

INDICE

Editorial	1
Introducción a las tecnologías de aprovechamiento de biomasa	2
El biodiésel dentro de la biorrefinería. Nuevas estrategias	7
Biomass pyrolysis liquids. Fundamentals, technologies and new strategies	11
Purificación y acondicionamiento del gas de gasificación de biomasa	15
Reseña Tesis: Activation process of spherical and fibrous carbon precursors for Gas phase adsorption of volatile organic compounds	20
Reseña Tesis: Optimization of nanostructured materials for hydrocarbon abatement during the cold-start period of gasoline vehicles	23
Reseña Tesis: Pd nanoparticles for their application in catalysis and H ₂ detection systems	25
Reseña Tesis: Process modelling of ca-looping systems integrated in energy conversions systems	27
RESEÑA. Congreso GRAPHENE 2014	29
Editores Invitados: M ^a Jesús Lázaro Elorri Francisco García Labiano Javier Herguido Huerta	

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editorial

La realización de cursos científicos que sirven para la formación de jóvenes investigadores es uno de los objetivos marcados dentro del GEC. En este contexto, el pasado año se celebró en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza el curso *Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía* TAGLE-2013, organizada por el Grupo Español del Carbón (GEC), el Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC y el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza. El comité organizador estaba constituido por los doctores M^a Jesús Lázaro Elorri, Francisco García Labiano, representantes ambos del GEC y del ICB, y el doctor Javier Herguido Huerta, representante del IQTMA.

Las conferencias fueron impartidas por 15 ponentes de diferentes entidades: Univ. Zaragoza (IQTMA y CIRCE), CSIC (ICB, INCAR e ITQ), CIEMAT, ELCOGAS y CIUDEN. Estas se organizaron en tres bloques temáticos: generación de energía a partir de biomasa, procesos de producción de hidrógeno y limpieza de gases de combustión, y procesos de generación de energía con captura de CO₂.

En el bloque referido a biomasa se trataron en detalle los biocombustibles líquidos (bio-oil y bio-diesel) y la co-utilización energética de la biomasa con carbón, así como los métodos de acondicionamiento del gas producto y la selección de los materiales estructurales a usar en los equipos. En un segundo bloque se analizó el proceso de producción de hidrógeno y materiales de carbono nanoestructurado a partir de la descomposición catalítica de metano, la producción no convencional de hidrógeno y las técnicas de minimización de NOx y hollín en combustión. En el bloque dedicado a la captura de CO₂ se analizaron los diferentes procesos existentes para la captura de CO₂ basados en post-combustión, precómbustión y oxicombustión con especial énfasis en aquellos en los que España posee plantas a gran escala como es el caso de la central IGCC de Puertollano y CIUDEN. Asimismo se incluyeron otras tecnologías que presentan un

gran potencial de desarrollo como es el proceso de calcinación-carbonatación y la combustión con transportadores sólidos de oxígeno, así como la utilización de membranas en procesos energéticos.

Las diferentes ponencias incluyeron una visión global sobre el estado del arte de cada tecnología con un resumen de las líneas actuales de investigación propias de los profesionales que las impartían, así como de reflexiones sobre su aplicabilidad desde una perspectiva tanto medioambiental como económica e incluso de estrategia socio-política.

La positiva respuesta de los asistentes al curso junto con la apreciada colaboración de los profesores ha permitido que los diferentes trabajos se hayan materializado en tres boletines del GEC. En el actual Boletín (No 33) se incluye el bloque relacionado con la utilización de biomasa como materia prima. En el segundo Boletín (No. 34) se incluirán las diferentes tecnologías de producción de H₂ y aspectos relacionados con las emisiones de NOx en procesos de combustión. Finalmente, en el tercer Boletín (Boletín No. 35) se analizarán las diferentes tecnologías de captura de CO₂ en los procesos de generación de energía.

Esperamos que los temas tratados sean de vuestro interés.

M^a Jesús Lázaro Elorri,
Francisco García Labiano,
Javier Herguido Huerta

Introducción a las tecnologías de aprovechamiento de biomasa.

An introduction to biomass valorisation technologies.

J. Arauzo^{1,2}, F.Bimbela^{1,2}, J.Ábreo^{1,2}, J.L.Sánchez^{1,2}, A.Gonzalo^{1,2}

¹ Thermochemical Processes Research Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), C/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza.

² Chemical and Environmental Engineering Department, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain.

*Corresponding author: jarauzo@unizar.es

Resumen

La biomasa representa la única fuente disponible de materiales, productos de valor añadido y combustibles basados en carbono de origen renovable. En general, las transformaciones de la biomasa suponen un balance energético neutro en CO₂, a la vez que favorecen la diversificación energética, evitan el abandono de tierras y contribuyen al buen estado y sostenimiento de la masa forestal, con escaso impacto ambiental asociado.

En este trabajo se presenta de manera esquemática un panorama de las distintas opciones de aprovechamiento de la biomasa, que pueden clasificarse en: transformaciones biológicas, químicas, mecánicas y termoquímicas. En función de los productos finales deseados (combustibles, calor y electricidad, productos químicos), se presentan diversas opciones de tratamiento de biomasa húmeda o seca, posibles pretratamientos y condiciones de operación habituales. Entre las diversas opciones, se hace especial énfasis en los procesos termoquímicos de transformación de materiales biomásicos (pirólisis, gasificación y combustión), actividad en la que el Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), perteneciente a la Universidad de Zaragoza, posee una dilatada experiencia investigadora de más de 30 años.

Abstract

Biomass is the only renewable source for carbon-based materials, value-added products and fuels. Biomass transformations are carbon neutral and favour energy diversification, avoid abandon of agricultural land and contribute to sustainability in forestry management with low associated environmental impacts.

This work presents a brief overview of the main transformation technologies for biomass, that can be classified in the following main categories: biological, chemical, mechanical and thermo-chemical. Depending on the desired final products (fuels, heat and power, chemicals...) different options for treatment of wet and dry biomasses are presented, including usual pretreatments and operational conditions. Thermo-chemical treatments are emphasized, as main research activity carried out in the last 30 years by the Thermo-chemical Processes Group of the Aragón Institute of Engineering Research (I3A) belonging to University of Zaragoza.

1. Definición y tipos de biomasa.

En su segunda acepción en el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española (DRAE), *biomasa* se define como "materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía" [1]. Como complemento de

esta definición, podría decirse que la biomasa es energía solar almacenada mediante fotosíntesis, y podría incluirse asimismo la posibilidad de usar dicha biomasa también como materia prima para la producción de una amplia variedad de productos.

En efecto, la transformación de la biomasa resulta tecnológicamente relevante, pero no sólo para la producción de energía (que puede producirse de forma sostenible por otros medios renovables: solar, eólica, geotérmica...); sino porque de hecho, la biomasa es la única fuente renovable disponible de forma masiva para la producción de productos, materiales y combustibles basados en carbono.

La composición de la biomasa varía de forma relativamente amplia, según su procedencia. De forma general, puede decirse que está constituida (en base seca, porcentaje en masa) por carbono (45-52%), hidrógeno (4-7%) y oxígeno (42-50%), con cantidades menores de nitrógeno y azufre. En cuanto a su composición inmediata, contiene una gran cantidad de materia volátil (70-80%), y entre un 0.5-5% de cenizas, siendo el resto carbono fijo. La humedad contenida en la biomasa varía mucho, pudiendo llegar hasta el 50% del peso total. En cuanto a su poder calorífico inferior, suele estar en torno a 15-22 MJ/kg.

En lo que se refiere a los tipos de biomasa, estos se encuentran resumidos en la Tabla 1, atendiendo a dos criterios de clasificación distintos: procedencia y composición. Ésta última resulta especialmente relevante a la hora de proponer la tecnología de conversión más adecuada para una biomasa concreta. Asimismo, el grado de humedad de la materia prima resulta también determinante, como se verá a continuación.

