂ en diferentes materiales (compuestos que generan hidruros, como LaNi₅, ZrV₂, ZrMn₂, TiMn₂, CeNi₃, YFe₃, Y₂Ni₇, Th₂Fe₇, Y₆Fe₂₃, TiFe, ZrNi, Mg₂Ni, Ti₂Ni, y estructuras adsorbentes compuestas por metales y nanotubos de carbón), que tienen el problema general de ser sensibles a impurezas. Por otro lado, el almacenamiento criogénico del H₂ como un líquido puede integrar la necesaria purificación.

2.2. PROPIEDADES DE LA BIOMASA

La biomasa, se considera a cualquier tipo de residuo obtenido de materia orgánica excluyendo aquella que ha sido englobada en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización.

Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, y que compone un gran conjunto de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza. Los residuos de aprovechamientos forestales y cultivos agrícolas, residuos de podas de jardines, residuos de industrias agroforestales, cultivos con fines energéticos, combustibles líquidos derivados de productos agrícolas, residuos de origen animal o humano, etc.,

La biomasa, mediante diversos procesos de transformación se puede convertir en diversos tipos de energía. Los procesos tienen como objetivo la utilización de materia orgánica como fuente energética.

Es una fuente de energía procedente de manera indirecta del sol. La formación de biomasa a partir de la energía solar se lleva a cabo por el proceso denominado fotosíntesis vegetal que a su vez es desencadenante de la cadena biológica. Mediante la fotosíntesis las plantas que contienen clorofila, transforman el dióxido de carbono y el agua, productos minerales sin valor energético, en materiales orgánicos con alto contenido energético y a su vez sirven de alimento a otros seres vivos. La biomasa mediante estos procesos almacena a corto plazo la energía solar en forma de carbono. El proceso puede observarse en la primera ilustración.

La biomasa, es una energía renovable, ya que es utilizada dentro de un proceso continuo. Funciona como una especie de batería que almacena la energía solar. Entonces, si se produce de forma sostenida, es decir, en el mismo nivel en que se consume, es una batería que dura indefinidamente. Ya que si con la explotación de esta biomasa se explotan los recursos por encima de la tasa de renovación del ecosistema, el ecosistema se vería afectado de una forma irreversible.

Desde la prehistoria, la forma más común de utilizar la energía de la biomasa ha sido por medio de la combustión directa: quemándola en hogueras, en hornos y cocinas artesanales e, incluso, en calderas; convirtiéndola en calor para suplir las necesidades de calefacción, cocción de alimentos, producción de vapor y generación de electricidad.

Los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de procesos más eficientes y limpios para la conversión de biomasa en energía. Aparte de la combustión directa, se pueden distinguir otros dos tipos de procesos: el termo-químico y el bio-químico.

Si a la gran variedad de biomasa existente aplicamos distintas tecnologías podemos transformar esa energía almacenada en la biomasa para usarla con las finalidades descritas a continuación.

Producción de energía térmica son sistemas de combustión directa. Se utilizan para dar calor, que se puede utilizar directamente. También se pueden aprovechar para hacer vapor para la industria o para generar electricidad.

Producción de biogás la finalidad es conseguir combustible. Principalmente el metano como suministro de calor y electricidad.

Producción de biocombustibles son una alternativa a los combustibles tradicionales del transporte. El bioetanol sustituye a la gasolina y el biodiesel al gasoil.

Producción de energía eléctrica la electricidad se puede producir por combustión o gasificación.

2.2.1. Tipos de biomasa

Existen diferentes tipos o fuentes de biomasa que pueden ser utilizados energéticamente.

Los diferentes tipos de residuo que forman la biomasa, se pueden clasificar según su diferente procedencia de extracción (Figura 5).

Se puede obtener biomasa, a partir de:

- Residuos vegetales
- Residuos animales
- Residuos industriales
- Residuos urbanos

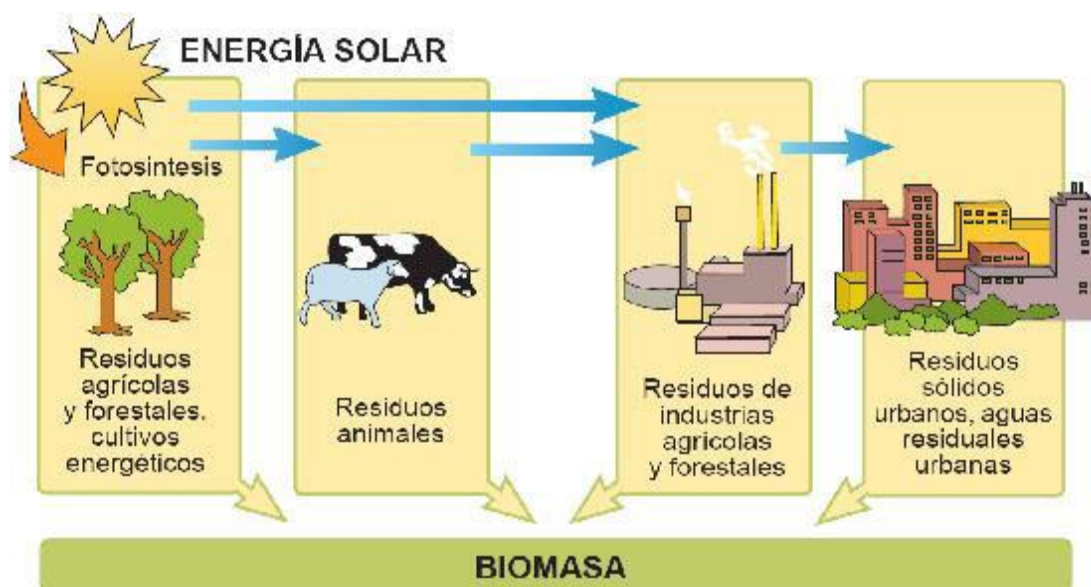


Figura 5: Clasificación de procedencia de biomasa.

Se pueden encontrar tres tipos de biomasa de acuerdo con la manera como es obtenida.

Biomasa natural es la que se produce en la naturaleza sin haber ninguna intervención humana.

Biomasa residual es la obtenida del procesamiento de actividades humanas. Estas actividades pueden ser procesos agrícolas, ganaderos, industriales y los del propio hombre, como basuras, aguas residuales, etc.

Biomasa producida tiene su origen en cultivos y otras culturas implementadas con el exclusivo propósito de generar biomasa para producir biocombustible. Son cultivos que se caracterizan por una gran producción de biomasa por unidad de tiempo, espacio, etc. Debido a una utilización cuidadosa de los recursos disponibles.

Dentro de esos tres grupos, se pueden encontrar diferentes subgrupos que se muestran a continuación:

- Biomasa natural
- Biomasa residual seca
- Biomasa residual húmeda
- Cultivos energéticos.
- Biocarburantes

Biomasa natural es la que se encuentra en la naturaleza sin ningún tipo de intervención humana. Los recursos generados por los desechos naturales de un bosque constituyen un ejemplo de este tipo de biomasa.

Biomasa residual seca se incluyen en este grupo los productos sólidos no utilizados de las actividades agrícolas y ganaderas, las forestales y de los procesos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera. Por tanto, son considerados residuos. Este es el grupo que en la actualidad presenta un mayor interés desde el punto de vista del aprovechamiento industrial. Algunos ejemplos de este tipo de biomasa son la cáscara de almendra, el orujillo, las podas de frutales, el serrín, etc.

Biomasa residual húmeda son los vertidos denominados biodegradables. Las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos. La fermentación de este tipo de biomasa genera un gas (biogás) que se combustiona.

Cultivos energéticos son cultivos de especies vegetales destinados específicamente a la producción de biomasa para uso energético. Los cultivos que suelen labrar con esta finalidad se caracterizan por dos aspectos concretos. Por una parte, por su alta producción por unidad de superficie y año y, por otra, por los pocos requerimientos que exige su cultivo.

Biocarburantes su origen se encuentra en la transformación tanto de la biomasa residual húmeda como de la biomasa residual seca rica en azúcares o en los cultivos energéticos.

2.2.2. Características de la biomasa

Para evaluar la factibilidad técnica y económica de un proceso de conversión de biomasa en energía, es necesario considerar ciertos parámetros y condiciones que la caracterizan. Esas características, ayudan a determinar el proceso de conversión más adecuado y permiten realizar predicciones de los beneficios económicos y ambientales esperados.

Tipo de biomasa los recursos biomásicos se presentan en diferentes estados físicos que determinan la factibilidad técnica y económica de los procesos de conversión energética que pueden aplicarse a cada tipo.

Por ejemplo, los desechos forestales indican el uso de los procesos de combustión directa o procesos termo-químicos y los residuos animales indican el uso de procesos bioquímicos.

Composición química y física las características químicas y físicas de la biomasa determinan el tipo de combustible o subproducto energético que se puede obtener.

Por ejemplo, los desechos animales producen altas cantidades de metano, mientras que la madera puede producir el denominado “gas pobre”, que es una mezcla rica en monóxido de carbono (CO).

Las características físicas influyen en el tratamiento previo que sea necesario aplicar.

Contenido de humedad el contenido de humedad de la biomasa es la relación de la masa de agua contenida por kilogramo de materia seca. Para la mayoría de los procesos de conversión energética es imprescindible que la biomasa tenga un contenido de humedad inferior al 30%. Muchas veces, los residuos salen del proceso productivo con un contenido de humedad muy superior, que obliga a realizar operaciones de acondicionamiento, antes de ingresar al proceso de conversión de energía.

Porcentaje de cenizas el porcentaje de cenizas indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de material. En los procesos que incluyen la combustión de la biomasa, es importante conocer el porcentaje de generación de ceniza y su composición, porque en algunos casos, ésta puede ser utilizada.

Poder calórico el contenido calórico por unidad de masa es el parámetro que determina la energía disponible en la biomasa. Su poder calórico está relacionado directamente con su contenido de humedad. Un elevado porcentaje de humedad reduce la eficiencia de la combustión debido a que una gran parte del calor liberado se usa para evaporar el agua y no se aprovecha en la reducción química del material.

