



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química y de los Materiales

CURSO CYTED

VALORIZACIÓN de RESIDUOS, BIOECONOMÍA y ECONOMÍA CIRCULAR

Valorización de Biomasa por Métodos Térmicos y Catalíticos

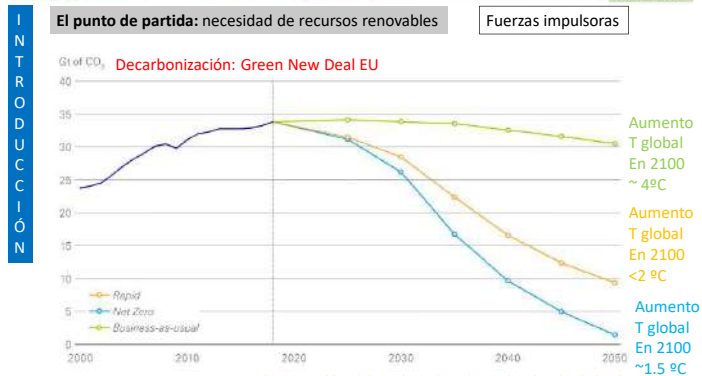
Miguel Ladero Galán

Profesor Titular-Dpto. Ingeniería Química y Materiales- Universidad Complutense de Madrid



CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN
2. PIRÓLISIS
3. GASIFICACIÓN
4. EL GAS DE SÍNTESIS
5. PROCESOS HIDROTERMALES
6. PROCESOS CATALÍTICOS TRAS FRACCIONAMIENTO

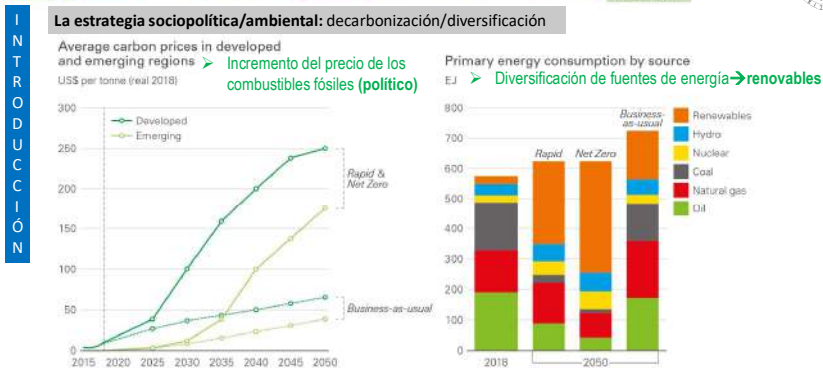


Fuente: BP Energy Outlook 2020

<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2020.pdf>

- > Población/calidad de vida ↑, consumo ↑
- > Eficiencia energética (+100%) ↓, consumo ↓
- > Decarbonización Renovables ↑, consumo ↓
- > Incremento del precio de emisiones de CO₂
- > Incremento del precio de los combustibles fósiles

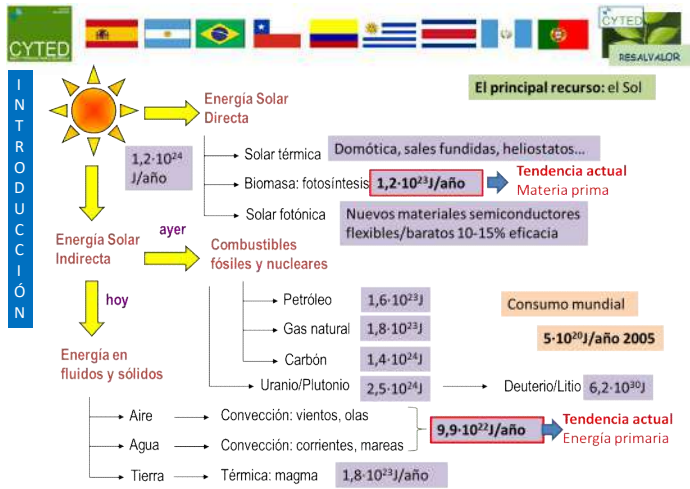
Miguel Ladero Galán



Fuente: BP Energy Outlook 2020

<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2020.pdf>

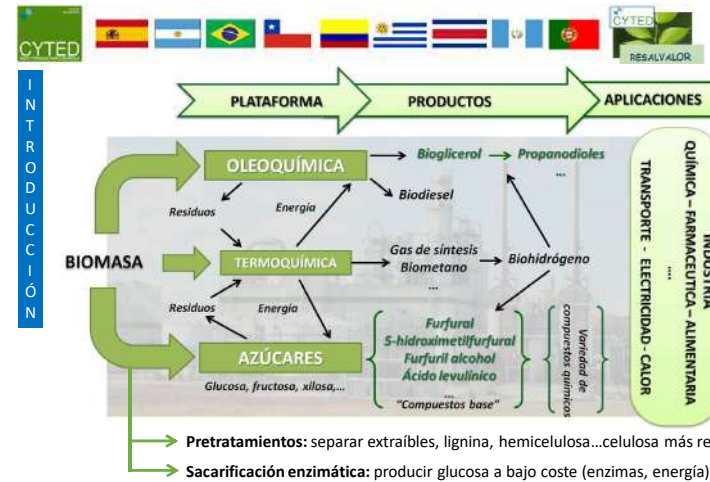
Miguel Ladero Galán



El Sol es la mayor fuente de recursos

- Energía solar directa a biomasa → productos
- Energía solar indirecta a energía
- Electricidad → H₂
- Europa: Energía eólica ↑, Energía mareomotriz ↑, Energía solar térmica ↑, Energía fotovoltaica ↑

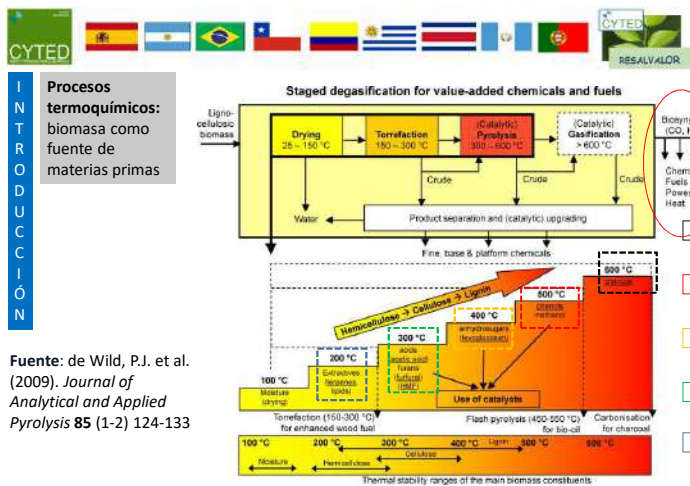
Miguel Ladero Galán



Necesidad de

- Integración y uso óptimo de recursos (Intensificación)
- Diversificación de productos y de procesos según mercado/recurso
- Aumento de la complejidad de procesamiento
- Logística local/regional/global

Miguel Ladero Galán



Fuente: de Wild, P.J. et al. (2009). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (1-2) 124-133