2. Tecnologías de conversión de la biomasa.

Las tecnologías de conversión de biomasa pueden agruparse en cuatro grupos principales:

- Conversión biológica (fermentación, digestión anaerobia, hidrólisis enzimática, compostaje)
- Conversión mecánica (prensado, extracción, producción de pellets, composites)
- Conversión química (industria papelera, transesterificación)
- Conversión termoquímica (torrefacción, carbonización, pirólisis, gasificación, combustión).

Como se acaba de comentar, la tecnología más adecuada para la conversión de un tipo concreto de biomasa depende fundamentalmente de su composición y grado de humedad, y por supuesto, del producto final deseado. En la Figura 1 se muestra una sinopsis de las diferentes opciones disponibles [3].

Entre las tecnologías de conversión biológica,

Tabla 1. Dos posibles clasificaciones de la biomasa (adaptado de [2]).
Table 1. Two possible biomass classifications (adapted from [2]).

Atendiendo a su procedencia

Natural	(Se obtiene de forma natural, sin intervención humana)		
Residual	Seca	Forestal	Tratamientos selvícolas Aprovechamientos madereros
		Agrícola	Cultivos herbáceos Podas y arranques de frutales
	Residuos de industrias agroalimentarias		
	Residuos de industrias de transformación de la madera		
Húmeda	Aguas residuales urbanas		
	Residuos ganaderos		
	Residuos industriales biodegradables		
Cultivos energéticos	Destinados a la producción de calor		
	Destinados a la producción de biocarburantes		

Atendiendo a su composición

Lignocelulósica	Predominan las celulosas (hemicelulosa y holocelulosa) y la lignina. Paja, madera, etc...
Amilácea	Los hidratos de carbono se encuentran en forma de polisacáridos de reserva (almidón, inulina). Cereal, patata...
Azucarada	Alto contenido en azúcares, ya sean monosacáridos (glucosa, fructosa) o disacáridos (sacarosa). Caña de azúcar, remolacha...
Oleaginosa	Alto contenido en lípidos (aceites o gomas) Girasol, colza, subproductos de industria olivarera...

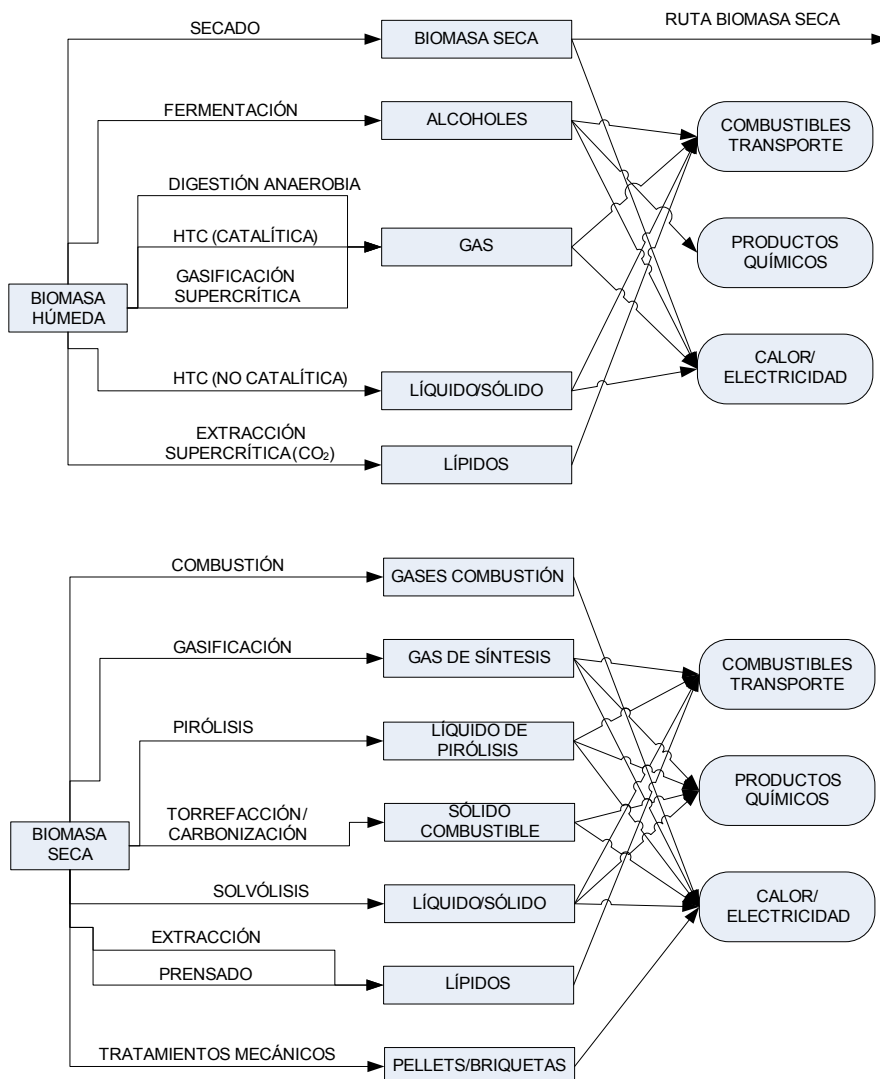


Figura 1. Tecnologías de conversión de la biomasa (adaptado de [3]).
 Figure 1. Biomass conversion technologies (adapted from [3]).

destaca la digestión anaerobia, proceso ampliamente utilizado en la línea de fangos dentro del tratamiento de aguas residuales y en vertederos. Mediante este proceso, también llamado biometanización, se obtiene una mezcla de gases con alto contenido en metano, si bien el gas producto contiene también otros compuestos no deseados como H_2S o NH_3 . La fermentación de azúcares es igualmente una realidad a gran escala, como muestra el caso de la producción de bioetanol a partir de azúcar de caña en Brasil. Otras biomásas tales como almidón de maíz o paja de cereal son también potencialmente adecuadas para la producción de bioetanol, mediante fermentación o hidrólisis enzimática.

Con respecto a las tecnologías de conversión química, y al margen de la industria papelera, cabe destacar la transesterificación de triglicéridos usando alcoholes de cadena corta (metanol o etanol) y con catalizadores básicos, que ha permitido en los últimos años la producción a gran escala de biodiésel. El proceso reduce la viscosidad del aceite o grasa de partida, obteniéndose una mezcla de ésteres alquílicos, glicerina, glicéridos no reaccionados y catalizador. El proceso es relativamente sencillo y escalable, siendo lo más complicado cumplir las especificaciones técnicas requeridas para este combustible elaborado a partir de ciertas materias primas, como aceites usados.

3. Procesos termoquímicos

A continuación se exponen con mayor grado de detalle dos de las diferentes tecnologías existentes para el tratamiento termoquímico de la biomasa: pirólisis y gasificación.

La *torrefacción* es más bien un pretratamiento previo a la combustión. Mediante un calentamiento de la biomasa a temperaturas de entre 200 y 300°C en atmósfera libre de oxígeno, la biomasa se seca completamente y pierde su estructura fibrosa, siendo mucho más fácil su molienda. Además, la densidad energética del material aumenta con respecto a la biomasa de partida, puesto que a pesar de sufrir ésta una pérdida de masa de hasta el 30%, alrededor del 90% del contenido energético de la biomasa original puede conservarse en el material torrefactado. De esta forma se facilita su transporte.

Pirólisis es el término genérico con el que se denomina el calentamiento de un material biomásico en ausencia total de oxígeno u otros agentes oxidantes (debe hacerse notar que la torrefacción, mencionada en el párrafo anterior, es un proceso de pirólisis a bajas temperaturas). Como consecuencia de este calentamiento a temperaturas moderadas (generalmente hasta un máximo de unos 600°C), se produce la descomposición térmica de la biomasa y la obtención de tres fracciones principales de producto: sólido, líquido y gas. Es interesante destacar que el control de las condiciones de operación, fundamentalmente de la temperatura final y la velocidad de calentamiento, permite dirigir el proceso a la obtención prioritaria de uno de estos tres productos, si bien la formación de los otros dos ocurre inevitablemente (aunque en menor medida). La pirólisis es un proceso endotérmico, y la energía para poder llevarla a cabo suele proporcionarse mediante la combustión parcial o total de alguna de las fracciones de producto generadas en el proceso

y/o de la materia prima de partida.