Densidad aparente esta se define como el peso por unidad de volumen del material en el estado físico que presenta. Combustibles con alta densidad aparente favorecen la relación de energía por unidad de volumen, requiriéndose menores tamaños de los equipos y aumentando los períodos entre cargas. Por otro lado, materiales con baja densidad aparente necesitan mayor volumen de almacenamiento y transporte y, algunas veces, presentan problemas para fluir por gravedad, lo cual complica el proceso de combustión, y eleva los costos del proceso.

Recolección, transporte y manejo las condiciones para la recolección, el transporte y el manejo en planta de la biomasa son factores determinantes en la estructura de costos de inversión y operación en todo proceso de conversión energética. La ubicación del material con respecto a la planta de procesamiento y la distancia hasta el punto de utilización de la energía convertida, deben analizarse detalladamente para lograr beneficios.

2.2.3. Rutas desde biomasa

La obtención de H₂ desde biomasa lignocelulósica (o de otra naturaleza sin utilidad para la alimentación), tiene un indiscutible interés para su implantación inmediata, por su pequeña contribución a la emisión de CO₂, disponibilidad universal de la biomasa, integración con la

explotación de recursos naturales y contribución a una economía social y sostenible. En consecuencia, el desarrollo tecnológico de las diferentes rutas de obtención de H_2 desde biomasa ha merecido una notable atención. En el esquema de la Figura 6 se puede distinguir entre las rutas de obtención directa (pirólisis a alta temperatura, pirólisis catalítica, gasificación y procesos biológicos) y las rutas con etapas intermedias de obtención de oxigenados para su posterior reformado.

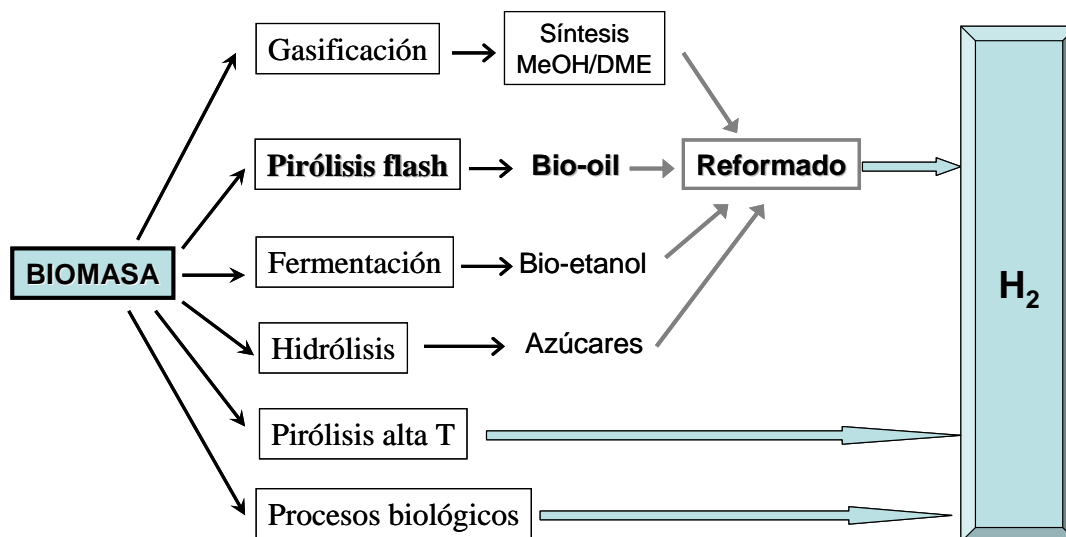


Figura 6: Rutas de obtención de H_2 a partir de biomasa.

2.3. PIRÓLISIS (SPOUTED BED CÓNICO)

Entre todos los métodos citados anteriormente, uno de los más estudiados y más prometedores es la obtención de hidrógeno a partir del reformado con vapor de los productos de pirólisis rápida de biomasa.

La pirólisis rápida ofrece ventajas, debido a que, en primer lugar es un proceso con reducida incidencia medioambiental y, en segundo lugar por las perspectivas que ofrece la valorización a gran escala de sus productos (10-20 % gases, 15-25 % char y 60-75 % bio-oíl), en particular el producto líquido (el bio-oíl). El bio-oíl es el producto líquido de la pirólisis rápida de biomasa, que se realiza a baja temperatura (450-550 °C), con alta velocidad de calentamiento (10^3 - 10^4 K s⁻¹) y corto tiempo de residencia de los volátiles (< 1 s).

A nivel de planta piloto, se ha comprobado el buen comportamiento del reactor de spouted bed cónico (Figura 7) para la pirólisis rápida de serrín y residuos agroforestales, en régimen discontinuo y en continuo. El spouted bed cónico es especialmente adecuado para aplicaciones que requieran tratamiento físico o químico de la biomasa y presenta como ventajas respecto a las modalidades de reactor fluidizado: i) sencillo y económico diseño del reactor; ii) versatilidad en las condiciones de proceso, en régimen continuo; iii) permite tratar materiales de biomasa con diferente textura y granulometría, sin problemas de segregación; iv) reducida relación arena/biomasa; v) elevada capacidad de transmisión de calor gas-sólido y, por tanto, ofrece un rápido calentamiento de la biomasa alimentada; vi) reducido tiempo de residencia de los volátiles, lo que minimiza la formación de PAHs; vii) mínimos problemas de segregación con sólidos de diferente densidad, lo que permite utilizar un catalizador in situ.

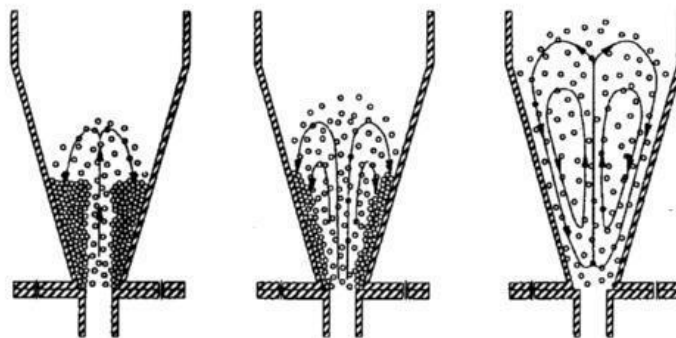


Figura 7: Movimiento de las partículas en un spouted bed cónico: (a) Régimen spouted bed; (b) Régimen de transición; (c) Régimen jet spouted bed.

El máximo rendimiento de bio-oíl se obtiene entre 440 y 460 °C (Figura 8).

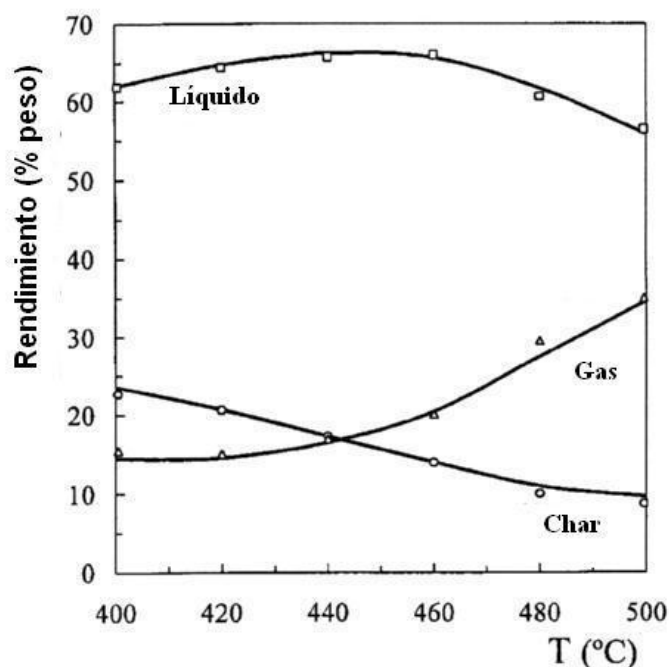


Figura 8: Efecto de la temperatura en los rendimientos de gas, líquido (bio-oíl) y char (Aguado y cols., 2000).

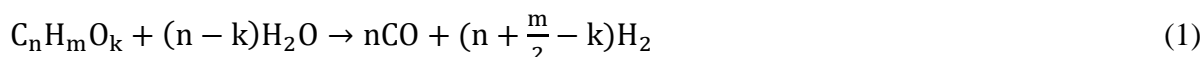
Algunas dificultades de la pirólisis rápida en spouted bed cónico están asociadas con el elevado caudal de N_2 requerido. La operación a vacío permite disminuir el caudal molar de N_2 , disminuyendo el requerimiento de aporte de energía y favoreciendo la recogida del bio-oíl. Por otro lado, el proceso puede realizarse en régimen auto térmico sin que pierda calidad el bio-oíl. Mediante la colaboración del grupo PROCAT-VARES de la UPV/EHU con el centro tecnológico Ikerlan-IK4 está operativa una planta de 25 kg h^{-1} , con reactor de spouted bed cónico, en el que se ha estudiado la transmisión de calor entre fases. Debe destacarse la importancia para el escalado de la instalación de tubos centrales, para canalizar el flujo del gas en la zona del spout del reactor.

2.4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO CON VAPOR DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE BIOMASA

En este estudio se va a llevar a cabo la obtención de hidrógeno a partir del reformado con vapor de los productos de pirólisis rápida de biomasa.

Son esperanzadores los estudios previos de la bibliografía, del bio-oíl como combustible y como materia prima intermedia, para ser incorporado como co-alimentación a unidades existentes en refinerías (unidades FCC e hidroprocesado) (Errekaxo, 2014) o al proceso MTO (metanol a olefinas), o para la obtención de hidrocarburos (olefinas o aromáticos selectivamente) (Valle, 2008) o hidrógeno a partir del reformado con vapor del bio-oíl.

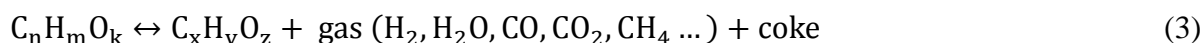
La reacción general del reformado con vapor de compuestos oxigenados es la siguiente.



El monóxido de carbono se puede convertir a CO₂ por la reacción del gas de agua (WGS) (2).