Carbón vegetal

Fenoles

Metanol

Azúcares anhidros

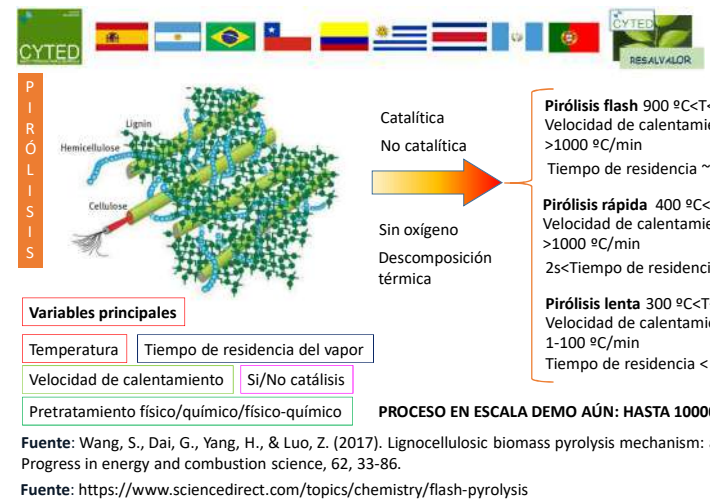
Ácidos C2-C3

Furfural, HMF

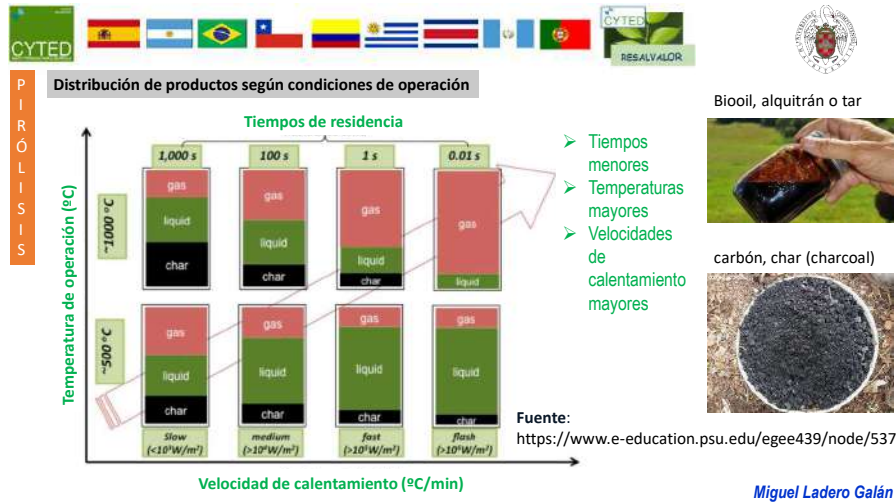
Terpenos

Ácidos grasos

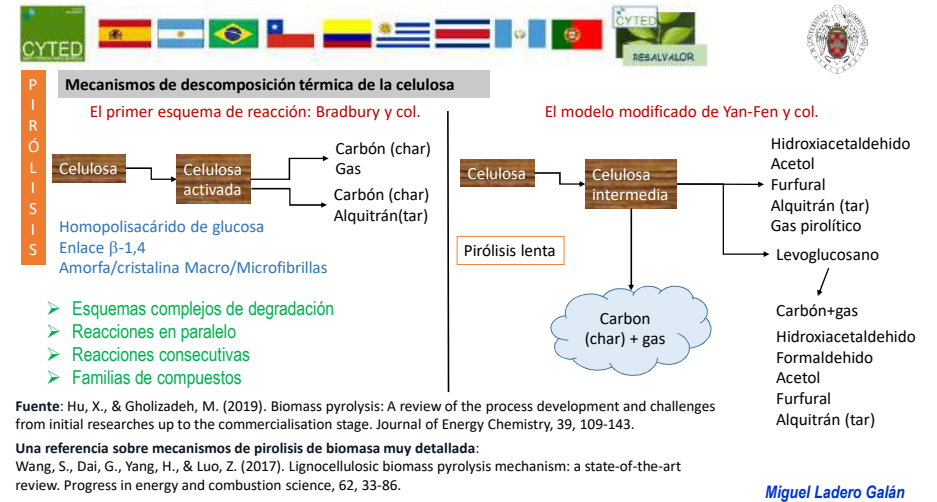
Miguel Ladero Galán



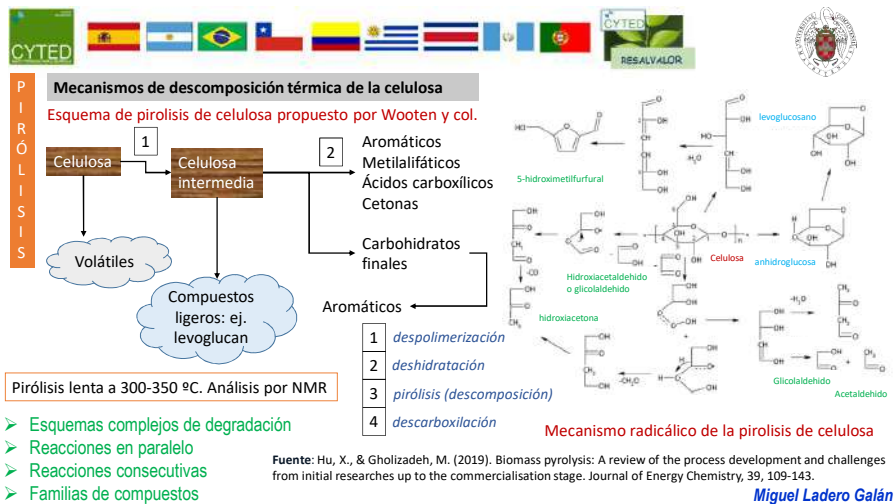
Miguel Ladero Galán



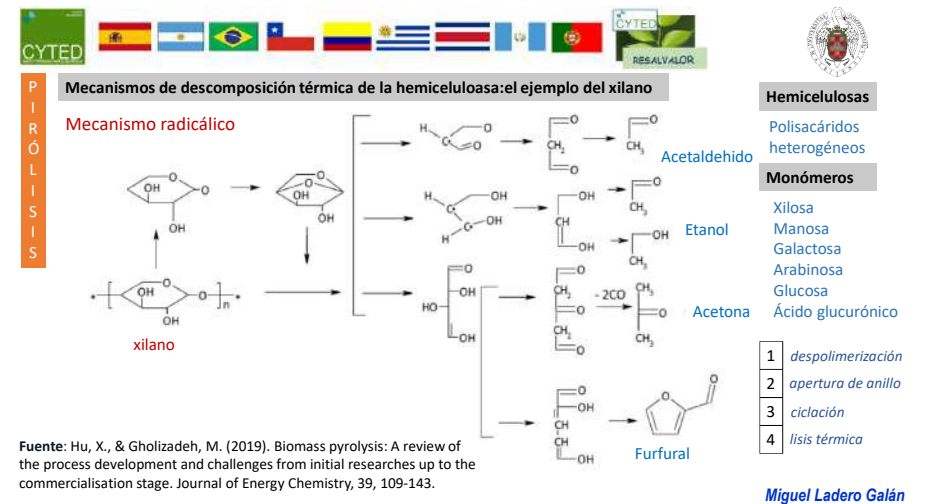
Miguel Ladero Galán



Miguel Ladero Galán



Miguel Ladero Galán

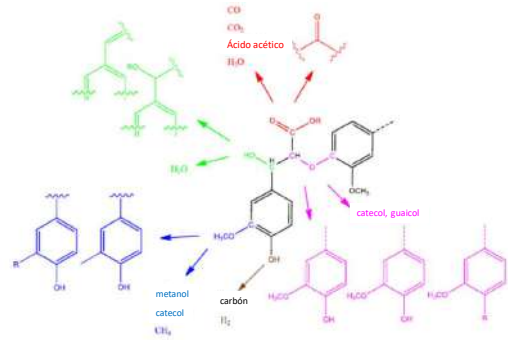


Miguel Ladero Galán



Mecanismos de descomposición térmica de la lignina: reacciones principales

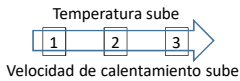
PIROLISIS



Heteropolisacárido hidrófobo de unidades de propilfenol sustituidas por hidroxilo y metoxilo.