El producto sólido de la pirólisis se maximiza a bajas velocidades de calentamiento de la biomasa, temperaturas moderadas y altos tiempos de residencia de los vapores de pirólisis [4], siendo el ejemplo clásico la producción de carbón vegetal en las tradicionales carboneras. El carbón vegetal puede usarse directamente como combustible, aunque en los últimos años se está investigando como alternativa el uso de este material como enmienda orgánica (en este caso, al sólido se le suele denominar *biochar*). Bajo ciertas condiciones, la productividad agrícola del suelo mejora con la aplicación de biochar, a la vez que se mejora la capacidad de intercambio catiónico y de retención de humedad. Otro efecto no menos importante es la captura efectiva de carbono, al ser este elemento captado por la planta por vía fotosintética y quedar tras la pirólisis almacenado en el suelo durante largos períodos de tiempo [5]. Por último, la fracción sólida de la pirólisis puede ser usada como agente reductor en la industria metalúrgica o para la producción de carbón activo.

Si la pirólisis se realiza a altas velocidades de calentamiento, se favorece la producción de fracción líquida de producto. Típicamente, el proceso se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado a unos 500°C, empleando tiempos de residencia de los vapores en el reactor del orden de 2 s para evitar reacciones secundarias de craqueo de productos condensables [6]. Otros reactores menos frecuentes que el lecho fluidizado son los de cono rotatorio, ablativos, auger o de tornillo, spouted bed, o mediante microondas. La fracción líquida resultante de la pirólisis rápida contiene una amplia variedad de compuestos orgánicos, y puede sustituir total o parcialmente como combustible líquido al fuel-oil en calderas; existen experiencias también de combustión en motores y turbinas [7]. Sin embargo, se degrada fácilmente al ser almacenado a temperatura ambiente, su contenido en agua es alto y su poder calorífico relativamente bajo, por lo que actualmente se está explorando el empleo de catalizadores, directamente durante el proceso de pirólisis o como etapa posterior para la mejora de sus propiedades como combustible. Por otro lado, la extracción de compuestos químicos de interés parece ser otra opción viable para la valorización parcial del bio-oil [8]. Entre los compuestos que pueden extraerse pueden destacarse los fenoles, oxigenados (levoglucosano entre ellos) y ácidos orgánicos. A partir de estos compuestos existen potencialmente una gran cantidad de rutas de síntesis de compuestos químicos valiosos.

La *gasificación* tiene como objetivo la obtención de una fracción mayoritaria de gas combustible, mediante una serie de reacciones que ocurren a temperaturas superiores a las de pirólisis en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno puro y/o vapor de agua). En definitiva, se trata de una oxidación parcial de la biomasa usando únicamente un 25-30% del oxígeno estequiométrico para la combustión total de la misma. El proceso de gasificación puede tener carácter autotérmico o requerir, como la pirólisis, de aportes suplementarios de energía para llevarse a cabo. Si bien se maximiza el rendimiento a productos gaseosos, se producen también una

Tabla 2. Composición y poder calorífico del gas obtenido en función del agente gasificante.

Table 2. Composition and heating value as a function of the gasifying agent

Agente gasificante	PCS (MJ/m ³)	Composición del gas obtenido (% vol.)						Uso
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	C ₂	
Aire		16	20	12	2	50	-	Combustible
Oxígeno	10-20	32	48	15	2	3	-	Combustible, gas de síntesis
Vapor de agua	10-20	50	20	22	6	-	2	Combustible, gas de síntesis

fracción sólida (constituida en gran parte por el contenido en cenizas original de la biomasa y una pequeña cantidad de carbono no convertido), y una fracción líquida condensable. Esta última se conoce genéricamente con el nombre de alquitranes (tars) y representa un importante problema operacional en la mayoría de las instalaciones de gasificación por su tendencia a condensar en válvulas y conducciones, creando atascos y dificultades a la hora de quemar el gas producto [9]. Resulta por tanto de la mayor importancia minimizar la generación de estos alquitranes mediante medidas primarias -selección cuidadosa de las condiciones de operación, empleo de catalizadores- o secundarias -craqueo térmico o catalítico de los alquitranes en fase gas, o sistemas eficientes de recogida de condensados-.

Los componentes principales del gas de gasificación son monóxido de carbono e hidrógeno, que pueden ir acompañados por nitrógeno (si el agente gasificante es aire), vapor de agua, CO₂, CH₄ y, en menor medida, otros hidrocarburos y H₂S. Tanto el tipo de reactor de gasificación como las condiciones de operación (temperatura y agente gasificante) tienen un importante impacto en su composición. En la Tabla 2 puede apreciarse la influencia del agente gasificante en la composición del gas y su poder calorífico.

Como resultado, puede obtenerse un gas apto para su combustión en turbinas, motores de combustión interna o calderas, o bien el llamado gas de síntesis, adecuado para su transformación en diversos

productos y combustibles líquidos.

El tipo de reactor empleado, además de influir en la composición y calidad del gas de gasificación, viene determinado por las características de la biomasa a gasificar: tamaño de partícula, humedad y composición. La Figura 2 muestra un esquema de los principales reactores de gasificación empleados a gran escala para la producción de gas de síntesis [10]. Otros reactores, como los de lecho móvil downdraft y updraft, se emplean a pequeña escala, usando aire como agente gasificante para la obtención de gas combustible y su uso en motores o calderas para la producción de electricidad y/o calor.

La posibilidad de obtener gas de síntesis resulta particularmente interesante de cara a la obtención de combustibles líquidos mediante tratamientos catalíticos posteriores. Es el caso de la síntesis Fischer-Tropsch, que puede conducir a la obtención de diésel o gasolinas, o la síntesis de metanol y toda una serie de derivados de este compuesto; o de la reacción Water-gas shift para la obtención de hidrógeno purificado.

En conclusión, puede afirmarse que las diversas tecnologías existentes para el aprovechamiento de la biomasa, y en especial las vías termoquímicas, ofrecen una inigualable versatilidad hacia la obtención de una enorme serie de productos valiosos y combustibles a partir de una materia prima renovable y ubicua como es la biomasa.