El reformado con vapor es una reacción endotérmica, por lo que las altas temperaturas favorecen la reacción. Esto puede conllevar que se den reacciones de descomposición y metanación:



Se ha utilizado un sistema de reacción de dos etapas, la primera utilizando un reactor spouted bed cónico donde ocurre la pirólisis de la biomasa y una segunda, donde el bio-oíl y los gases pasan por un lecho fluidizado.

También se ha estudiado el reformado de la fracción acuosa del bio-oíl (obtenida mediante la separación de fases al añadir agua al bio-oíl completo), con problemas de deposición de coque, que tiene como consecuencia la rápida desactivación del catalizador, dificultades para el flujo de gas y por lo tanto, limita el tiempo de operación. Para reducir este problema se utiliza habitualmente el reactor de lecho fluidizado. Los metales que se utilizan como catalizadores para el reformado con vapor del bio-oíl son similares a los que se usan en los estudios de compuestos modelo, siendo el Ni el más utilizado, han demostrado que la adición de Cr o Co al catalizador de Ni puede aumentar el rendimiento de H₂ y disminuir el rendimiento de metano. Añadiendo La₂O₃ o MgO a la alúmina también han conseguido mejorar el rendimiento de H₂.

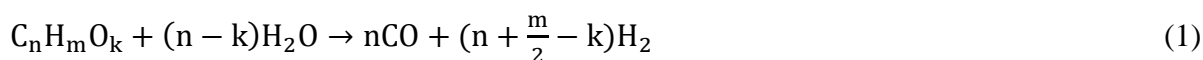
Valle y cols. (2013) han estudiado el reformado con vapor de la fracción acuosa del bio-oíl obtenido a partir de la pirólisis rápida de biomasa. Para evitar el problema de la lignina pirolítica, han utilizado un sistema de reacción de dos etapas: a) una etapa térmica a 200 °C, para la retención de la lignina pirolítica, y b) reformado en línea del bio-oíl en un lecho fluidizado, en el rango de 600-800 °C, con tiempos espaciales entre 0,10 y 0,45 g_{catalizador} h (g_{bio-oil})⁻¹, obteniendo una concentración máxima de hidrógeno del 70 % a 700 °C y 0,22

$g_{\text{catalizador}} h$ ($g_{\text{bio-oil}}$)⁻¹. También han determinado que la adición de La_2O_3 al catalizador de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta el rendimiento de hidrógeno y atenúa la desactivación del catalizador.

El reformado del bio-oil completo se ha estudiado por muy pocos autores, debido a las dificultades anteriormente comentadas. Seyedejn-Azad y cols (2011) han obtenido en un reactor de lecho fijo y con un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ un rendimiento potencial de H_2 (definido como la suma de los moles de H_2 y CO obtenidos entre los moles de H_2 estequiométricos) del 73% a 950 °C, con una relación vapor/C=5 y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 13 h⁻¹. Los mismos autores han comprobado una mayor actividad del catalizador de $\text{Ni}/\text{Zr}_2\text{O}_3$, con el que el rendimiento potencial de H_2 es del 79 % (Seyedejn-Azad y cols., 2012).

2.4.1. Reformado con vapor

El reformado con vapor es la tecnología más utilizada, con el gas natural como materia prima. No requiere O_2 , tiene la menor temperatura de operación y produce un gas con la mayor relación H_2/CO (≈ 3), más adecuada por tanto para obtener H_2 . Ahora bien, es un proceso endotérmico que requiere energía externa (la temperatura de reacción es mayor de 700 °C), lo que aumenta la emisión global de CO_2 (la mayor de las tres tecnologías). La reacción es:



Como catalizador se utiliza industrialmente $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que en el reformado de CH_4 adsorbe este y el H_2O (los compuestos adsorbidos reaccionan posteriormente), con el esquema de la (Figura 9).

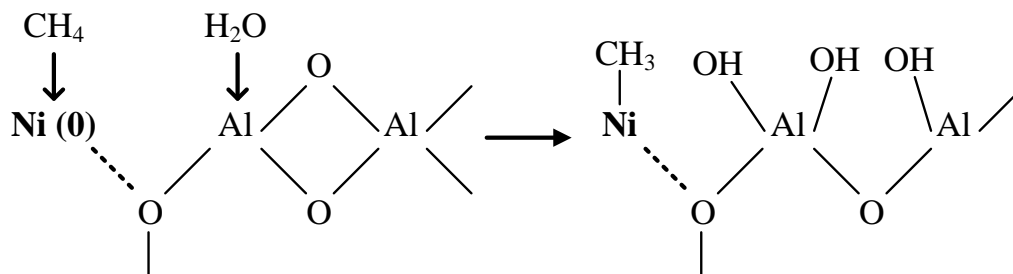


Figura 9: Adsorción de los reactantes en el catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en el reformado de CH_4 .

Las limitaciones de transporte de materia y de energía en las partículas de catalizador están siendo resueltas con soportes monolíticos, que posibilitan la utilización de metales nobles (Rh y Pt son los más activos), aunque el elevado coste de estos materiales ha dado paso a la utilización de catalizadores de Co. La desactivación del catalizador por coque es un problema que es atenuado operando en condiciones y con promotores en el catalizador (Mg o K) adecuados para gasificar el coque. En la operación industrial de reformado de metano se consiguen una eficiencia energética del 85 %.

3. EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

La biomasa utilizada ha sido serrín de madera de pino, proveniente de la industria maderera (serrería), asegurándose de que no ha sido tratado con ningún producto. Se ha triturado mediante un molino Restsch SM 2000, hasta un tamaño de partícula en el intervalo 1-2 mm. Este tamaño se ha seleccionado para asegurar el correcto funcionamiento del alimentador en la planta de pirólisis y reformado con vapor en línea. Para partículas más pequeñas es difícil conseguir el régimen de alimentación continua para caudales bajos. Por otra parte, con partículas de mayor tamaño no se dan las condiciones de transmisión de calor requeridas para la pirólisis flash. La caracterización de la biomasa se ha realizado determinando sus propiedades.

Tabla 1: Propiedades de la biomasa (% en masa).

Análisis elemental (% en masa)	
C	46,9
H	4,9
N	0,9
O	47,0
Análisis inmediato (% en masa)	
Humedad	9,2
Materia volátil	89,3
Carbono fijo	10,3
Cenizas	0,4

El análisis elemental se ha realizado en un analizador LECO CHN-932 y VTF-900.

La ultra-micro balanza SARTORIUS M2P conectada en línea con el ordenador realiza el procesado de los datos del analizador. La humedad se ha medido mediante un analizador de humedad Mettler Toledo HR73 Halogen Moisture Analyzer. El análisis inmediato (contenido en material volátil, carbono fijo y cenizas) se ha realizado en una termo balanza TGA Q500IR de TA Instruments. En primer lugar, se calienta la muestra en atmosfera inerte hasta 900 °C y está pérdida de masa es atribuida a la materia volátil. Después se introduce aire, lo que produce la combustión del carbono fijo y la cantidad restante son las cenizas.

3.2. CATALIZADOR G90LDP

Se ha utilizado un catalizador comercial de reformado de Ni. Debido al acuerdo de confidencialidad firmado con la empresa suministradora, no se puede desvelar la composición del catalizador, pero si su formulación química que es NiO, CaAl₃O₄, Al₂O₃.

El catalizador denominado como G90, ha sido suministrado por Süd Chemie en forma de anillo perforado (19 x 16 mm), consta de una fase metálica de Ni soportada en

Al₂O₃ la cual esta dopada con Ca. Este catalizador ha sido molido y tamizado dentro del intervalo de tamaño de partícula de 0,4-0,8 mm. Este tamaño de partícula ha sido determinado

como el óptimo en un estudio fluido dinámico en el lecho fluidizado realizado en condiciones de reacción.

3.3. PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS Y REFORMADO CON VAPOR

El esquema general de la planta de pirólisis y reformado con vapor en línea se muestra en la (Figura 10), y corresponde a un diseño original realizado en base a la experiencia previa obtenida en estudios fluido dinámicos en frío (Olazar y cols., 1993) y en la aplicación de esta tecnología a la pirólisis de biomasa (Amutio, 2011), neumáticos y plásticos (Elordi, 2010; Artetxe, 2013). La planta también dispone de un reactor de un lecho fluidizado, que se ha utilizado para reformar los productos de la pirólisis y convertirlos en gases.

La planta está compuesta por los siguientes componentes:

- 1) Sistema de alimentación de sólidos
- 2) Sistema de alimentación de gases
- 3) Sistema de alimentación de agua
- 4) Sistema de reacción
- 5) Sistema de separación

A continuación se describen todos los componentes anteriormente citados.

Sistema de alimentación de sólidos

El sistema de alimentación de sólidos al reactor de pirólisis consta de un pistón cilíndrico de 2 cm de diámetro interno y 20 cm de carrera, que es actuado eléctricamente. Para facilitar la dosificación del sólido, el alimentador dispone de un vibrador que es accionado mediante un interruptor situado en la unidad de control.

Además, dispone de una entrada de 1/8" en la parte superior para introducir una corriente adicional de nitrógeno y así evitar la condensación de vapor en el dosificador.

El rellenado de biomasa se realiza mediante un tapón estanco situado en la parte superior del alimentador. Al elevar el pistón la biomasa cae por rebose al reactor a través de un tubo de acero inoxidable refrigerado con agua de red que circula en contracorriente. La velocidad de ascensión del pistón es regulada por un controlador Toho 204.

Sistema de alimentación de gases

Por la parte inferior del reactor de pirólisis se pueden alimentar nitrógeno, aire e hidrógeno. Mediante unas válvulas manuales se permite la entrada de cada uno de los gases al sistema y se utiliza un medidor de flujo másico para regular el caudal de cada uno de ellos. Además, hay unas válvulas anti retorno que impiden que el fluido pueda circular en sentido contrario en la línea.