Three main reactions

- 1 Carbonización (formación de coque)
- 2 Despolimerización
- 3 Fragmentación o lisis térmica



Fuente: Hu, X., & Gholizadeh, M. (2019). Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. Journal of Energy Chemistry, 39, 109-143.

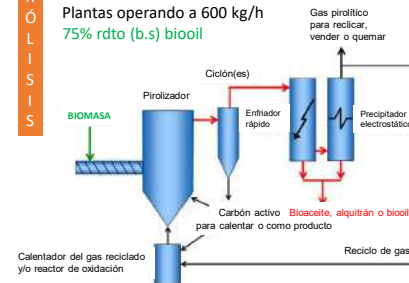
Miguel Ladero Galán



Tipos de reactores utilizados en pirólisis de biomasa

PIROLISIS

Reactor de lecho fluidizado burbujeante
Plantas operando a 600 kg/h
75% rdto (b.s) biooil

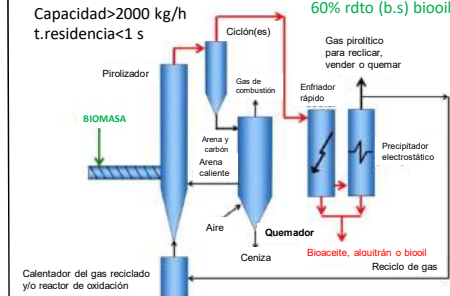


- > Alto rendimiento en bioaceite (>75% base seca)
- > Distribución uniforme de temperatura
- > Facilidad de regeneración/reemplazo catalizador
- > Muy buen contacto entre fases
- > Partículas de 2-3 mm como mucho
- > Riesgo de fusión de cenizas

Fuente: Hu, X., & Gholizadeh, M. (2019). Journal of Energy Chemistry, 39, 109-143.

Reactor de lecho fluidizado con recirculación

Capacidad>2000 kg/h
t.residencia<1 s
60% rdto (b.s) biooil



- > Alta producción/ caudales elevados
- > Distribución uniforme de temperatura / materia
- > Facilidad de regeneración/reemplazo catalizador
- > Posible operación en continuo
- > Bloqueo por partículas
- > Erosión de equipo
- > Pérdida de carga alta- bombas

Miguel Ladero Galán

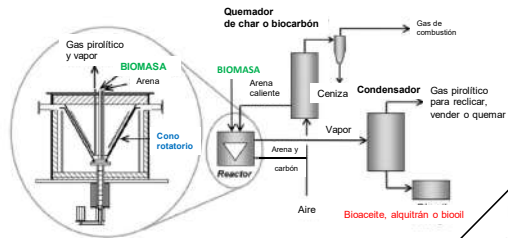


Tipos de reactores utilizados en pirólisis de biomasa

Fuente: Hu, X., & Gholizadeh, M. (2019). Journal of Energy Chemistry, 39, 109-143.

PIROLISIS

Reactor de tipo cono rotatorio



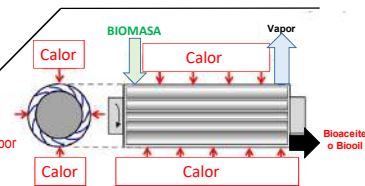
Escala de laboratorio t.residencia<1 s (pirólisis flash)

- > Transmisión de calor muy eficiente
 - > No necesita operar con gases inertes
 - > Alto consumo de energía
- 70% rdto (b.s) biooil (condiciones óptimas)

Reactor ablativo

Capacidad=300 kg/h Hasta 75% rdto (b.s) biooil

- > Puede utilizar partículas grandes
- > No requiere de gases inertes
- > Buen control del tiempo de residencia
- > Buena transmisión de calor
- > Velocidad de reacción controlada por transmisión de calor
- > Escalado costoso
- > Elevados caudales de gases y diluciones elevadas



Miguel Ladero Galán

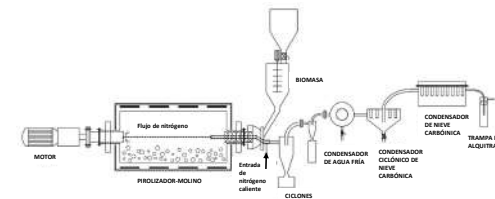


Tipos de reactores utilizados en pirólisis de biomasa

Fuente: Hu, X., & Gholizadeh, M. (2019). Journal of Energy Chemistry, 39, 109-143.

PIROLISIS

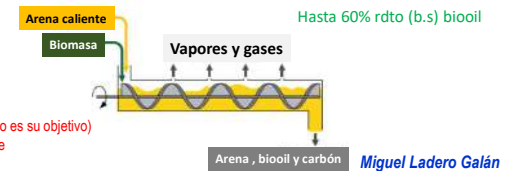
Reactor – molino (a escala de laboratorio)



- > Intervalo amplio de tamaños de partícula
- > Fácil de escalar
- > Riesgo de bloqueo por partículas/gotas
- > Bajo rendimiento en compuestos orgánicos
- > Presencia de mucha humedad en el bio-oil

Reactor Auger Capacidad>15 kg/h

- > Baja temperatura de pirólisis
- > Diseño flexible y compacto
- > No hay gas portador, así que la dilución es baja
- > Carbón activo o char de buena calidad
- > Riesgo de bloqueo por sólidos
- > Bajo rendimiento a bio-oil o bioaceite (no es su objetivo)
- > Partes móviles operando en zona caliente
- > Baja velocidad de transmisión de calor



Miguel Ladero Galán

PIRÓLISIS

BIOPIRÓLISIS

Reacciones y productos principales

Biomasa: Celulosa, Hemicelulosas (Xilosa, Glucosa, Manosa, Galactosa, Arabinosa), Lignina

Procesos: deshidratación, desoxigenación catalítica

Productos: Anhidroglucosa, Furanos (Furano, 5-HMF, Hidroxifurano...), Aromáticos, Hidrocarburos

Reacciones: xH_2O , $xH_2O, yHCOH, zCO_2$, xH_2O, yCO_2

Catalizadores: Zeolitas ZSM-5, Y, beta, Mordenita, SAPO-34, Mesoporosos MCM-41, Zeolitas modificadas con metales: Ga, Mo, Co, Fe..., Carbonatos Na, K, Óxidos metálicos Ti, Ce, Zr, Mg..., Metales Cu, Fe, Zn, Ni...