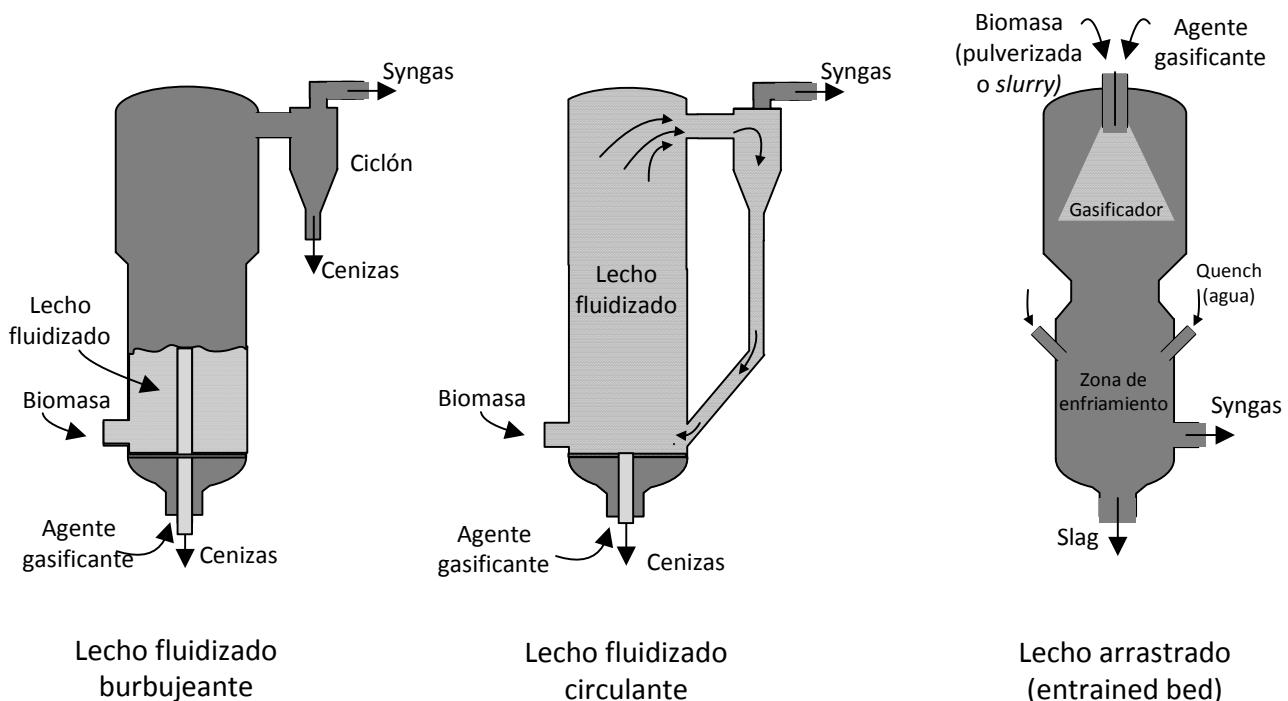


Figura 2. Principales tipos de gasificador empleados a gran escala para la producción de gas de síntesis.

Figure 2. Main types of gasifiers used at large scale for synthesis gas production.

4. Bibliografía

- [1] Diccionario de la lengua española (22ª Ed.). Versión online. [consulta 28-04-2014]. Disponible en: <http://buscon.rae.es/drae/srv/search?val=biomasa>
- [2] García D, Rezeau A. Introducción al aprovechamiento energético de biocombustibles sólidos. In: Sebastián F, García-Galindo D, Rezeau A Eds. *Energía de la Biomasa* (vol.1). Prensas Universitarias de Zaragoza 2010 p.27-73.
- [3] Knezevic D. Hydrothermal conversion of biomass. University of Twente, Tesis Doctoral, 2009.
- [4] Antal Jr MJ, Grønli M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* 2003;42: 1619-1640.
- [5] Woolf D, Amonette J, Alayne Street-Perrot F, Lehmann J. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *NATURE COMMUNICATIONS* 2010;1:1-9.
- [6] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *BIOMASS AND BIOENERGY* 2012;38:68-94.
- [7] Chiaramonti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS* 2007;11: 1056-1086.
- [8] Wei Y, Lei H, Wang L, Zhu L, Zhang X, Liu Y, Chen S, Ahring B. Liquid-Liquid Extraction of Biomass Pyrolysis Bio-oil. *ENERGY AND FUELS* 2014;28(2):1207-1212.
- [9] Milne TA, Evans RJ, Abatzoglou N. Biomass Gasifier "tars": their nature, formation and conversion. Informe NREL/TP-570-25357. [consulta 28-04-2014]. Disponible en: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>
- [10] Ábrego J, Bimbela F, Gil-Lalaguna N, García L, Sánchez JL. Biomass to liquids: an overview. In: Serrano-Ruiz JC Eds. *Production of liquid hydrocarbon fuels from biomass*. CRC Press 2014 p.22-49.

El biodiésel dentro de la biorrefinería. Nuevas estrategias.

Biodiesel within the biorefinery. New strategies.

L. Botella^{1,2}, F. Bimbela^{1,2}, J. Ábrego^{1,2}, A. Gonzalo^{1,2,*}, J.L. Sánchez^{1,2}

¹ Thermochemical Processes Research Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), C/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza.

² Chemical and Environmental Engineering Department, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain.

*Corresponding author: agonca@unizar.es

Resumen:

El biodiésel es, junto con el bioetanol, el biocarburante que ha alcanzado un mayor grado de desarrollo y de sustitución de los carburantes fósiles. La producción industrial de biodiésel se realiza mayoritariamente a partir de aceites obtenidos de vegetales oleaginosos, mediante la transesterificación directa de los triglicéridos utilizando metanol, y NaOH o KOH como catalizadores.

La incorporación del proceso de producción de biodiésel dentro de una biorrefinería es posible, aunque presenta algunas dificultades técnicas que no están completamente resueltas. Desde organismos políticos, como la Comunidad Económica Europea, se está impulsando la producción de biocombustibles de segunda generación, que utilicen materias primas residuales o no competitivas con la alimentación. Sin embargo, existen todavía importantes barreras tecnológicas que impiden que esta producción sea mayoritaria, como por ejemplo la obtención de un combustible que, generalmente, presenta peores características que cuando se utilizan aceites limpios, o la mayor complejidad de algunas de las etapas del proceso productivo. Además, la creciente producción de glicerina que se genera como subproducto de este proceso, y que ya no puede ser absorbida por un mercado prácticamente saturado, es otro problema de especial importancia.

En este trabajo se pretende realizar una descripción de la situación de este sector en España, de los principales problemas que se presentan para su implantación en las biorrefinerías, y algunas de las principales contribuciones que desde la comunidad científica se está haciendo para su resolución.

Abstract:

Biodiesel is, together with bioethanol, the biofuel that has reached a higher level of development and replacement of fossil fuels. Biodiesel is industrially produced from vegetable oils contained in oilseeds and plants by means of direct transesterification of triglycerides, using methanol and NaOH or KOH as catalysts.

Although implementing the biodiesel production process within a biorefinery is feasible, some issues still need to be solved. EU regulations support the production of second generation biofuels that do not compete with food production, but there are still significant technical barriers that impede massive biodiesel production using this kind of raw materials. Obtaining a fuel using residues generally has worse characteristics than when clean oils are used as well as the increased complexity of some of the stages of the production process, are some of these barriers. In addition, there is another issue of particular importance, which is the increased production of glycerol that is generated as a byproduct of this

process, and can no longer be absorbed by an almost saturated market.

This paper aims to briefly describe the situation of this sector in Spain, as well as to identify the main problems encountered for its implementation within a biorefinery concept, and some of the main contributions that the scientific community is doing to solve them.

1. El biodiésel.

Como es bien conocido, el biodiésel es una mezcla de ésteres obtenidos por la transesterificación de triglicéridos con un alcohol de cadena corta, habitualmente metanol (Fatty Acid Methyl Esther, FAME) o etanol (Fatty Acid Ethyl Esther, FAEE). Aunque existen varias alternativas para llevar a cabo la producción de este biocarburante, el proceso industrial más típico constaría de las siguientes etapas:

- Acondicionamiento y limpieza de las materias primas, tradicionalmente aceites de semillas o plantas oleaginosas, como el girasol, la palma o la colza, para la eliminación de posibles contaminantes, como sólidos, humedad, gomas, etc.
- Esterificación. Elimina los posibles ácidos grasos libres que pueden interferir en la transesterificación. Se lleva a cabo con el mismo alcohol que la transesterificación y un catalizador ácido (habitualmente H_2SO_4)
- Transesterificación con el alcohol. A temperaturas próximas a la de ebullición de éste, con catalizador básico (NaOH o KOH) y una duración variable dependiendo de la tecnología empleada.
- Separación de la glicerina y depuración del combustible.

En la primera década del siglo XXI, la producción de este biocarburante ha crecido de una forma muy importante en todo el mundo, comercializándose en estos momentos en diferentes porcentajes de mezcla con diésel de petróleo, o como combustible puro. Así, el diésel para automoción estándar que en la actualidad se puede adquirir en un gran número de países, contiene porcentajes variables de biodiésel, que actualmente se suelen situar entre el 3 y el 5%. Paralelamente a este crecimiento de la producción industrial, ha crecido el interés de la comunidad científica respecto al tema. Entre 2005 y 2013 el número de artículos relacionados directamente con el biodiésel se ha multiplicado por seis, abarcando tanto aspectos técnicos, como medioambientales o socioeconómicos.