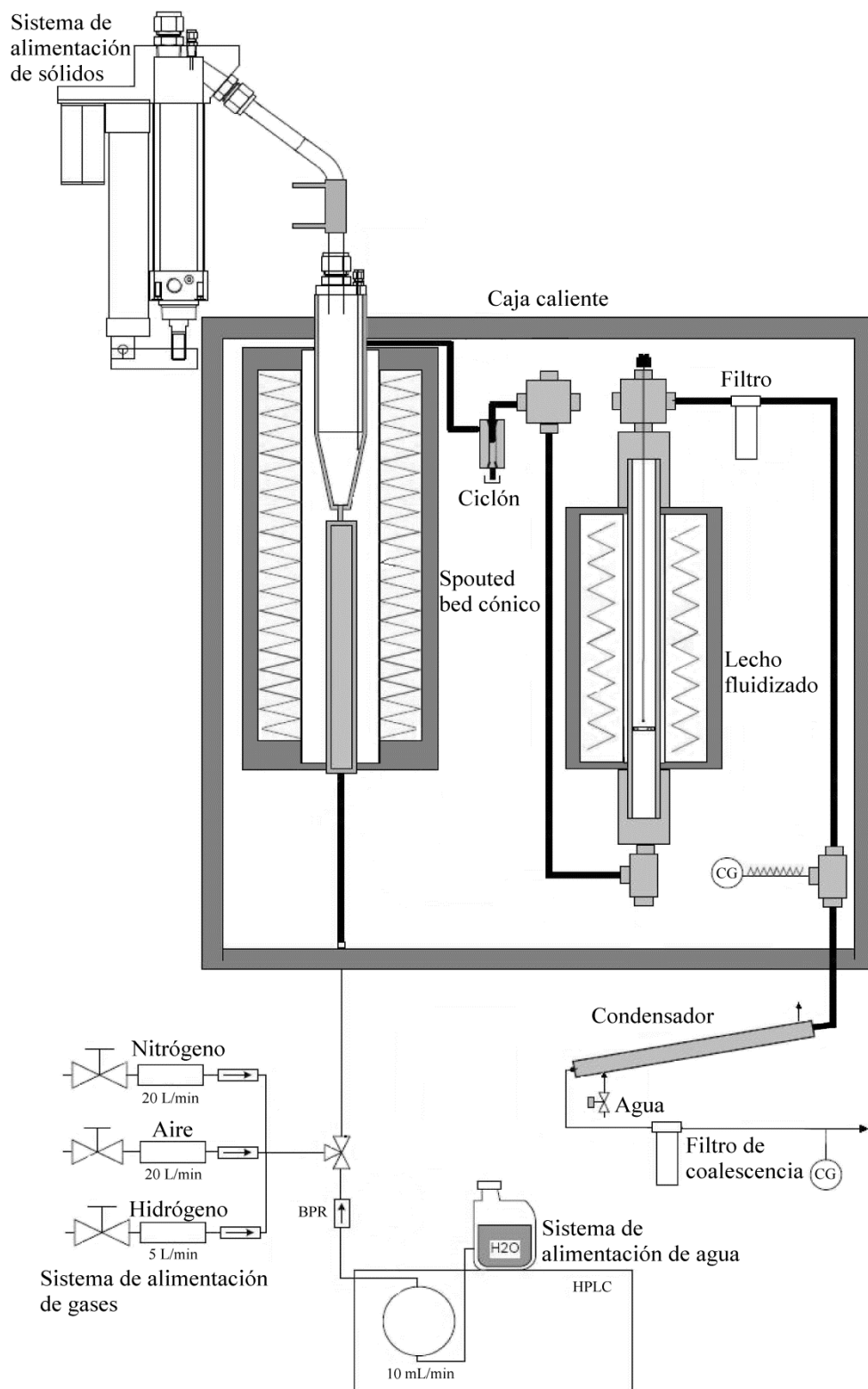


Figura 10: Esquema de la planta piloto para la pirólisis de biomasa y reformado con vapor en línea.

Sistema de alimentación de agua

Para generar el vapor de agua necesario para el reformado se ha instalado una bomba de dosificación de líquidos de alta presión, tipo HPLC. Se trata de una bomba de desplazamiento positivo cuyo caudal máximo de diseño es de 10 ml/min.

Sistema de reacción

El sistema de reacción está compuesto por un reactor spouted bed cónico para la pirólisis de biomasa y un lecho fluidizado para el reformado con vapor. Estos elementos se ubican dentro de una caja caliente, donde se mantiene una temperatura de 300 °C evitando la condensación de los compuestos pesados del bio-óil formado en la primera etapa. La caja tiene una altura de 800 mm, una anchura de 800 mm y una profundidad de 300 mm.

Reactor de pirólisis

El reactor de pirólisis es un spouted bed cónico. En la parte superior tiene dos entradas, una para la entrada de sólidos y otra para el termopar que controla la temperatura. En la parte inferior del reactor se encuentra el precalentador de gases, para elevar la temperatura de los gases hasta la correspondiente al proceso de pirólisis. El precalentador está relleno de tubos de cuarzo para aumentar la eficacia de la transferencia de calor.

El reactor completo se encuentra situado en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable con relleno de fibra cerámica en cuyo interior se sitúa la resistencia calefactora. Posee 520 mm de longitud y 1250 W de potencia y proporciona la energía calorífica suficiente para que se alcance la temperatura necesaria para la reacción, así como la temperatura suficiente para que se precaliente la corriente de gases alimentada.

El agua entra por la parte inferior del reactor de pirólisis. Con el fin de vaporizar esta corriente antes de unirla a la procedente de la mezcla de gases, se sitúa un evaporador en el interior de la caja caliente.

Reactor de reformado catalítico con vapor (lecho fluidizado)

Se trata de un reactor cilíndrico, que posee una longitud de 440 mm y un diámetro de 110 mm. En el interior del reactor se dispone de una triple malla de acero a fin de depositar sobre la misma el lecho de catalizador. Los gases procedentes del ciclón se introducen por la parte inferior del lecho para generar la fluidización y la salida de los productos se produce por la parte superior del mismo.

El reactor se encuentra situado en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable con relleno de fibra cerámica en cuyo interior se sitúa la resistencia calefactora. Posee 305 mm de longitud y 550 W de potencia y proporciona la energía calorífica suficiente para alcanzar temperaturas de hasta 800 °C.

Sistema de separación

Los gases que provienen del proceso de pirólisis abandonan el reactor por su parte superior y son conducidos hasta un ciclón con el fin de eliminar las posibles partículas de char arrastradas del lecho. Una vez que los gases abandonan el lecho fluidizado, siguen por una serie de elementos para la separación líquido-gas.

Primero, los gases pasan por un filtro, donde se retienen las partículas de coque que se han podido arrastrar del reactor de reformado. La corriente de salida es conducida hasta una T que permite llevar una muestra a análisis por cromatografía de gases y el resto se introduce en un refrigerador, donde los productos de reacción circulan por el interior del tubo y el agua por fuera.

Por último, los productos pasan por un filtro coalescente. El propósito de este filtro es retener emulsiones y neblinas mediante el principio de coalescencia. En este filtro impactan las microgotas y se recoge la fracción líquida que no se ha condensado anteriormente.

3.4. CONDICIONES DEL PROCESO

Los ensayos de pirólisis se han realizado a presión atmosférica y a 500 °C. Se ha establecido esta temperatura debido a que por debajo de 400 °C la biomasa no se degrada totalmente, y por encima de 600 °C el rendimiento de la fracción líquida disminuye, obteniéndose un elevado rendimiento de gas.

Los principales parámetros de operación en el reformado catalítico de la biomasa son los siguientes: temperatura, relación S/B (vapor/biomasa) y el tiempo espacial (cantidad de catalizador).

La relación S/B se mantiene constante en 4 (se explica a continuación) para medir las variaciones que implican los cambios de las otras dos variables. En el caso del cálculo del tiempo espacial óptimo la temperatura se queda en 600 °C. En el caso del cálculo de la temperatura óptima se ha realizado el siguiente cálculo del tiempo espacial:

En el lecho fluidizado, se ha utilizado un lecho de 25 g, compuesto por 12,5 g de catalizador de tamaño 0,4-0,8 mm y 12,5 g de arena de tamaño 0,3-0,355 mm. El tamaño del catalizador y arena utilizados se han elegido a partir del estudio fluido dinámico en caliente con el fin de garantizar una buena estabilidad del lecho en un amplio intervalo de condiciones y evitar problemas de segregación. Por lo tanto, el tiempo espacial utilizado ha sido de $0,28 \frac{\text{g}_{\text{catalizador}}}{\text{g}_{\text{biomasa}} \cdot \text{h}}$.

Relación S/B

La biomasa se ha alimentado de forma continua con un caudal de 0,75 g/min. El caudal de vapor alimentado ha sido de 3 ml/min, por lo que la relación vapor/alimentación utilizado es de 4. Con el fin de evitar la de fluidización del lecho y asegurar un movimiento vigoroso en todo momento en el reactor spouted bed cónico, se han utilizado 50 g de arena de 0,3-0,355 mm. Además, esta masa de arena asegura la isothermicidad del lecho y una elevada transferencia de calor a la biomasa alimentada. En el proceso de pirólisis se forma en torno a un 10-20 % de char, que se quema al finalizar cada reacción para evitar su acumulación.

Temperatura

El reformado con vapor de los productos de pirólisis se ha llevado a cabo a 550, 600, 650 y 700 °C, con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre la distribución de los productos y la desactivación del catalizador, así como sobre la composición del gas.

Tiempo espacial

Se va a realizar el estudio de cuatro tiempos espaciales: 0.14, 0.21, 0.28, 0.42 ($\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{biomasa}}$). Que respectivamente corresponden a las siguientes masas de catalizador (g): 6.3, 9.4, 12.5, 18.7.

El cálculo del tiempo espacial se hace en el momento de añadir la cantidad de biomasa al reactor. Se pesa la masa de biomasa que se mete en gramos, a continuación se divide la cantidad de catalizador que hemos puesto en el lecho fluidizado por la cantidad de biomasa que hemos añadido, y después se hace la conversión a horas.

Antes de realizar los experimentos, se ha reducido el catalizador en una corriente de 10% de hidrógeno en nitrógeno a 710 °C durante 4 h. Estas condiciones de reducción se han mostrado adecuadas en estudios previos.

El análisis de los productos se ha realizado en línea, utilizando un cromatografo de gases HP 6890 para todos los productos volatiles y un micro cromatografo de gases Varian CP-4900 para los compuestos más ligeros. Los volatiles por tanto, acceden al cromatografo mediante una línea termostatizada. La transferencia de la muestra desde el reactor se efectúa por succión con una bomba conectada al venteo del cromatografo. Los gases permanentes se analizan posteriormente en el microcromatógrafo, después de la condensación del líquido. En cada reacción se ha repetido el muestreo para comprobar la reproducibilidad del ensayo.