ALTERNATIVA en desarrollo PROCESO "ONE-POT" PIRÓLISIS CATALÍTICA

Refino por hidrodesoxigenación
Inestabilidad de los catalizadores

Biooil pirolítico → no se puede usar en motores (demasiado oxígeno)

Fuente: Hu, X., & Gholizadeh, M. (2019). Journal of Energy Chemistry, 39, 109-143.

Miguel Ladero Galán

GASIFICACIÓN

Definición

La gasificación es un proceso de transformación térmica autosostenida (no suele precisar de energía externa una vez en estado estacionario) de materia orgánica en presencia o ausencia de catalizadores y con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica. Los productos objetivo son CO₂, CO, H₂ y H₂O.

Algo de historia

- 1798 Descubrimiento del proceso de gasificación en Inglaterra y en Francia
- 1860 La mayor parte de Londres está iluminada gracias al gas ciudad procedente de la gasificación de carbón
- 1920 La mayor parte de las ciudades de EE.UU usan gas ciudad para iluminación y cocina
- II Guerra Mundial El gas ciudad se usa como sustituto de los combustibles fósiles cuando estos faltan
- 1956 → hoy En Suecia continua la investigación en nuevos reactores para producir gas ciudad.
- 1970 Se desmontan las instalaciones de gas ciudad en Reino Unido al descubrirse el petróleo del Mar del Norte
- 1973 (1ª crisis petróleo) → 2003 Se montan >12000 gasificadores en EE.UU como complemento de combustibles fósiles
- HOY En La India, 140 MW proceden de gas ciudad. Se ve como alternativa en varios países en desarrollo.

Fuente: Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Renewable and sustainable energy reviews, 72, 363-384.

Miguel Ladero Galán

GASIFICACIÓN

Etapas de la gasificación

Fuente: Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Renewable and sustainable energy reviews, 72, 363-384.

- **Secado (sección de secado o bunker) (100 °C)**
Este proceso consume energía. Se admite biomasa con humedad < 35%.
- **Pirólisis (zona anóxica) (200-300 °C: proceso exotérmico → 300-500 °C proceso endotérmico):**
Genera sólidos (carbón), gases y líquidos (bio-oil o tar), dependiendo de la temperatura.
- **Oxidación parcial (zona con poco oxígeno) (1100-1500 °C):**
Consumen todos los compuestos, incluidos H₂ y CO, para dar calor. Define la composición final del gas.
 $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 406 \text{ kJ/g. mole}$ (Complete oxidation reaction)
 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 242 \text{ MJ/kg mole}$
- **Reducción (zona con poco oxígeno) (1000 °C):**
Elimina compuestos no deseables (NO_x, SO₂, alquitran) Enriquece el gas final en CO, CO₂, CH₄ e H₂

Reacciones:

- $C + CO_2 \rightarrow 2CO - 172.6 \text{ kJ/g. mole}$ (Boudouard reaction)
- $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 131.4 \text{ kJ/g. mole}$ (Water gas reaction)
- $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 42.3 \text{ kJ/g. mole}$ (Water gas shift reaction)
- $C + 2H_2 \rightarrow CH_4 + 75 \text{ kJ/g. mole}$ (Hydrogasification reaction)

Miguel Ladero Galán

GASIFICACIÓN

Reactores de gasificación de lecho fijo

Fuente: Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Renewable and sustainable energy reviews, 72, 363-384.

Diagramas: Secado, Pirólisis, Combustión, Reducción, CENIZAS

En paralelo (zona de reducción)

- Trabaja con biomasa más húmeda y densa
- Se producen menos alquitranes y más gas
- Facilidad de regeneración/reemplazo catalizador
- Pequeñas instalaciones. Alto rto. gas >85%

En contracorriente (zona de reducción)

- Muy sensibles a la humedad y alquitranes
- Elevada eficacia térmica (93-97%)
- Elevada producción de alquitranes (>100 mg/Nm³)
- Aplicaciones en hornos, tostadores, calentadores

En flujo cruzado

- Pocas aplicaciones: buena permeabilidad del lecho y arranque rápido
- No soporta contenidos en coque char altos
- Poca producción de gas. Tempo. altas.

Miguel Ladero Galán

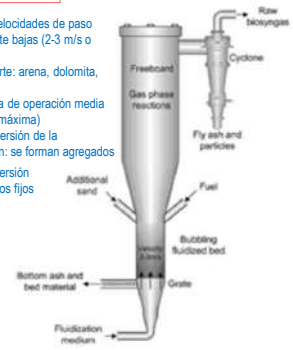


Reactores de gasificación de lecho fluidizado

Fuente: Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Renewable and sustainable energy reviews, 72, 363-384.
Fuente: <http://www.oil-gasportal.com/gasification-process/?print=print>

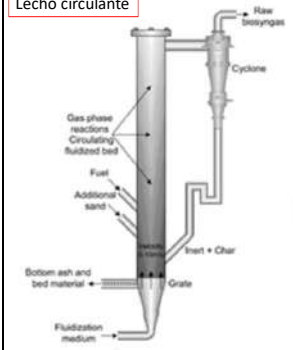
Lecho burbujeante

- Operan a velocidades de paso relativamente bajas (2-3 m/s o menos)
- Material inerte: arena, dolomita, olivina...
- Temperatura de operación media de 850 °C (máxima)
- Menor conversión de la alimentación: se forman agregados
- Mayor conversión que en lechos fijos



Lecho circulante

- Operan a velocidades de paso altas (5-10 m/s)
- Más gasto energético por unidad de área
- Mayor conversión de la alimentación: se forman agregados
- En ambos casos: gas de síntesis con poco metano (se quema dentro)
- La mayor conversión de carbón posible >98%
- Permite uso de biomasa con un tamaño de partícula menos uniforme que en lecho burbujeante
- Tiene problemas con 6-12 mg/Nm³ de alquitrán o más



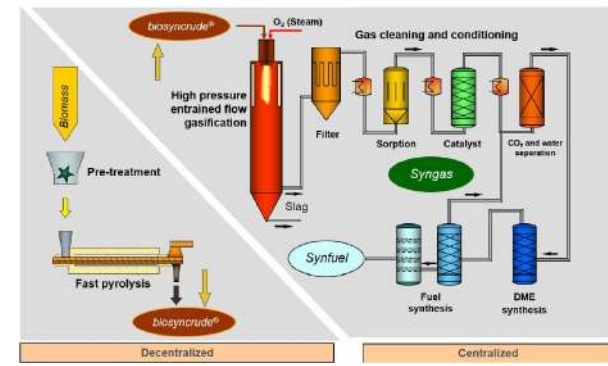
Miguel Ladero Galán



Reactores de gasificación de lecho arrastrado

Fuente: Eberhard, M., Santo, U., Michelfelder, B., Günther, A., Weigand, P., Matthes, J., ... & Kolb, T. (2020). ChemBioEng Reviews, 7(4), 106-118.