A pesar de este crecimiento tan importante de la producción mundial, en España este sector está atravesando una situación complicada. Como se puede ver en la Figura 1, mientras que la capacidad

productiva en nuestro país ha crecido de forma continua, aumentando significativamente entre los años 2006 y 2009, la producción lo ha hecho en mucha menor medida, llegando a disminuir en los últimos años debido al cierre de algunas plantas. Así, la ratio producción anual/capacidad productiva, se situó en el año 2011 en el 11% [1]. Existen varias causas para esta situación. Por un lado, una excesiva euforia generada en nuestro país hacia mitad de la década pasada respecto a este biocombustible que, junto con la relativa simplicidad del proceso productivo, produjo un rápido crecimiento en el número de productores, aun cuando muchos de ellos no contaban con una tecnología probada. Por otro lado, los costes de producción son elevados y debidos principalmente al alto precio de la materia prima cuando se utilizan aceites de calidad, pudiendo suponer hasta un 90% de los costes totales. Estos elevados costes, junto con las políticas de subvención del biocarburante llevadas a cabo por algunos países de fuera de Europa, como Argentina o Indonesia, han hecho que resulte más barato la adquisición del biodiésel, que la del aceite necesario para producirlo, lo que ha ocasionado la parada o cierre de muchos de los centros productores.

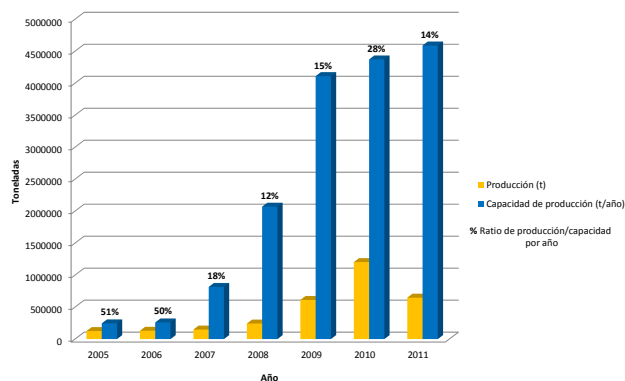


Figura 1. Evolución de la producción y la capacidad productiva de biodiésel en España a lo largo de los últimos años [1].

Figure 1. Evolution in recent years of production and the productive capacity of biodiesel in Spain [1].

Este alto precio de las materias primas, junto con otros factores como el creciente desplazamiento hacia materias primas de segunda generación, impulsado también por las políticas de la Unión Europea están produciendo un aumento del interés acerca de nuevas materias primas y procesos, que pueden permitir incorporar de forma efectiva la síntesis de biodiésel dentro de algunos procesos de biorrefinería. Así existen propuestas como la conocida como “directiva ILUC” que pretenden limitar la contribución de los biocarburantes producidos a partir de materias primas comestibles, a la cantidad total que se incorpore de manera obligatoria al diésel de petróleo en los próximos años [2].

En la Figura 2 pueden verse algunos de los principales retos que se plantean actualmente en la producción de biodiésel. Como se ha comentado, es preciso incorporar a los procesos productivos diferentes residuos grasos o materias primas de altas productividades y no competitivas con la alimentación humana. Este tipo de materiales pueden tener una mayor complejidad de procesado y conducen habitualmente a un producto que no siempre

cumple con las especificaciones de calidad establecidas por las normativas internacionales. Es preciso también estudiar nuevos procesos productivos o modificar los actuales, de forma que sea posible trabajar de forma adecuada con estas materias primas y disminuir los costes de producción.

Del mismo modo, y con vistas a su integración a las biorrefinerías, es preciso plantear el aprovechamiento conjunto de diferentes bioproductos o fracciones de las mismas. Esta utilización conjunta puede permitir, por ejemplo, la mejora de las propiedades de estos biocombustibles producidos a partir de los nuevos materiales.



Figura 2. Algunos de los principales retos actuales en la producción de biodiésel.

Figure 2. Some of the main current challenges in the production of biodiesel.

Por otro lado, uno de los fenómenos que se ha producido como consecuencia del rápido crecimiento de la producción del biodiésel ha sido la saturación del mercado internacional de la glicerina (obtenida como subproducto del proceso productivo). La introducción de una gran cantidad de toneladas en dicho mercado ha producido que los precios de la misma hayan caído en los últimos diez años, llegando, en algunos casos, a tenerse que pagar para que la glicerina sea recogida de algunos centros productores de biodiésel [3]. El desarrollo de nuevas aplicaciones industriales para este material debe producir una mejora sustancial en la economía global del proceso.

Además, y como se ha comentado anteriormente, una gran parte de las plantas productoras que existen en la actualidad están paradas u operando por debajo de su capacidad. El aprovechamiento y adaptación de esta capacidad productora es también un reto que es preciso abordar a corto o medio plazo.

2. La producción de biodiésel en la biorrefinería. Algunas líneas de investigación.

Desde hace algunos años existen ya numerosos estudios, e incluso experiencias industriales en la utilización de algunos de estos materiales residuales como aceites usados de consumo humano o grasas animales. También existe ya una importante experiencia en el trabajo con algunas plantas oleaginosas, que no son aptas para el consumo humano como el ricino [4] o la Jatropha Curcas [5]. El objetivo de muchos de estos trabajos es la identificación de materias primas de altas productividades y que puedan ser cultivadas en zonas donde no resulta fácil la obtención de otros

cultivos tradicionales por la escasez de agua, las condiciones del suelo o la climatología. Aun así, se continúa explorando nuevos materiales, y trabajando sobre algunos en los que aún no se han conseguido resultados que permitan su introducción en la producción industrial, como las algas. Muchos autores plantean que la utilización de estas algas para la producción de biocombustible produciría numerosos beneficios, ya que su cultivo requiere de poca atención, pudiéndose utilizar aguas no aptas para el consumo humano, y necesitando entre 49 y 132 veces menos terreno que el girasol o la colza para producciones similares de combustible. Además, al requerir de CO_2 para su crecimiento, actúan como secuestrantes naturales del mismo [6].

La utilización de muchas de estas materias primas residuales, generalmente de peor calidad, dificulta el proceso de producción y permite obtener un biodiésel con peores valores en muchas de sus propiedades. Existen varias normas de obligado cumplimiento para el biodiésel puro (EN 14214 en Europa y ASTM 6751 en Estados Unidos) que fijan los valores límite para más de una veintena de parámetros. De entre estos parámetros existen dos de importancia que habitualmente se ven negativamente afectados al utilizar este tipo de alimentaciones: la estabilidad a la oxidación y el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF). El primero de ellos hace referencia a la estabilidad en el tiempo de las muestras de biocombustible, mientras que el segundo es un indicativo del comportamiento del mismo a bajas temperaturas.

En este sentido, se están realizando estudios sobre la posible utilización de mezclas de biodiésel con pequeñas cantidades de otros productos obtenibles en biorrefinería y que pueden mejorar sustancialmente dichas propiedades. La Figura 3 muestra el efecto sobre la estabilidad a la oxidación de la utilización de aditivos obtenidos en procesos de biorrefinería. A un biodiésel de aceite de girasol se le adicionó inmediatamente después de depurarlo un 1% de dos aditivos, pxD1_t y pxD3_t, obtenidos a partir de líquido de pirólisis de biomasa. Es preciso comentar que este porcentaje añadido es sustancialmente inferior al máximo permitido por la normativa para los aditivos del biodiésel. El biodiésel sin aditivar sufre una rápida disminución de este parámetro, estabilizándose posteriormente en un valor muy bajo. Al añadir el aditivo se produce un aumento sustancial de la propiedad que, además se mantiene mucho más estable a lo largo del tiempo. Resultados similares se obtuvieron con biodiésel producido a partir de aceites residuales.

Así, la utilización conjunta de diversos productos puede permitir integrar la producción de biodiésel dentro de la biorrefinería para muchos tipos de residuos o materiales que puedan contener triglicéridos.