4. RESULTADOS

4.1. PIRÓLISIS DE BIOMASA A 500 °C CON VAPOR (PRIMERA ETAPA)

En este apartado se resumen los productos que se obtienen a la salida de la primera etapa, es decir, en la pirólisis de biomasa con vapor a 500 °C.

Tabla 2: Rendimientos (% en masa) de las diferentes fracciones obtenidas en la pirólisis de biomasa a 500°C con vapor.

Fracción	Rendimiento (% en masa)
<i>GAS</i>	<i>7,47</i>
Dióxido de carbono	3,21
Monóxido de carbono	3,49
Hidrógeno	0,008
Metano	0,46
Etileno	0,07
Etano	0,07
Propileno	0,09
Propano	0,04
Otros	0,03
<i>BIO-OIL</i>	<i>74,57</i>
Ácidos	3,40
Aldehídos	2,48
Alcoholes	1,12
Cetonas	7,49
Fenoles	14,33
Furanos	2,70
Sacáridos	5,58
Otros	0,12
No identificados	10,83
Agua	26,52
<i>CHAR</i>	<i>17,96</i>

Los resultados que se han obtenido en la pirólisis con vapor son muy similares a los obtenidos utilizando nitrógeno como agente fluidizante (Amutio, 2011), consiguiendo en los dos casos una distribución de fracciones de productos prácticamente análoga. Este hecho pone de manifiesto la limitada reactividad del vapor de agua a temperaturas bajas.

Como se puede observar, se consigue un rendimiento de gas de un 7,47 % y está compuesta principalmente por monóxido de carbono y dióxido de carbono.

En cuanto al bio-oíl, el compuesto mayoritario es el agua, que constituye un 35,6 % del líquido. Entre los diversos tipos de compuestos oxigenados que contiene el bio-oíl, los mayoritarios a esta temperatura son los fenoles.

4.2. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

El análisis de los resultados se realizara mediante el cálculo de la conversión de la alimentación así como los rendimientos de los principales productos que contienen carbono referidos al carbono contenido en la alimentación de la segunda etapa. Se representara el

rendimiento de hidrógeno, como la cantidad de hidrógeno que se obtiene, comparado con la cantidad teórica estequiométrica que hay en la biomasa.

A continuación indico las ecuaciones que he utilizado para el cálculo de los rendimientos y la conversión:

Formula de la conversión:

$$x = \frac{\text{mol de C en el gas}}{\text{mol de C alimentado}} \quad (7)$$

Rendimientos obtenidos en dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrógeno e hidrocarburos:

$$R_{CO_2} = \frac{\text{mol C obtenido en } CO_2}{\text{mol C alimentado}} \quad (8)$$

$$R_{CO} = \frac{\text{mol C obtenido en } CO}{\text{mol C alimentado}} \quad (9)$$

$$R_{CH_4} = \frac{\text{mol C obtenido en } CH_4}{\text{mol C alimentado}} \quad (10)$$

$$R_{HCS} = \frac{\text{mol C obtenido en HCs}}{\text{mol C alimentado}} \quad (11)$$

$$R_{H_2} = \frac{\text{mol } H_2 \text{ obtenido}}{\text{mol } H_2 \text{ teóricos}} \quad (12)$$

4.3. REFORMADO CON VAPOR DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS (SEGUNDA ETAPA). EFECTO DE LA TEMPERATURA

Los gases y el bio-oíl que se obtienen en la primera etapa pasan a una segunda etapa donde se lleva a cabo el reformado con vapor. En este apartado se analiza la influencia de la temperatura sobre las fracciones obtenidas y sobre la desactivación del catalizador, así como sobre la composición del gas.

Los experimentos se realizaran con masas de catalizador constante en 12.5 g de catalizador, lo que quiere decir que el tiempo espacial es de $0.28 \frac{\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}}{\text{g}_{\text{biomasa}}}$.

4.3.1. Rendimientos de los productos

En la Figura 11 se han representado las conversiones de los productos en el reformado con vapor a 550, 600, 650 y 700 °C, respectivamente.

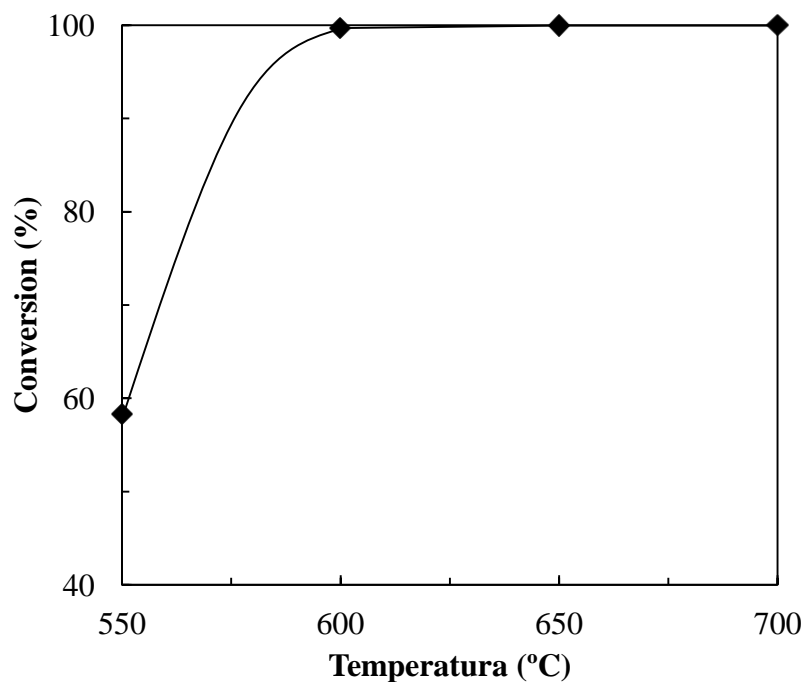


Figura 11: Relación de las conversiones a las distintas temperaturas.

Como se puede apreciar la conversión a 550 °C no es satisfactoria, estando muy por debajo de la conversión total, pero a partir de 600 °C se obtiene una conversión superior al 99% y prácticamente independiente de la temperatura. Este hecho pone de manifiesto que la temperatura mínima requerida para realizar el reformado en las condiciones estudiadas es de 600 °C.

En la Figura 12 se comparan los rendimientos obtenidos de los principales compuestos a distintas temperaturas.

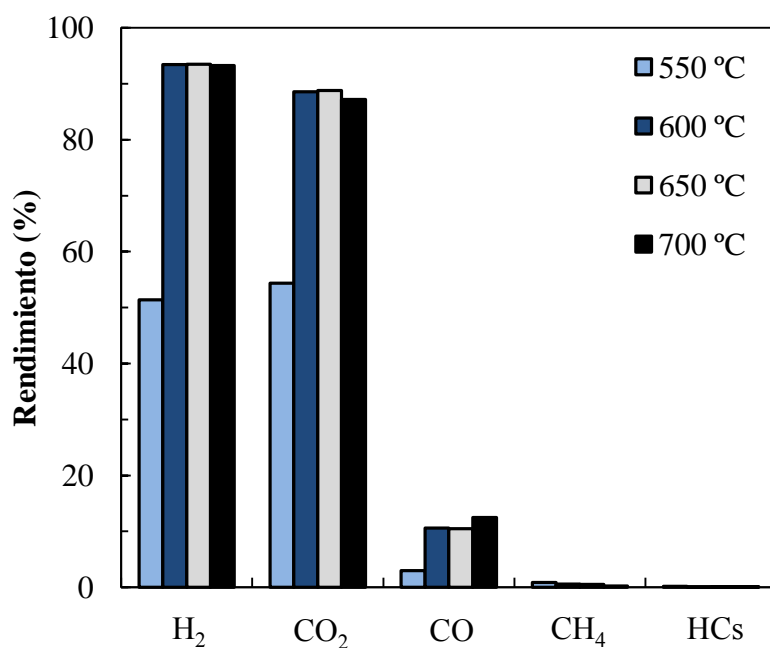


Figura 12: Rendimientos de los distintos compuestos a las distintas temperaturas estudiadas.

Como se puede apreciar en la Figura 12 los rendimientos tienen la misma tendencia que la conversión, esto es, a mayor temperatura mayor será el rendimiento obtenido. También en este caso se comprueba que la variación a partir de los 600 °C es mínima, esto es dada la alta conversión que se obtiene a 600 °C.

Pero en este caso se produce un efecto contrario en el CO₂ y en el CO, ya que el CO₂ tiende a bajar su producción y el CO tiende a subir, esto es por la reacción WGS:



Ya que esta reacción es reversible y a altas temperaturas se favorece el consumo de hidrógeno para crear CO lo cual reduce la cantidad de hidrógeno producido, por lo tanto hay que evitar este efecto termodinámico que se produce a elevadas temperaturas.

En la Figura 13 se realiza una comparación de la conversión respecto al tiempo en las tres temperaturas.

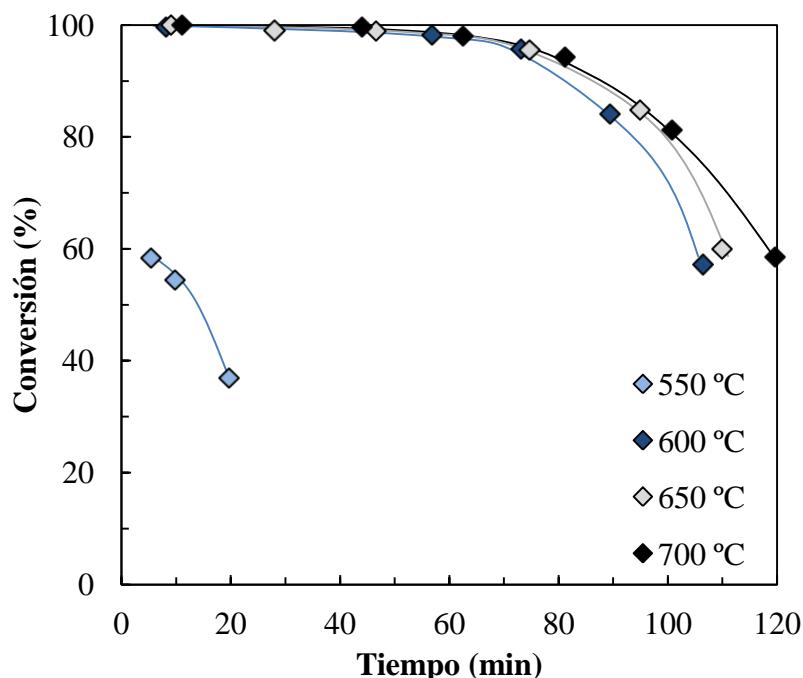


Figura 13: Evolución de la conversión respecto al tiempo en el intervalo de temperaturas estudiado.