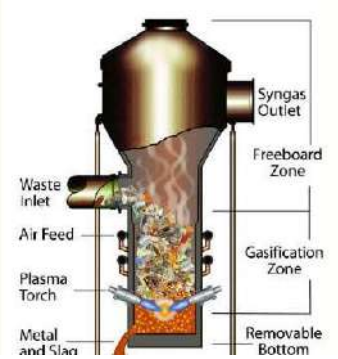
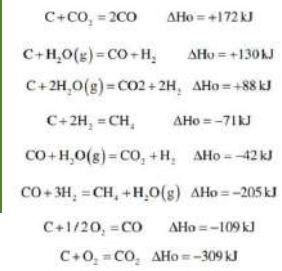
- Muy habitual para gasificar carbón pulverizado
- 2014: 690 gasificadores en el mundo → 120 GWh, 60% carbón
- 2014: 350 gasificadores de flujo arrastrado en el mundo
- Flujo arrastrado (entrained flow): flujo en espiral: partículas de sólido combustible por dentro – gas y vapor por fuera
- Video del flujo: <http://biofuelsacademy.org/index.html%3Fp=204.html>
- BTL: la biomasa es menos densa (energía) que el carbón → pirólisis rápida previa



Miguel Ladero Galán



Gasificadores de plasma



- Tecnología ya a nivel industrial (2000 →)
- Aplicada a residuos sólidos municipales, biomasa, residuos peligrosos, suelos contaminados...
- Arcos de plasma DC/AC
- Radiofrecuencia (RF)
- Microondas (MW)
- 15000 °C Temp. máxima
- Eliminación de carbón y alquitrán casi total
- Con vapor de agua → gas muy rico en hidrógeno y CO.
- Compañías que venden esta tecnología: Westinghouse, Europlasma, Tetronics y Phoenix Solutions Company (PSC)

Miguel Ladero Galán

Lectura: Fabry, F., Rehmet, C., Rohani, V., & Fulcheri, L. (2013). Waste gasification by thermal plasma: a review. Waste and Biomass Valorization, 4(3), 421-439.



Principales variables

Fuente: Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Renewable and sustainable energy reviews, 72, 363-384.

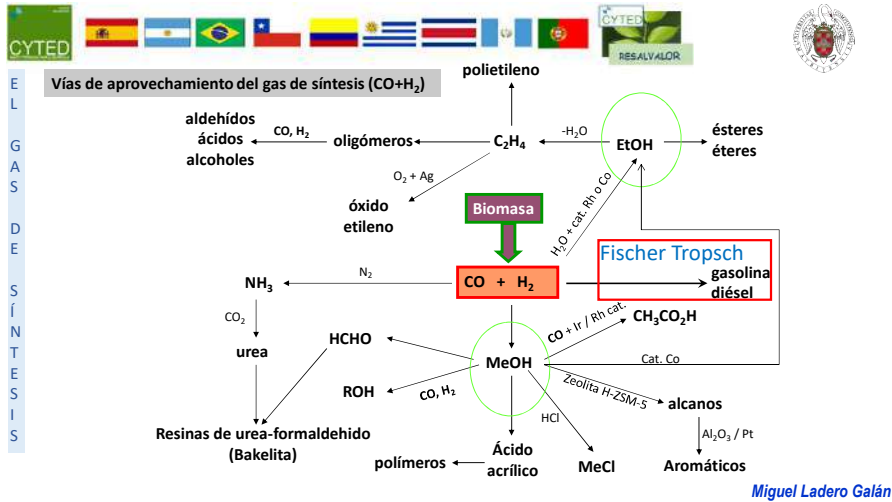
- Cociente de equivalencia (equivalence ratio)**

$$= \frac{\text{aire}/\text{combustible}_{\text{real}}}{\text{aire}/\text{combustible}_{\text{estequiométrico}}}$$
 - Influye mucho en la gasificación y en los productos finales
 - Reduce la formación de alquitrán a mayor temperatura
 - A mayor valor, menor valor calorífico del gas de síntesis
 - Una relación vapor/biomasa elevada: mayor rendimiento de hidrógeno
 - Una relación vapor/biomasa elevada: mayor craqueo de alquitrán
 - Gasificación eficaz: la relación de equivalencia en el rango de 0,2-0,4
- Contenido de humedad**
 - Un valor alto reduce el consumo de biomasa y su pirólisis
 - Se puede operar con valores hasta 40% en lecho fijo
- Temperatura de operación**
 - Los valores altos mejoran el craqueo de alquitranes
 - Un exceso reduce el contenido en hidrógeno y metano
- Tiempo de residencia**
 - Afecta mucho a la formación de alquitranes y su composición
 - Un valor elevado reduce la cantidad de compuestos oxigenados
 - Un aumento reduce la cantidad de alquitranes
- Velocidad superficial de movimiento del sólido**
 - Valores bajos causan pirólisis lenta, mucho carbón y alquitrán
 - Valores muy altos reducen el craqueo al reducir el tiempo de residencia
 - 0,4-0,6 m/s es un intervalo adecuado para motores de combustión interna
- Agentes de gasificación**
 - Afectan mucho a la composición del producto final
 - El aire lleva a un gas de síntesis muy diluido por la presencia de nitrógeno
 - El oxígeno puro lleva a un gas de síntesis con valores energéticos medios
 - Si se añade vapor de agua aumenta la cantidad de hidrógeno y se reduce el consumo energético (→ incluye gasificación con agua supercrítica)

Lectura: Baruah, D., & Baruah, D. C. (2014). Modeling of biomass gasification: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 806-815.

Lectura: Jesslyn, C., Conradie, A. V., & Lester, E. (2021). Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges. Chemical Engineering Journal, 128837.

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: un vistazo a la situación del metanol

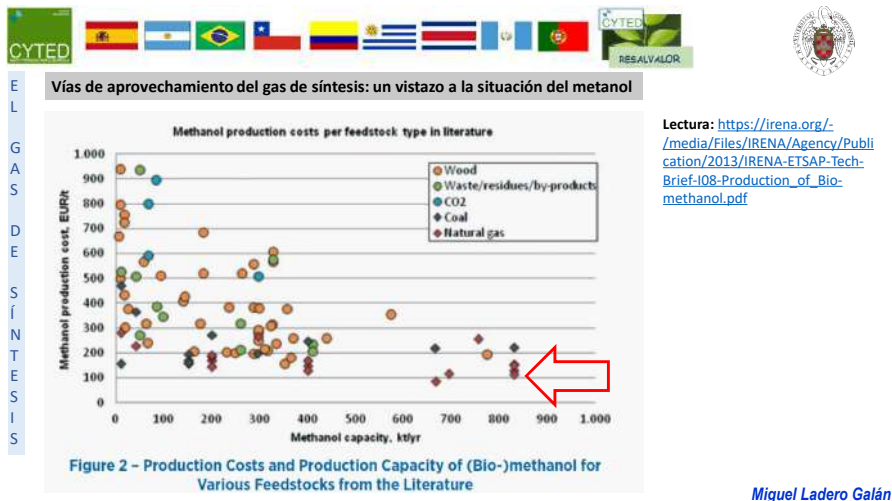
Table 1 – Overview of Existing or Planned Facilities for Bio-methanol Production*