Como también se ha comentado, el exceso de glicerina que existe en este momento, producida en gran medida por el crecimiento en la producción de biodiésel, ha atraído a un importante número de investigadores hacia la búsqueda de nuevas aplicaciones para la misma. Las soluciones propuestas en este ámbito son muy diversas, abarcando desde su aplicación a la alimentación

ganadera [7], hasta el procesado termoquímico de los mismos por diferentes vías.

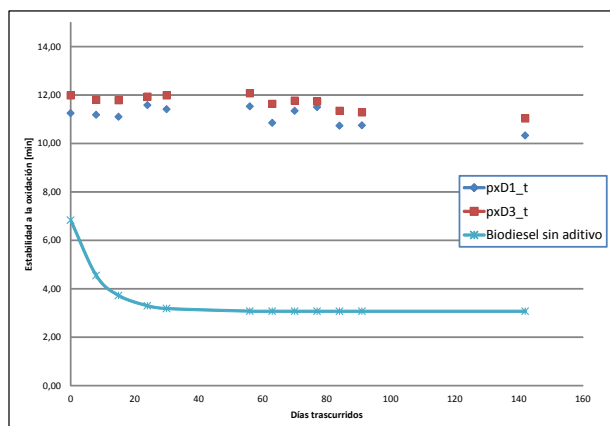


Figura 3.- Evolución temporal de la estabilidad a la oxidación del biodiésel con y sin aditivo producido a partir de líquido de pirólisis de biomasa.

Figure 3.- Time evolution of the oxidation stability of biodiesel, with and without additive produced from biomass pyrolysis liquids.

Dentro de estos procesos termoquímicos, se han propuesto diferentes vías de aprovechamiento de la misma que incluyen procesos de pirólisis, reformado con vapor, oxidación parcial, o reformado en fase líquida. Estos procesos se pueden llevar a cabo en diferentes condiciones y con la presencia o no de un catalizador [8].

Otra interesante propuesta para la utilización de la glicerina es su transformación química en productos como los acetatos de glicerina que, según algunos autores, adicionados en pequeñas cantidades al propio biodiésel pueden mejorar las propiedades frías del mismo. También sería posible obtener estos acetatos directamente en lugar de la glicerina, si se utiliza como reactivo acetato de metilo [9] o de etilo [10] en lugar del metanol o etanol, respectivamente.

Como una vía diferente para solucionar este problema, se está trabajando sobre reacciones alternativas que permitan obtener un combustible en el que la molécula de glicerina permanezca incorporada dentro del mismo. Entre las más interesantes, autores como Verdugo y cols. [11] han trabajado sobre reacciones catalíticas de transesterificación selectiva, en la que se produciría la sustitución de dos ácidos grasos, pero no del tercero. Eso permitiría obtener un biocombustible formado en sus dos terceras partes por FAME o FAEE, siendo el constituyente de la tercera parte monoglicérido. Este combustible tendría propiedades parecidas a las del biodiésel, y sin la producción de glicerina, que quedaría unida al tercero de los ácidos grasos.

Una de las modificaciones de proceso que está empezando a estudiarse para su aplicación en la producción de biodiésel es la destilación reactiva, en la que se la producción y separación del combustible se llevaría a cabo en el mismo equipo. Este tipo de procesos permiten disminuir el tamaño de los equipos utilizados en el proceso de producción y reducir la cantidad de energía aplicada al proceso [12].

Otro tipo de modificaciones del proceso de producción, que pueden simplificar las etapas de separación y limpieza del producto, llevan investigándose durante más tiempo. En concreto,

la utilización de catalizadores heterogéneos, con carácter ácido, básico o enzimáticos, que pudieran separarse de una forma sencilla, ha sido probada por numerosos investigadores [13, 14]. También la posibilidad de llevar a cabo la reacción en condiciones supercríticas ha suscitado un gran interés en los últimos años entre la comunidad científica [15]. La utilización de estas altas presiones y temperaturas permite disminuir sensiblemente los tiempos de reacción por la completa mezcla de los reactivos, que en las condiciones habituales de trabajo son inmiscibles, eliminándose la necesidad de trabajar con catalizador. Así, en este tipo de procesos, también se simplifican en gran medida las etapas de separación y limpieza del biodiésel.

En conclusión, puede decirse que en la actualidad existen numerosas vías de investigación potencialmente capaces de superar las barreras tecnológicas que a día de hoy dificultan la producción económica de biodiésel a gran escala, y de su incorporación dentro de la biorrefinería.

3. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Referencia de Proyecto : CTQ2010-19811). Se agradece asimismo al MICINN la ayuda predoctoral para formación de personal investigador concedida a Lucía Botella (Referencia de Beca: BES-2011-051093). Además, el Grupo de Procesos Termoquímicos es parcialmente financiado por el Gobierno de Aragón y el Fondo Social Europeo (Referencia de Proyecto : T36-Grupo de Procesos Termoquímicos). Por ello, los autores desean expresar su gratitud a todos los organismos anteriormente mencionados.

4. Bibliografía

- [1] Informe acerca del mercado del biodiésel en España. Asociación de Productores de Energías Renovables - APPA [consulta 20-04-2014]. Disponible en: http://www.appa.es/descargas/Balance_Biocarburantes_2011_Marzo_2012.pdf
- [2] Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council. Bursels, 17.10.2012, 2012/0288 (COD). [Consulta 21-04-2014]. http://ec.europa.eu/energy/renewables/biofuels/doc/biofuels/com_2012_0595_en.pdf Disponible en: http://ec.europa.eu/energy/renewables/biofuels/doc/biofuels/com_2012_0595_en.pdf
- [3] Ayoub M, Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS 2012; 16 (5): 2671-2686
- [4] Dias JM, Araújo JM, Costa JF, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF. Biodiesel production from raw castor oil. ENERGY 2013; 53(1): 58-66
- [5] Huerga IR, Zanuttini MS, Gross MS, Querini CA. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization. ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT 2014; 80: 1-9
- [6] Mata T, Martins A, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS 2010;14: 217-232.
- [7] Kovács P, Zsédely E, Kovács A, Virág G, Schmidt J. Apparent digestible and metabolizable energy content of glycerol in feed of growing pigs. LIVESTOCK SCIENCE 201; 142: 229-234

[8] Lin Y-Ch. CO2 Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 2013; 38: 2678-2700

[9] Casas A, Ramos MJ, Pérez A. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. BIOMASS AND BIOENERGY 2011; 35(5): 1702-1709

[10] Modi MK, Reddy JRC, Rao BVSK, Prasad RBN. Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor. BIORESOURCE TECHNOLOGY 2007; 98 (6): 1260-1264

[11] Verdugo C, Luque R, Luna D, Hidalgo JM, Posadillo A, Sancho E.D, Rodríguez S, Ferreira-Dias S, Bautista F, Romero AA. A comprehensive study of reaction parameters in the enzymatic production of novel biofuels integrating glycerol into their composition. BIORESOURCE TECHNOLOGY 2010; 101: 6657-6662.

[12] Gómez-Castro FI, Rico-Ramírez V, Segovia-Hernández JG, Hernández S. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production. CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING: PROCESS INTENSIFICATION 2010; 49(3): 262-269

[13] Singh Chouhan AP, Sarma AK. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS 2011; 15(9): 4378-4399

[14] Christopher LP, Kumar H, Zambare VP. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. APPLIED ENERGY 2014; 119 (15): 497-520

[15] Tan KT, Lee KT. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS 2011; 15 (5): 2452-2456

Biomass pyrolysis liquids. Fundamentals, technologies and new strategies.

Líquidos de pirólisis de biomasa. Fundamentos, tecnologías y nuevas estrategias.

F.Bimbela^{1,2}, J. Abrego^{1,2}, A. Gonzalo^{1,2*}, J.L.Sánchez^{1,2}, J. Arauzo^{1,2}

¹ Thermochemical Processes Research Group (GPT), Aragon Institute of Engineering Research (I3A), C/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza.

² Chemical and Environmental Engineering Department, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain.