Mediante la Figura 13 se puede apreciar la desactivación del catalizador. La desactivación se pone de manifiesto en la disminución de la conversión. Esto es, mayor ha sido la desactivación o pérdida de actividad del catalizador en las reacciones de reformado menor será la conversión por la menor formación de productos de reformado, principalmente H₂ y CO₂. En este caso se puede apreciar que la desactivación más rápida se produce a 550 °C, ya que la conversión disminuye rápidamente a porcentajes menores del 50 %. Por el contrario a las demás temperaturas la desactivación es muy parecida, produciéndose a menor velocidad cuanto mayor es la temperatura, esto es, a 700 °C la desactivación del catalizador es la más lenta. Este fenómeno se puede relacionar con el hecho de que la operación a elevada temperatura favorece la cinética de gasificación del coque depositado en la superficie del

catalizador, minimizando de esta forma su desactivación. Por lo tanto se puede asegurar que la temperatura es inversamente proporcional a la desactivación que se produce.

Se puede hacer una comparación de las Figuras 11 y 13, ya que su significado práctico es prácticamente el mismo si nos fijamos en la conversión. Los datos obtenidos en la Figura 11 son los datos a tiempo cero que se observan en la Figura 13. Se ve el salto que sufre la conversión al pasar de 550 a 600 °C, ya que pasa de menos de un 60 % de conversión a tener prácticamente una conversión total en tiempo cero.

4.3.2. Composición de la fracción gas

En las Figura 14 se muestran las composiciones (% en volumen) de los componentes del gas producto del proceso, llevado a cabo el reformado con vapor a 600°C y 0,28 g_{catalizador}/h/g_{biomasa} tiempo espacial.

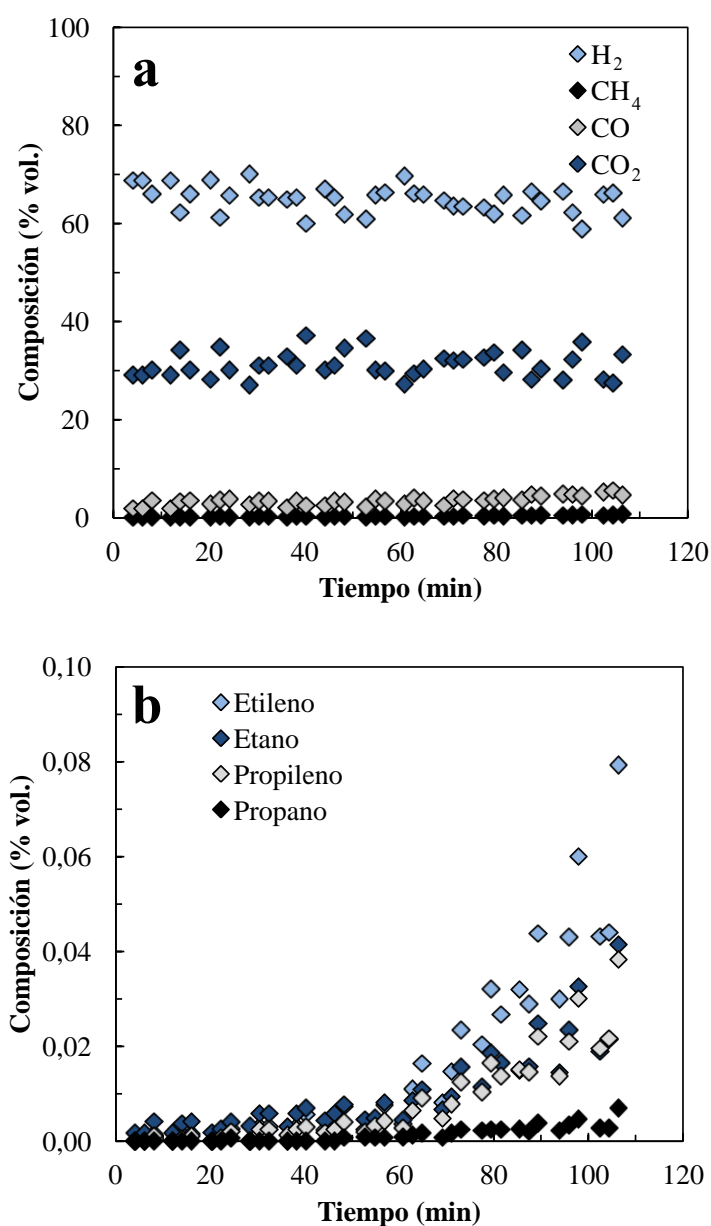


Figura 14: Composición (% volumen) del gas obtenido en el reformado con vapor a 600 °C respecto al tiempo: a) H₂, CH₄, CO, CO₂ b) etileno, etano, propileno y propano.

Como se puede observar en las Figura 14 la concentración inicial de hidrógeno ronda el 65-70 %. Aunque no se han mostrado los resultados correspondientes a 650 y 700 °C los resultados obtenidos son similares.

En cuanto a la concentración de CO₂ se mantiene más o menos constante alrededor de un 30 %.

La concentración inicial de CO es de un 3% y se mantiene durante las 2 h de reacción. Además, este aumento es más acusado a partir del minuto 60, cuando el catalizador está parcialmente desactivado para la reacción de reformado y reacción de WGS, y es favorecida la descomposición térmica.

El CH₄ sigue la misma tendencia que el CO, aunque el aumento es menos significativo que en el caso anterior. A tiempo cero, la concentración de metano es muy bajo, inferior a un 1%.

Se aprecia que el resto de subproductos que se obtienen (etileno, etano, propileno y propano) son producto de las reacciones de descomposición térmica que tienen lugar cuando el catalizador empieza a desactivarse, por lo que a tiempo cero, con el catalizador fresco, no aparecen estos subproductos.

El etileno es el subproducto que aparece en mayor concentración. Después de 2 h de reacción, la concentración es de un 0,08 %.

El propileno sigue la misma tendencia que el etileno. Después de 2 h de reacción, su concentración no sobrepasa el 0,04 %.

Con una temperatura de 550 °C el tiempo de reacción es más corto, por lo tanto la aparición de hidrocarburos será más rápida y acelerada.

4.4.REFORMADO CON VAPOR DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS (SEGUNDA ETAPA). EFECTO DEL TIEMPO ESPACIAL

En este apartado se va a analizar el efecto que tiene el tiempo espacial ($g_{\text{catalizador}}h/g_{\text{biomasa}}$) respecto al rendimiento y conversión de los distintos compuestos y el efecto que tiene respecto a la desactivación del catalizador.

Se van a utilizar los siguientes tiempos espaciales: 0.14, 0.21, 0.28 y 0.42. Que respectivamente corresponden con las siguientes masas de catalizador: 6.3, 9.4, 12.5 y 18.7 (g).

La temperatura establecida para realizar estos ensayos se coge la óptima calculada en el apartado anterior, esto es, 600 °C, ya que los resultados obtenidos son similares a los obtenidos a temperaturas superiores pero supone un significativo ahorro energético.

4.4.1. Rendimiento de los productos

En la Figura 15 se analiza la relación que hay entre los distintos tiempos espaciales y la conversión que se produce en el proceso.

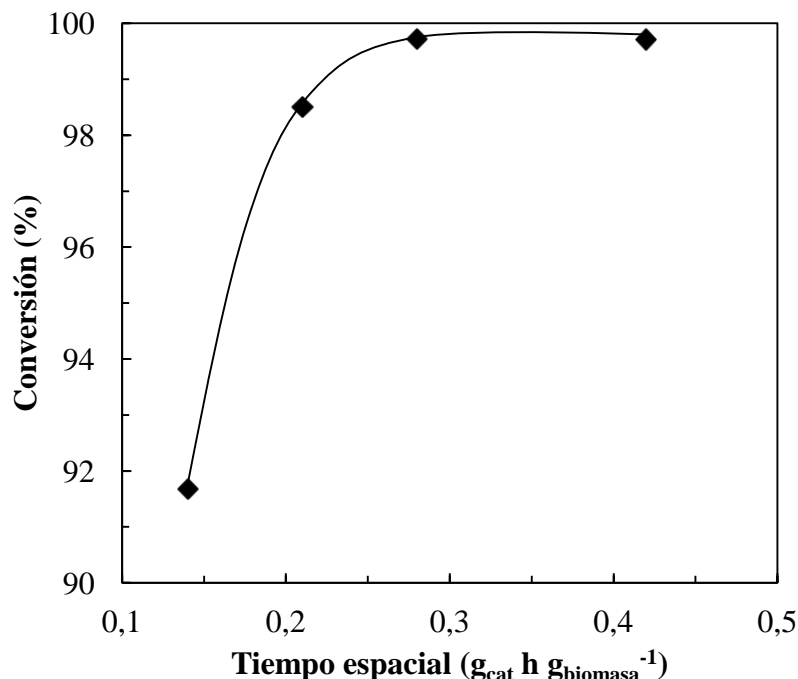


Figura 15: Comparación de la conversión respecto a los distintos tiempos espaciales.

En este caso las conversiones son muy altas, por encima del 91 % en todos los casos analizados. Aun así se observa que para un tiempo espacial de $0,28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ la producción es un máximo, no produciéndose mejora significativa para un tiempo espacial superior. En este caso la conversión es superior al 99,7%. Lo cual nos da a entender que las condiciones óptimas de operación respecto a la conversión se darán a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y con un tiempo espacial de $0,28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$.