Location	Company	Start-up year	Capacity kt/yr	Main Product	Feedstock type	Source
Operational						
Netherlands	BioMCN	2010	200 ^a	Bio-methanol	Glycerin	BioMCN, 2010
Sweden	BioDME ^b	2011	15 ^c	Bio-DME	Black liquor	BioDME, 2011
Canada	Enerkem	2011	4	Syngas, bio-methanol	Treated wood	Enerkem, 2011
Under construction/Proposed						
Iceland	Carbon Recycling International	2011	1,6	Bio-methanol	Flue gas CO ₂	CRI, 2011
Canada	AI-Pac ^d	2012	4	Paper pulp	Wood	Rabik, 2011; AI-Pac, 2011
Canada	Enerkem	2012	29 ^a	Bio-ethanol, bio-methanol	Municipal solid waste	Enerkem, 2011
Sweden	Chemrec & Dom-sjöFabriker	Late 2012	100 ^d	Bio-DME, bio-methanol	Black liquor	Chemrec, 2008
Sweden	Värmlands Metanol	2014/2015	100	Bio-methanol	Forest residue	Värmlands Metanol, 2011
Netherlands	Woodspirit ^e	2015	400-900 ^d	Bio-methanol	Wood	CHE, 2011; Bio-refining, 2011
Poland	PKE & ZAK ^f	2015	Up to 550	Heat & Power, Chemicals	Up to 10% bio-mass, coal	ZAK & PKE, 2009
Germany	DeBiom			Bio-methanol	Wood	DeBiom, 2011

Capacidad media actual de una planta 1000 kt/año

Lectura: https://irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2013/IRENA-ETSAP-Tech-Brief-108-Production_of_Bio-methanol.pdf

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: desde el metanol al etanol por carbonización reductiva

Reacciones principales

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2$$

Dry Ethanol Process, Argonne National Laboratory. 1993–97

Auge en 1980s muchos estudios, con el fin de obtener etanol de carbón o residuos pero no resulta viable económicamente.

- Catalizadores homogéneos (ej. Co) + promotor (ej. Fosfina) → **tóxicos**
- Catalizadores heterogéneos: menor rendimiento.
- Necesidad de promotores: Aditivos orgánicos para desplazar reacciones secundarias.*

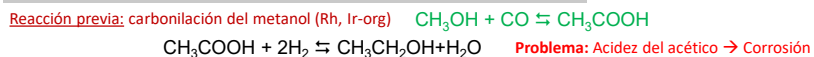
Reacción en fase líquida (P = 100-300 atm; T = 150-200 °C).
 Relación CO/H₂ determina si se produce agua o CO₂. En el caso de no producirse agua facilita la purificación del etanol → variable más estudiada.

Lectura: Haro, P., Ollero, P., Villanueva Perales, A. L., & Vidal-Barrero, F. (2013). Potential routes for thermochemical biorefineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5), 551-572.

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: desde el metanol al etanol por hidrogenación del ácido acético (Proceso Ensol)



Reacción en fase líquida (P = 40–120 atm; T = 230–270 °C)
 Catalizador heterogéneo Fe, Cu ó Co, sobre sílice; Pt/Pd
Subproductos: etilacetato y n-butanol, se reciclan al reactor
 CO and metano en fase gas, fáciles de separar
Inconveniente: mezcla líquida muy corrosiva → desactivación del catalizador → en desuso tras la crisis del petróleo

Table 4. Reaction conditions and product distribution for acetic acid hydrogenation catalysts.

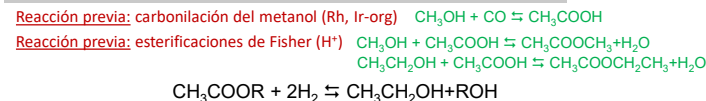
Catalyst	reaction condition ^a				product yield (%)						
	T (°C)	P (bar)	GSHV (h ⁻¹)	H ₂ /acetic acid	Conversion	Ethanol	Ethyl acetate	Oxygenates ^b	CO ₂	CH ₄	Others
Co-Cu-Mn-Mo ⁹⁸	230-270	40-120	N/A	2.1	100	97	N/A	N/A	N/A	0	N/A
Ir-Sn ¹¹⁸	250	14-22	2500	10-4	22-43	15-40	3-7	0	0	0	N/A
Co-Mo-Si-H ¹¹⁸	325	100	6372 ^d	N/A	100/72.2/4 ^d	NA	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Lectura: Haro, P., Ollero, P., Villanueva Perales, A. L., & Vidal-Barrero, F. (2013). Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 7(5), 551-572.
Lectura: Kalck, P., Le Berre, C., & Serp, P. (2020). Coordination Chemistry Reviews, 402, 213078.

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: desde el metanol al etanol por hidrogenación de acetatos (Proceso Enerkem)



En operación (2015, 2017)
 Producción de metanol y etanol
 Transforma residuos municipales
Producción: 25 kTn/año
Catalizadores de Cu, Zn sobre sílice, alúmina, zirconia...
Presión 10-20 atm H₂
Temperatura 220-260 °C
Rendimiento másico 30%

Lectura: <https://enerkem.com/process-technology/carbon-recycling/>

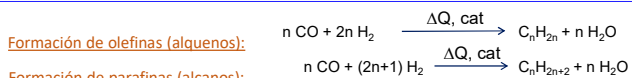
Lectura: Huang, X., Ma, M., Miao, S., Zheng, Y., Chen, M., & Shen, W. (2017). Hydrogenation of methyl acetate to ethanol over a highly stable Cu/SiO₂ catalyst: Reaction mechanism and structural evolution. Applied Catalysis A: General, 531, 79-88.

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: El proceso Fischer-Tropsch

1925-1934: Basado en la recombinación del gas de síntesis procedente de gasificación



- Presiones medias (20-30 atm)
- Temperatura 200-350°C
- Catalizador de Co/alúmina o Fe₂O₃
- Reactores tipo lecho fluidizado, slurry...
- Productos indeseados: metano, alcoholes, coque
- De interés logístico y político
- De interés medioambiental (biomasa)



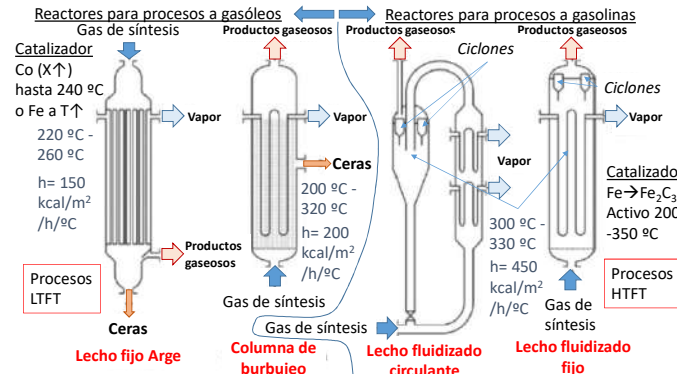
Origen
 Gas de síntesis (GTL)
 Carbón (CTL)
 Biomasa (BTL)

Problemas
 Desactivación de los catalizadores
 Proceso caro (energía)
 Proceso complejo (muchos subproductos)
 Necesita refino ("upgrading").

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: El proceso Fischer-Tropsch



Fuente: Ail, S. S., y Dasappa, S. (2016). Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis—Technology review and current scenario. Renewable and sustainable energy reviews, 58, 267-286.

Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: El proceso Fischer-Tropsch

Compañía	Localización	Capacidad (bpd)	Materia prima	Fecha de apertura
Sasol	Sasolburg	2500	carbón	1955
Sasol	Secunda	85000	carbón	1980
Sasol	Secunda	85000	carbón	1982
MossGas	Mossel Bay	30000	gas natural	1992
Shell	Bintulu	12500	gas natural	1993
Sasol/Qatar Petroleum	Qatar	34000	gas natural	2006
Sasol/Chevron	Escravos	34000	gas natural	2007
Shell	Qatar	140000	gas natural	2009

Fuente: Ail, S. S., y Dasappa, S. (2016). Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis—Technology review and current scenario. Renewable and sustainable energy reviews, 58, 267-286.

Tendencia actual hacia el gas natural: menos impurezas

Impurezas críticas para el proceso FT (inactivan el catalizador)

- 1) Alquitranes
- 2) Fracción BTX (Benceno, Tolueno, Xilenos)
- 3) Metales volátiles
- 4) Impurezas inorgánicas (NH₃, HCN, H₂S, HCl, COS)

Crítico con carbón y biomásas

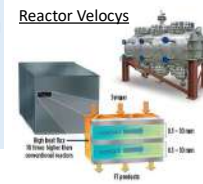
Miguel Ladero Galán



Vías de aprovechamiento del gas de síntesis: El proceso Fischer-Tropsch

Algunas instalaciones FT con biomasa en operación

Eficiencia Biomass to Liquids (BTL) 30-40% w/w
Precios combustible 0,52-1,81 \$/L



Empresa/Organización	Año	Gasificador	Escala	Detalles
Solena Fuels, Green Sky (Essex, UK)	2015	Gasificación de plasma Solena	Comercial	• Residuos municipales y forestales • 1157 bpd queoroeno • Catalizador de cobalto • Reactor Velocys de microcanal
Reed Rock Biofuels (Oregon, USA)	2017	Reformador de vapor TRI	Comercial	• Residuo forestal y serrín • Alimentación: 460 t/d de biomasa • Produce 1100 bpd de combustible líquido • Catalizador de cobalto • Reactor Velocys
Sierra Biofuels, Fulkrum Bio-energy (Nevada, USA)	2016	Reformador de vapor TRI	Comercial	• Residuos municipales • Alimentación: 400 t/d • Produce 657 bpd de combustible líquido • Catalizador de cobalto • Reactor Velocys
SYNDESE, CEA (Nevada, USA)	2015	Gasificador de flujo cruzado con O ₂ a alta presión	Comercial	• Residuo forestal y agrícola • Alimentación: 205 t/d de biomasa • Produce 530 bpd de combustible líquido
1) CHOREN 2) Sigma Plant (Freiberg, Germany)	2010	Gasificador Carbo-V	Comercial	• Alimentación: 3044 t/d dry biomasa • Producción: 5000 bpd de combustible líquido • Catalizador de cobalto • Reactor de lecho fijo
Velocys (Gussing, Austria)	2010	Gasificador de doble lecho fluidizado	Escala de planta piloto (demostración)	• Alimentación: 150 t/d de biomasa seca • Producción: 1 bpd de productos FT • Reactor de microcanal • Catalizador de cobalto
CUTEK (Germany)	2010	Gasificador de lecho fluidizado con corriente de O ₂ y vapor de agua	Escala de laboratorio	• Alimentación: 2.7 t/d dry biomass • Lecho fijo con catalizador de cobalto • En operación: 2500 hours en gasificación • En operación: 900 hours en proceso FT • Produce 150 ml/día de compuestos FT

Fuente: Ail, S. S., y Dasappa, S. (2016). Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis—Technology review and current scenario. Renewable and sustainable energy reviews, 58, 267-286.

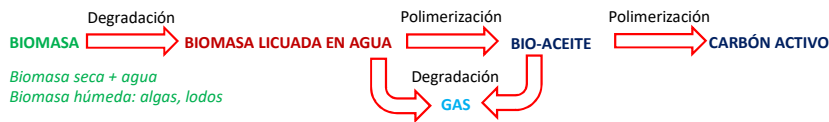
Miguel Ladero Galán



Definición

La licuefacción hidrotermal de la biomasa es la conversión termoquímica de la biomasa en combustibles líquidos mediante su procesamiento en un entorno de agua caliente y presurizada durante el tiempo suficiente para descomponer la estructura polimérica sólida de la biomasa en componentes principalmente líquidos. Las condiciones típicas de procesamiento hidrotermal son: 250 a 374 °C de temperatura y presiones de 40 a 220 atm.

Esquemas del proceso de tratamiento hidrotermal de biomasa (Hydrothermal liquefaction)



Fuente: Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 1378-1392.

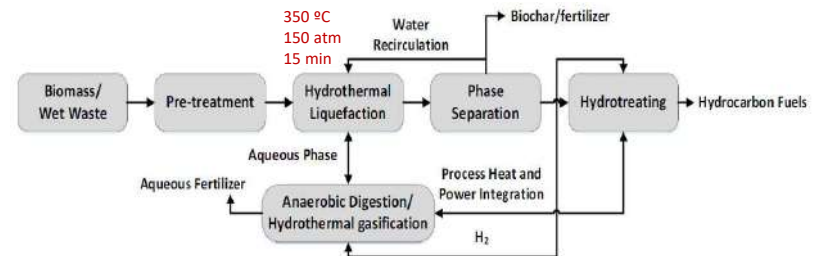
Lectura: Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. Energy, 36(5), 2328-2342.