*Corresponding author: fbs@unizar.es

Abstract

Biomass pyrolysis liquids are promising for the production of valuable chemicals, fuels and energy from renewable resources. Fast pyrolysis technologies are selected for maximizing the yield to liquid products, being characterized by short residence times for solids and vapors, very high heating rates and operating temperatures typically in the range of 450–550 °C. The applications for these liquids at a commercial scale still present some challenges that need to be solved. Nonetheless, there are already successful cases of fast pyrolysis technologies at full scale, yielding chemicals or producing energy via combustion of the liquid. New strategies can be proposed for developing integration of processes and valorization of byproducts and residual streams in the fast pyrolysis process. Following this approach, different biorefinery schemes have already been proposed aiming at producing different biobased products with higher added value apart from bioenergy.

Resumen

Los líquidos de pirólisis de biomasa son productos prometedores obtenidos a partir de recursos renovables que pueden ser utilizados para la producción de compuestos químicos valiosos, combustibles y energía. De cara a maximizar el rendimiento a productos líquidos, las tecnologías de pirólisis más adecuadas son aquellas basadas en la pirólisis rápida ("fast pyrolysis"). Estas tecnologías se caracterizan por unos tiempos de residencia cortos tanto de los sólidos como de los gases y vapores, muy altas velocidades de calentamiento y temperaturas de operación en el intervalo entre 450 y 550 °C. Las aplicaciones a escala comercial para estos líquidos todavía presentan algunos retos que precisan ser solventados. No obstante, existen ya casos exitosos de desarrollos de tecnologías de pirólisis rápida a escala industrial, en los que se obtienen bien productos químicos o energía mediante combustión del líquido de pirólisis. En este contexto, se pueden proponer estrategias novedosas de cara a la integración de procesos y la valorización de subproductos y corrientes residuales. Siguiendo esta concepción, existen actualmente distintos esquemas de biorrefinería que tienen como objetivo la producción de toda una serie de bioproductos con alto valor añadido junto con la tradicional producción de bioenergía.

1. Introduction.

Biomass is a renewable resource that has been used by humanity ever since the dawn of ages. Evidences of

biomass transformation dating back to circa a million years ago have been found. Until the XIX century, the massive technology for biomass transformation was direct combustion, mainly for energy production in the form of heat. However, proofs of the ancient conscious utilization of byproducts such as ashes and charcoal derived from these transformations have also been found, e.g., in the form of prehistoric paintings in caves and caverns as old as 40,000 years of age.

The progress in science and the research, development, and innovation carried out by many researchers and scientists led to the apparition of new concepts and technologies for transforming biomass and other non-renewable resources such as coal into a variety of chemicals, commodities, heat and electric power. Among these alternatives, thermochemical processes played an important role. Thermochemical processes can be defined as those processes that imply the transformation of raw materials into different products involving a series of different chemical reactions that take place at temperatures well above ambient temperature. The operating temperature can be very different, depending on the thermochemical process considered, and can range between 200 and 1600 °C.

The thermochemical processing of biomass presents several advantages over alternatives, namely biological or physicochemical processes, derived from the fact that chemical reactions take place at a much faster rate, thus benefitting from the kinetic dependence of the reaction rates with temperature. This implies that thermochemical processes typically have much larger throughputs than any other processes taken into consideration, enabling the production of much higher amounts of products and commodities in much shorter periods of time.

Thermochemical processes are usually classified in terms of the stoichiometric amount of oxidant species (usually oxygen, but not exclusively) present in the reactor with respect to the stoichiometric amount of oxygen necessary to have the complete combustion of the material to be processed. Hence, three main thermochemical processes are usually distinguished according to that:

- Combustion: Oxygen amounts that can range over 100%.
- Gasification: Processes having typical oxygen amounts typically ranging between 25 and 35%
- Pyrolysis: Process having no oxidant species in the reaction atmosphere.

Table 1 shows a classification of different types of

Table 1. Classification of the different types of pyrolysis.**Tabla 1.** Clasificación de los distintos tipos de pirólisis.

Pyrolysis	Residence time	Heating rate	Pressure (bar)	Maximum Temperature (°C)	Main product
Carbonisation	Hours-days	Very low	1	400	Solid
Conventional	5-30 min	Low	1	600	Gas, liquid and solid
Fast	0.5-5 s	Very high	1	650	Liquid
Flash-liquid	< 1 s	High	1	< 650	Liquid
Flash-gas	< 1 s	High	1	> 650	Gas
Ultrafast	< 0.5 s	Very high	1	1000	Gas
Vacuum	2-30 s	Medium	< 0,1	400	Liquid

pyrolysis according to the operating conditions. As can be seen, depending on the operating conditions, a main product fraction can be obtained. Nevertheless, three different product fractions (gas, solid and liquid) are obtained in any pyrolysis process, though their relative proportions vary depending on the process operating conditions. When pyrolysis liquids are targeted, the development of technologies based on fast pyrolysis is sought in order to maximize the liquid fraction and to obtain a liquid product of high quality. The yield to liquid products can be as high as 75 % (mass fraction with respect to the raw material fed in) [1].

The different product fractions that are obtained present different applications. Thus, the gas fraction is typically destined to the production of energy. The solid fraction may be used in different ways, including its use as fuel for the production of energy via direct combustion or through its commercialization as charcoal, or it may be utilized as raw material for the manufacture of active carbons; it may also be utilized in the metallurgic industry as reducing agent in the steel manufacturing process.

2. Fundamentals of fast pyrolysis for the production of liquid.

Fast pyrolysis technologies present some advantages over other biomass and wastes processing technologies, which can be listed as follows:

- Depending on the technology developed, it is a process that can be carbon neutral in terms of net greenhouse gas emissions (because the CO₂ released comes from a renewable resource, and ultimately it can be considered as CO₂ that was captured by plants during the photosynthesis process).
- Mass and energy densification are achieved when a fast pyrolysis technology is applied to low density raw materials such as biomass and wastes.
- Easy and more cost-competitive storage and transportation of biomass pyrolysis liquids.
- A greater energy efficiency can be achieved in combustion processes, as a result of burning a biomass-derived liquid fuel instead of solid biomass.
- The processing of the raw material and the final use of the products can be decoupled.
- It facilitates the valorisation of delocalised biomass resources in small scale autonomous installations.
- Apart from bioenergy, biomass pyrolysis liquids constitute a valuable source for obtaining valuable chemicals.

- Contrarily to other biomass processing technologies, the products from pyrolysis processes are at a higher energy state than the starting raw material (i.e., pyrolysis products possess a greater enthalpic content than the starting level of enthalpy from the raw material).

- Autothermal process: If the gas and solid fractions obtained in the process are used in-situ for heat generation, the process can be self-sustainable in terms of energy, and no external energy input may be required to run the process. Depending on the process, certain fast pyrolysis technologies may require of additional heat supplies, which can be achieved by burning a minor fraction of the raw material.

As can be seen in Table 1, fast pyrolysis process is characterized by short residence times for solids and vapors (in the order of a few seconds, typically less than 2 s), very high heating rates (between 1000 and 10000 °C/s), and operating temperatures typically in the range of 450-550 °C, even though in certain cases reaction temperatures as high as 650 °C can be selected. However, it must be remarked that along with the major liquid fraction, gas and solid fractions are invariably obtained in a fast pyrolysis process. The solid carbonaceous material originated in the pyrolysis process is known as pyrolysis char.

Short residence times for the solids inside the reactor along with a rapid separation of the pyrolysis char from the vapors generated in the devolatilization process are necessary because the metals from the ash fraction contained in the char can have a certain catalytic activity in cracking reactions of the vapors, yielding less liquid and increasing the gas product fraction.

Another key aspect of fast pyrolysis technologies is related to the condensation system. In order to prevent pyrolysis vapors from further reacting and decomposing into more gaseous compounds, it is crucial to design an adequate condensation system that enables a rapid cooling of the pyrolysis vapors. This can be achieved by different means, generally by quenching the vapors with previously obtained pyrolysis liquids (or fractions of these), although other alternatives such as the use of electrostatic precipitators may also be adopted.