En la Figura 16 se analizan los rendimientos obtenidos en los distintos tiempos espaciales:

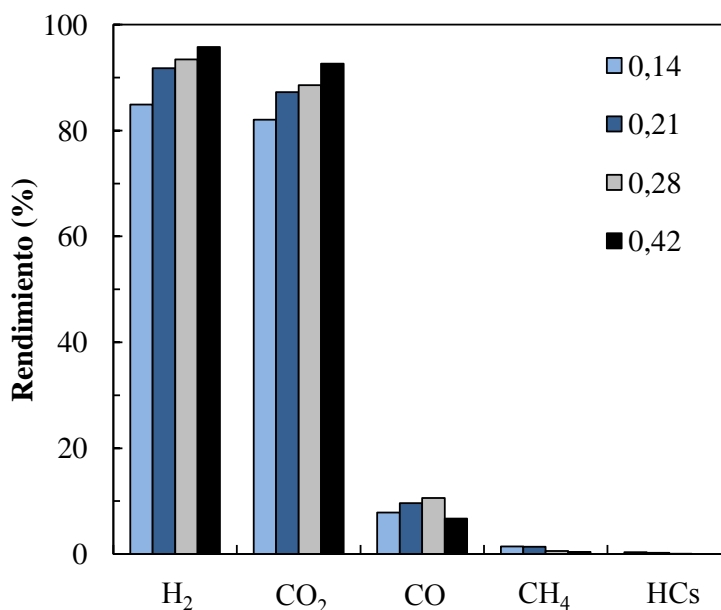


Figura 16: Comparación de los distintos rendimientos obtenidos de los distintos compuestos respecto al tiempo espacial.

Como se ve en la Figura 16 el rendimiento de H_2 y CO_2 va aumentando según aumenta la cantidad de catalizador que se añade como resultado del aumento de la conversión, mientras que el correspondiente a CH_4 muestra una tendencia opuesta. Finalmente el rendimiento de CO crece hasta un tiempo espacial de $0.28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ para después bajar. Los valores de los hidrocarburos son prácticamente nulos, ya que bajo las condiciones estudiadas su reformado es prácticamente total.

Por otra parte, se aprecia una subida de CO_2 con un tiempo espacial de $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$, este efecto se debe a la reacción WGS, analizada con anterioridad. Se produce un aumento de CO_2 que viene acompañado de una disminución de CO , con lo cual la reacción WGS está desplazada hacia la producción de CO_2 , lo cual es muy beneficioso ya que aumenta considerablemente la producción total de hidrógeno obtenida.

Este dato se puede comparar con los de la conversión, ya que entre 0.28 y $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ la conversión no cambia, incluso disminuye de manera prácticamente inapreciable, pero la cantidad de hidrógeno obtenido en cuanto al rendimiento es mayor con el tiempo espacial de $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$.

En la Figura 17 se comparara la conversión con el tiempo de reacción, lo cual nos dará una explicación de cómo se desactiva el catalizador.

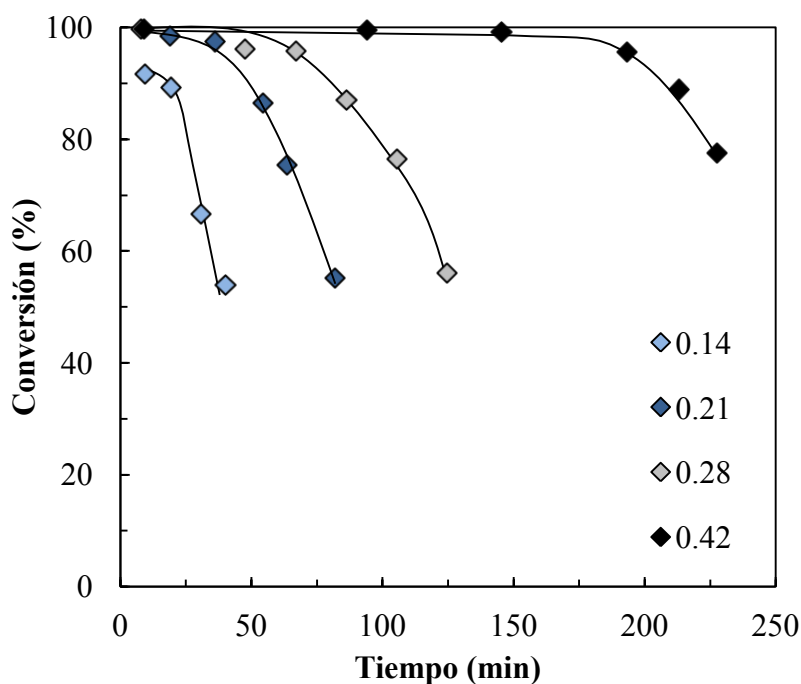


Figura 17: Disminución de la conversión respecto al tiempo de reacción.

La disminución de la conversión nos da una idea de cómo se desactiva el catalizador. En este caso está claro que cuanto menor cantidad de catalizador añadamos al lecho más rápida será la desactivación. Como se puede apreciar la desactivación es muy pequeña con un tiempo espacial de $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ por lo tanto se podrá alargar el tiempo de reacción.

Se puede comprobar cómo la desactivación es proporcional a la cantidad de catalizador que añadimos en el lecho. Este efecto es debido a que la desactivación es inversamente proporcional a la cantidad de catalizador. Los tiempos de reacción varían mucho ya que con

un tiempo espacial de $0.14 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ el tiempo de reacción es corto de unos 30 minutos, ya que a partir de los 30 minutos empieza una rápida desactivación del catalizador, como se puede comprobar con la concentración obtenida.

Este tiempo de reacción se va ampliando considerablemente siendo de 50 minutos con $0.21 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$, de 70 minutos con $0.28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ y de 180 minutos $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$. A partir de este tiempo de reacción la velocidad de desactivación es muy parecida en todos los tiempos espaciales, pudiéndose apreciar una leve disminución de la velocidad de desactivación cuanto mayor es el tiempo espacial.

4.4.2. Composición de la fracción gas

En la Figura 18 se muestra la composición del gas a 600°C y $0,42 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h/g}_{\text{biomasa}}$ tiempo espacial.

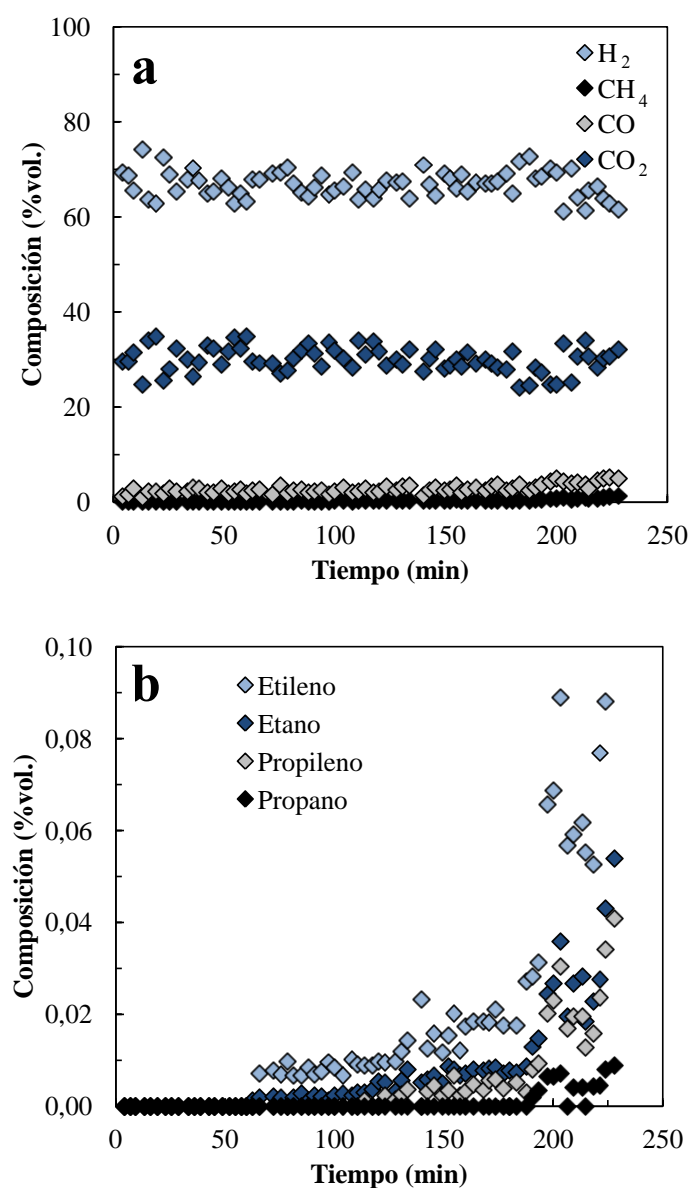


Figura 18: Composición (% volumen) del gas obtenido en el reformado con vapor a $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ respecto al tiempo: a) H_2 , CH_4 , CO , CO_2 b) etileno, etano, propileno y propano

La composición de la fracción gas no sufre grandes cambios respecto al efecto de la temperatura, al fin y al cabo las condiciones optimas usan las dos variables a la vez, esto es, 600 °C y 18.75 g de catalizador.

La única variación que se produce es una mayor cantidad de datos obtenidos al aumentar el tiempo espacial, ya que se aumenta el tiempo de reacción, al ser más lenta la desactivación. Lo que nos permite obtener mayor cantidad de resultados. Son constantes los resultados obtenidos de los distintos productos de la reacción (hidrógeno sobre el 70 %), y al producirse la desactivación el aumento de hidrocarburos es proporcional al grado de desactivación que sufre el catalizador.

Como se puede observar en las Figura 18 la concentración inicial de hidrógeno ronda el 65-70 %. En cuanto a la concentración de CO₂ se mantiene más o menos constante alrededor de un 30 %.

La concentración inicial de CO es de un 3% y se mantiene durante las 3 h de reacción. Además, este aumento es más acusado a partir del minuto 60, cuando el catalizador está parcialmente desactivado para la reacción de reformado y reacción de WGS, y es favorecida la descomposición térmica.

El CH₄ sigue la misma tendencia que el CO, aunque el aumento es menos significativo que en el caso anterior. A tiempo cero, la concentración de metano es muy bajo, inferior a un 1%.