Miguel Ladero Galán



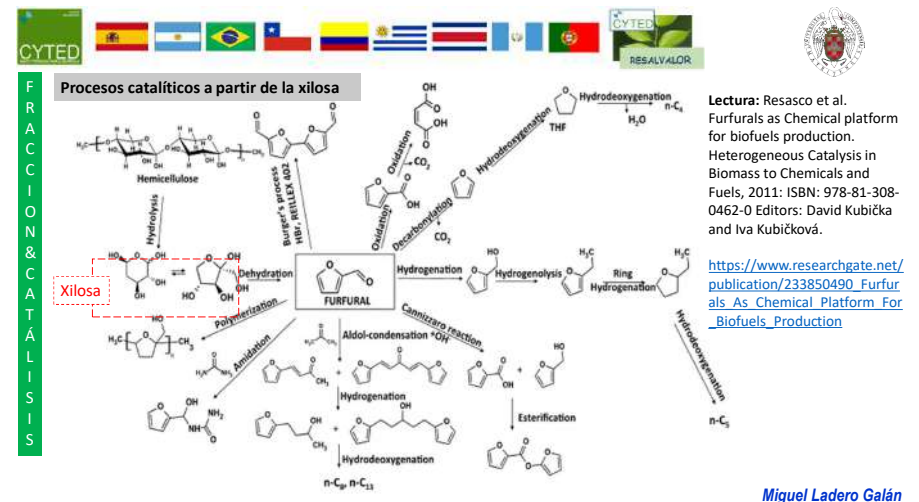
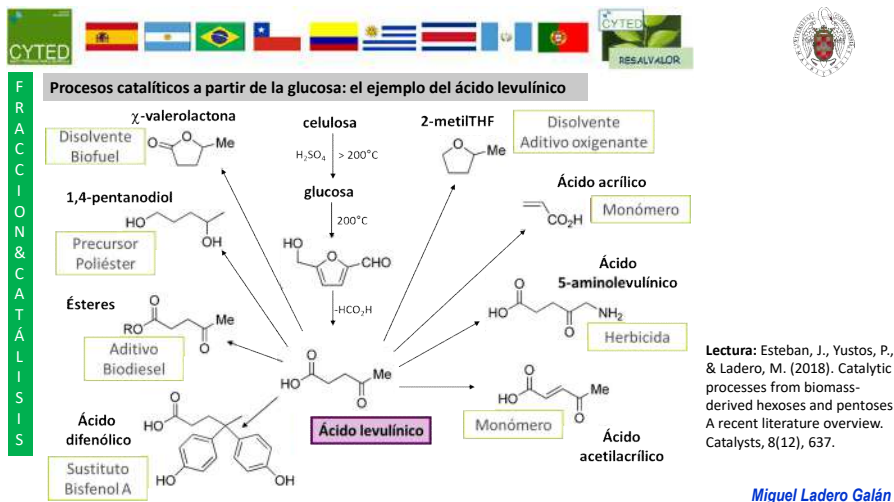
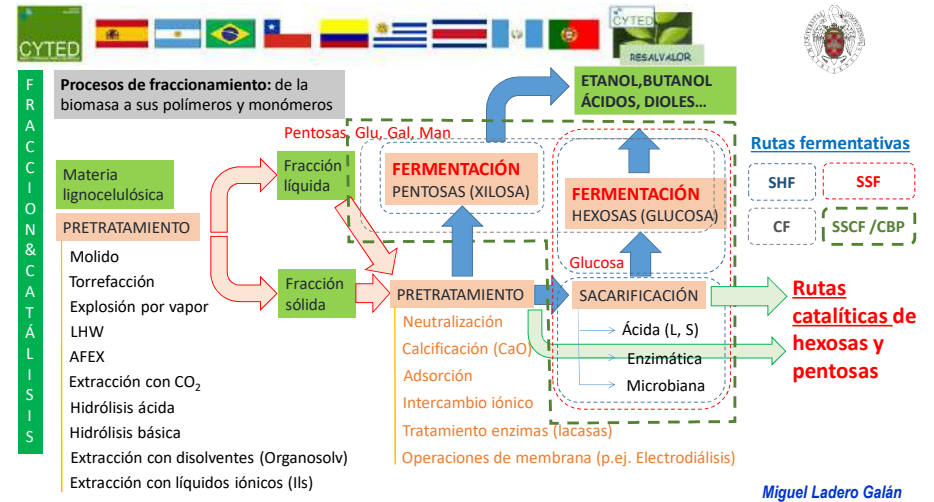
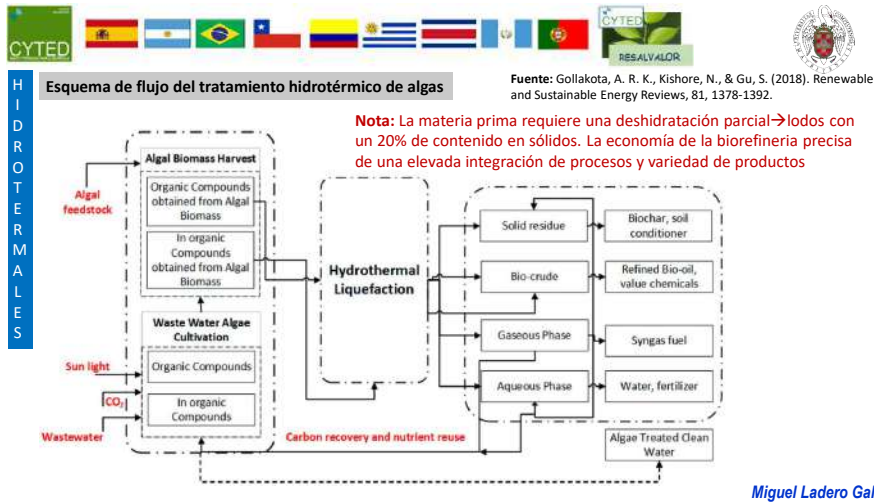
Esquema de flujo general del tratamiento hidrotermal

Fuente: Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 1378-1392.



Nota: La materia prima requiere un pretratamiento, especialmente la biomasa leñosa, para reducir el tamaño de las partículas, eliminar los contaminantes y un tratamiento alcalino para obtener una pasta estable que facilite el bombeo.

Miguel Ladero Galán



CYTED RESALVALDOR

Procesos catalíticos a partir de la lignina: Materiales y productos químicos

Ligninas

Productos obtained from lignin depolymerisation

Anillos aromáticos

Cadenas laterales

Lignosulfonatos (surfactantes)
 Materiales (sustituye fenol)
 HC aromáticos
 Cicloalcanos
 Fenoles
 Ciclohexanol, -ona
 Ácido terftálico

Alquenos
 Cetonas
 Ésteres
 Alcoholes
 Ácidos carboxílicos

F R A C C I O N & C A T Á L I S I S

Fuente: Schutyser, W., Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Beckham, G. T., & Sels, B. F. (2018). Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*, 47(3), 852-908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>
 Miguel Ladero Galán

CYTED RESALVALDOR

Algunas lecturas recomendadas más

Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied microbiology and biotechnology*, 64(2), 137-145.

Werpy, Todd, and Gene Petersen. Top value added chemicals from biomass: volume I—results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. No. DOE/GO-102004-1992. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.

Holladay, J. E., White, J. F., Bozell, J. J., & Johnson, D. (2007). Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin (No. PNNL-16983). Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).

Holladay, J. E., White, J. F., Bozell, J. J., & Johnson, D. (2007). Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin (No. PNNL-16983). Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).

de Jong, E., Higson, A., Walsh, P., & Wellisch, M. (2012). Bio-based chemicals value added products from biorefineries. IEA Bioenergy, Task42 Biorefinery, 34., J. E., White, J. F., Bozell, J. J., & Johnson, D. (2007). Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin (No. PNNL-16983). Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).

Esteban, J., & Ladero, M. (2018). Food waste as a source of value-added chemicals and materials: a biorefinery perspective. *International Journal of Food Science & Technology*, 53(5), 1095-1108.

Gomez Millan, G., Hellsten, S., Ulorca, J., Luque, R., Sixta, H., & Balu, A. M. (2019). Recent advances in the catalytic production of platform chemicals from holocellulosic biomass. *ChemCatChem*, 11(8), 2022-2042

Galbe, M., & Wallberg, O. (2019). Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials. *Biotechnology for Biofuels*, 12(1), 1-26.

Lee, S. Y., Kim, H. U., Chae, T. U., Cho, J. S., Kim, J. W., Shin, J. H., ... & Jang, Y. S. (2019). A comprehensive metabolic map for production of bio-based chemicals. *Nature Catalysis*, 2(1), 18-33.

Esteban, J., Vorholt, A. J., & Leitner, W. (2020). An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides. *Green Chemistry*.

F R A C C I O N & C A T Á L I S I S

Miguel Ladero Galán