Se aprecia que el resto de subproductos que se obtienen (etileno, etano, propileno y propano) son producto de las reacciones de descomposición térmica que tienen lugar cuando el catalizador empieza a desactivarse, por lo que a tiempo cero, con el catalizador fresco, no aparecen estos subproductos.

El etileno es el subproducto que aparece en mayor concentración. Después de 3 h de reacción, la concentración es de un 0,08 %.

El propileno sigue la misma tendencia que el etileno. Después de 3 h de reacción, su concentración no sobrepasa el 0,04 %.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. Resumen

Se ha realizado un estudio de la pirólisis de biomasa a 500 °C en un reactor spouted bed cónico y el posterior reformado con vapor en línea de los productos volátiles de pirólisis (gas y líquido) en un lecho fluidizado, siendo la producción de hidrógeno el principal objetivo del proyecto. Para ello, se ha optimizado la temperatura y el tiempo espacial (cantidad de catalizador) de la segunda etapa, analizando la influencia que tienen estas variables sobre la distribución de productos obtenida y la desactivación del catalizador, y por lo tanto sobre la evolución con el tiempo de la distribución de productos.

En la primera etapa, se ha utilizado un reactor spouted bed cónico para la pirólisis flash de la biomasa. La característica más importante de este reactor es la elevada transferencia de calor, bajo tiempo de residencia y versatilidad, la cual, permite trabajar en diferentes condiciones de operación, es decir, pudiéndose variar la temperatura del reactor o el caudal del gas inerte en un amplio intervalo de condiciones.

En la segunda etapa, se ha utilizado un lecho fluidizado, el cual permite un buen control de la temperatura, además de permitir que el coque formado sobre el catalizador se gasifique parcialmente a medida que se va formando, obteniendo mejores resultados que utilizando un lecho fijo que muestra tendencia a generar acumulaciones de coque y circulación del gas a través de caminos preferenciales.

El análisis de los productos volátiles se ha realizado mediante el cromatografo de gases HP 6890 y utilizando el micro cromatografo de gases Varian 4900, se han analizado los gases permanentes. Estos últimos se han analizado después de la condensación del líquido.

Los resultados obtenidos son esperanzadores, ya que con el catalizador fresco se consigue que los productos de la pirólisis que pasan a la segunda etapa se conviertan mayoritariamente en CO₂ e H₂. Además, se ha establecido que la temperatura óptima para el reformado con vapor es de 600 °C, ya que tanto la conversión como la desactivación es similar a la observada a temperaturas superiores, no compensando el gasto energético adicional. En cuanto al tiempo espacial optimo es de 0.28 g_{cat} h g_{biomasa}⁻¹, lo que es equivalente a 12.5 g de catalizador en el lecho, bajo esta condición se alcanza la conversión prácticamente completa, eso sí cuanto mayor sea la cantidad de catalizador menor será la desactivación y mayor será el rendimiento de hidrógeno.

5.2. Conclusiones

De los resultados obtenidos en este Proyecto Fin de Grado se pueden extraer las siguientes conclusiones.

Sobre la pirólisis de biomasa en spouted bed cónico (primera etapa)

La buena transferencia de calor y el movimiento cíclico vigoroso de las partículas de arena del lecho, hacen que el reactor spouted bed cónico sea más adecuado que los lechos fluidizados para el tratamiento de materiales como la biomasa vegetal, de forma irregular y con una amplia granulometría.

En la primera etapa de pirólisis, se ha obtenido un bajo rendimiento de gas (7,47 %), un alto rendimiento de líquido o bio-oil (74,57 %) y un rendimiento de char de un 17,96 %. Cabe destacar que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos con nitrógeno como agente fluidizante. Por ello, se puede concluir que el agente fluidizante no influye sobre los rendimientos de los productos de esta primera etapa debido a la relativamente baja temperatura de operación.

Entre los compuestos que forman la fracción gaseosa, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono son las que aparecen en mayor proporción, mientras que el bio-oil destaca por su alto contenido en agua y una compleja composición que incluye fenoles, sacáridos, ácidos etc.

En cuanto al char obtenido en la primera etapa, este tiene varias aplicaciones: se puede quemar para obtener energía debido a su alta potencia calorífica, se puede utilizar como adsorbente mediante un proceso de activación y también se puede usar como fertilizante.

Sobre la influencia de la temperatura del reformado con vapor de los productos de pirólisis (segunda etapa)

Se puede concluir que la temperatura de 550 °C no es adecuada para el reformado con vapor, ya que la conversión alcanzada está lejos de ser completa incluso a tiempo cero, así, el rendimiento de gas es muy inferior al obtenido en el intervalo de 600-700 °C.

Entre 600-700 °C, el rendimiento de gas y la evolución del mismo en el tiempo es bastante similar en todas las temperaturas, aunque la desactivación se ve ligeramente atenuada al aumentar la temperatura en el reformado.

Además, el rendimiento de coque ha sido muy bajo en todos los casos. Esto se debe a que la utilización del lecho fluidizado reduce el problema de la deposición de coque mediante la gasificación del mismo a medida que se va generando.

En cuanto a la composición del gas, cabe destacar que varía muy poco en el intervalo 600-700 °C. En todos los casos se obtiene una alta concentración de hidrógeno a tiempo cero, de alrededor de un 65-70 % y una baja concentración de metano y monóxido de carbono.

A medida que el catalizador va desactivándose, la concentración del metano y del monóxido de carbono aumenta, como también aumenta ligeramente la concentración de subproductos como el etileno, etano y propileno, siendo el aumento mucho mayor a temperaturas superiores a 600 °C a causa de la descomposición térmica.

En cuanto al rendimiento se ha demostrado que el hidrógeno tiene un rendimiento muy alto, ya que menos a 550 °C (que es la temperatura estudiada que no resulta apropiada para el reformado), el rendimiento en hidrógeno es superior al 90 % y el rendimiento de dióxido de carbono está entre 80-90 %, índices de reacción estos satisfactorios tratándose de una alimentación compleja como es la biomasa.

Sin embargo en el rendimiento del monóxido de carbono se aprecia una pequeña variación, ya que a 700 °C el rendimiento es ligeramente superior que en las demás temperaturas, entorno a un 15%, permaneciendo entre 600 y 650 °C en un valor ligeramente superior al 10 %. Esto se debe a la reacción del agua (WGS), que produce monóxido de carbono en vez de dióxido de carbono, lo cual reduce la cantidad de hidrógeno producido, ya que obtenemos una mayor cantidad de monóxido de carbono, que reaccionándolo con agua, nos produciría hidrógeno.

En consecuencia, debido a que la desactivación del catalizador es ligeramente menor y a que la composición del gas es mucho más estable, la temperatura de 600 °C es la más adecuada para esta segunda etapa.

Sobre la influencia del tiempo espacial del reformado con vapor de los productos de pirólisis (segunda etapa)

Se ha comprobado que con un tiempo espacial de $0.28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$, esto es, con 12.5 g de catalizador se alcanza ya una elevada conversión, próxima a la total. La conversión está referida a la transformación del carbono presente en la alimentación a gases permanentes, por lo tanto esto no quiere decir que se obtenga una mayor producción de hidrógeno.

Así, en el gráfico de los rendimientos se puede observar que la producción de hidrógeno aumenta cuando se aumenta la cantidad de catalizador, al igual que el tiempo requerido para sufrir una desactivación significativa, que es mucho mayor a mayores cantidades de catalizador, esta diferencia entre el pico de conversión y el aumento de la producción de hidrógeno se produce por la reacción del agua WGS (2), se ha comprobado que a mayores cantidades de catalizador se ve favorecida hacia la producción de hidrógeno y dióxido de carbono.

Se aprecia también un curioso pico en cuanto al rendimiento de monóxido de carbono, ya que con un tiempo espacial de $0.42 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$, su rendimiento baja, a la vez que el rendimiento de hidrógeno y el de dióxido de carbono sube en la misma proporción. Es el efecto de la reacción del agua (WGS), que se ve muy favorecida hacia la producción de hidrógeno a mayores cantidades de catalizador. Si bien este efecto positivo del tiempo espacial desplazando el reformado hacia dióxido de carbono e hidrógeno es relevante, el aumento del catalizador también tiene sus puntos negativos. El catalizador de reformado supone un coste además genera problemas operacionales como una mayor pérdida de presión y pérdidas por atrición.

Lo cual nos da a entender que si nos centrásemos en las condiciones de operación lo óptimo sería aumentar mucho la cantidad de catalizador, para poder aumentar la cantidad de hidrógeno producido, y para aumentar la vida útil también sería conveniente aumentar la masa de catalizador, pues disminuye la velocidad de desactivación.

Por lo tanto se va a tomar por óptimo el tiempo espacial de $0.28 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$, ya que la conversión obtenida es próxima a la completa, y la viabilidad del proceso se ve favorecida, pues se evitan grandes cantidades de catalizador.

6. BIBLIOGRAFÍA

Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., Bilbao, J., 2002. Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4559-4566.

Amutio, M. 2011, Estrategias para la pirólisis rápida de biomasa en reactor de spouted bed cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao

Artetxe, M. 2013, Producción de olefinas a partir de polietileno por pirólisis y craqueo en línea, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.

Balat, M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problem. *Int. J. Hydrogen Energy.* 33, 4013-4029.

Erkiaga, A. 2014, Gasificación con vapor de biomasa y plásticos en spouted bed cónico. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.

Errekato, A. 2014, Estrategias de valorización de oxigenados derivados de la biomasa por craqueo catalítico. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.

Kirtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manage.* 52, 1778-1789.

Levin, D.E., Chahine, R., 2010. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int. J. Hydrogen Energy.* 35, 4962-4969.

Olazar, M., San Jose, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., 1993. Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1245-1250.

Parfitt, J., 2002. En WRAP for Strategy Unit, Government Cabinet, Office, London, UK.

Seyedejn-Azad, F., Abedi, J., Harding, T., 2012. Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support. *Chem. Eng. J.*, 180, 145-150.

Seyedejn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J., Harding, T., 2011. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts. *Fuel Process. Technol.*, 92, 563-569.

Valle, B., 2008. Obtención de aromáticos y olefinas por transformación catalítica del líquido de pirólisis de biomasa vegetal, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.

Valle, B., Remiro, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2013. Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 1307- 1318.