There are also other important aspects directly related to the raw material used in the process that also influence the final quality and properties of the products and the product distribution. First of all, the composition of the feedstock will significantly affect these characteristics. Hence, ultimate and proximate analyses have to be done in order to

determine whether a certain raw material is adequate to be processed via fast pyrolysis. Particularly, it is desirable to count on a feedstock with a high content in volatile compounds and low ash content if the main objective is to maximize the yield to liquid product. Other key factors related to the raw material are: its moisture content (it is essential to have low-moisture feedstocks in order to avoid an excessive water content in the final product, which may result in a diminution of the heating value of the final product and phase separation in the liquid, affecting the product quality), its heating value (the greater, the better) and its oxygen content (which will affect the stability of the liquids).

Biomass pyrolysis liquids receive many names, such as pyrolysis liquids, pyrolysis oils, bio-oil, bio-crude oil (BCO), pyrolytic tar, wood liquids, wood oil, liquid smoke, wood distillates, pyroligneous acid and liquid wood among others. Of all these, bio-oil is the most common term used to refer to biomass pyrolysis liquids, even though it must be borne in mind that bio-oil in no means can be considered as the renewable equivalent to crude oil. Biomass pyrolysis liquids differ significantly from petroleum-based fuels both in physical properties and chemical composition.

Bio-oils are quite viscous liquids at room temperature, with a dark red/brown colour and a smoky odour. Their pH is acid (2.3-2.8) and suffer from ageing when they are stored at mild temperatures. This instability is a consequence of condensation-polymerization reactions originated from the presence of reactive oxygenated species, which may increase the water content along with the viscosity. Regarding their composition, biomass pyrolysis liquids are very complex multi-component mixtures comprised of water and many organic molecules with a wide range of size distributions and chemical nature, derived primarily from depolymerization and fragmentation reactions of three key biomass building blocks: cellulose, hemicellulose and lignin [2]. Their miscibility with water is limited, being soluble in other polar solvents such as methanol. Water addition can be tolerated up to about 35 % (m/m) and can result in phase separation of the pyrolysis liquid.

Other characteristics of bio-oils are their high content in water (typical water contents ranging from 15 to 35 % mass fraction, depending on the moisture content of the raw material and on the process conditions) and the possible presence of solid particles in suspension. The high oxygen content in their composition, about 50 % mass fraction, is another significant characteristic. This oxygen is present in most of the compounds identified in the oils [3]. The high oxygen content results in a low energy density (heating value), which is less than 50 % of that for conventional fuel oils. Besides, bio-oils contain a large amount of chemically dissolved water which lowers their heating value and flame temperature. The presence of oxygen in many bio-oil components is the primary reason for differences in the properties and behaviour seen between hydrocarbon fuels and biomass pyrolysis oils [4].

The chemical composition of bio-oils is complex, comprising mainly water, carboxylic acids, carbohydrates and lignin-derived substances. By water addition, or because an excessive water

content during its production, the bio-oils can be split into two fractions [5]: an insoluble fraction usually cited as pyrolytic lignin, which contains poorly soluble compounds from the decomposition of lignin, and a carbohydrate derived fraction soluble in water. The carbohydrate derived fraction is also a complex mixture consisting of carboxylic acids, aldehydes and ketones, alcohols, sugars, low molecular weight oligomers and some other more complex carbohydrates.

3. Fast pyrolysis technologies for the production of liquid.

Depending on the reactor design, different fast pyrolysis technologies can be found. Among the most common technologies developed for fast pyrolysis the following reactor types can be found: fluidised bed, circulating bed, entrained flow, vacuum pyrolysis reactors and ablative pyrolysis reactors.

Typically, a fast pyrolysis installation comprises the following steps:

- Pretreatment and conditioning of the raw materials. Depending on the feedstock and on the reactor type, drying and particle size conditioning (reduction or enlargement: milling, pelletizing, etc.) may be necessary before feeding the material into the fast pyrolysis reactor.
- Reaction zone. The reactor design is the key factor in order to successfully develop a fast pyrolysis technology.
- Solids removal system. Overflow sections, cyclones, and hot filters are typically included in a fast pyrolysis installation.
- Condensing system for the recovery of liquids.
- Flue gas treatment and conditioning system. Depending on the final use of the product gas, different configurations may be taken into consideration.

Some of these technologies have already reached a level of development at full scale. In 2013, the Finnish company Fortum started operating a full scale fast pyrolysis plant for producing bio-oil, with a nominal capacity of 50,000 tons of bio-oil/year. As of this date, the status of this plant is known to be active. Further details on the state-of-the-art of fast pyrolysis technologies can be found in the literature [6].

4. New strategies in fast pyrolysis technologies.

Biomass pyrolysis liquids have three main target applications to date:

- Direct use as fuels in internal combustion engines and boilers.
- As a raw material for the manufacture of valuable chemicals in different industrial applications.
- Energy generation through their use as drop-in second generation biofuels both in transportation and in stationary applications.

Historically, ever since the first attempts at valorizing biomass residues and wastes via fast pyrolysis for the production of liquid, the first two approaches were the most important. These routes aimed at using bio-oils in a direct way or after conducting few and simple treatments (e.g. fractionation of bio-oil in order to obtain flavors from the carbohydrate-rich phase) so as not to compromise the economic feasibility of the

process. Usually, certain post-treatment steps have to be carried out, particularly in the case of its direct use as fuel, which necessarily implies that bio-oil needs to meet the specifications of the energy generation equipment, such as maximum water, solids and ash contents, pH, heating value, etc.

The fuel applications of bio-oils basically comprise combustion in burners, furnaces, boilers, Diesel and Stirling engines and turbines. The main drawbacks in the case of burners, furnaces and boilers are the lack of constant supply of bio-oil with high quality along with problems of handling and optimization of the burner/boiler design, as a consequence of the poor volatility, high viscosity, coking and corrosiveness of bio-oils. Regarding Diesel engines, high CO emissions, wear and corrosion of certain injection and pump elements and the difficulty in adjusting the injection system are the main problems identified, whereas for turbines high CO and hydrocarbon emissions and fouling of the turbine must be overcome yet. Combustion tests in Stirling engines have been completed, but the performance is not satisfactory in terms of electrical and thermal efficiencies.

Nowadays, there are novel approaches that can be encountered in many biobased industries regarding the utilization and processing of biomass pyrolysis liquids. Particularly, the biorefinery concept is an idea that has gained increasing attention in recent years, though the concept of biomass refinery or biorefinery dates back to as early as 1981 [7]. The idea is to process lignocellulosic residues following an integral approach, converting the resulting products or fractions of them into a variety of fine chemicals or high added value products and raw materials serving as a feedstock for other valuable chemicals and commodities. This concept aims at minimizing the residual streams in a given biobased industry, an approach that has historically been adopted by pulp and paper mills. The biorefinery concept has been proposed as the best solution to convert biomass into fuels and chemicals, maximizing economic and environmental benefits while minimizing pollution [8].

Regarding the applications of bio-oil for producing chemicals, the whole bio-oil constitutes an attractive feedstock for the production of valuable chemicals as a result of the abundance of carbonyl, carboxyl and phenolic groups present in the bio-oil constituents. Some companies have developed industrial processes for the production of chemicals from bio-oil, like Dynamotive Corporation, manufacturer of BioLime, which is an organic calcium compound successfully employed in capturing SO_x emissions from coal combustors. This company also produces bio-oil based slow-release nitrogen fertilizers, with attractive properties such as biodegradability and lower leachability than mineral fertilizers, resulting in less pollution of ground waters. It has also been proposed as an environmentally friendly wood preservative, though efforts still have to be done to improve the retention of bio-oil in wood.

Some biorefinery schemes have already been implemented at different scales in fast pyrolysis technologies. Slurries of solid and liquid products from fast pyrolysis of biomass have been successfully fed into an entrained flow gasifier in the so-called BtL2 process [9], which aims at the production of synthetic

drop-in fuels via Fischer-Tropsch synthesis at a demonstration scale. Cereal straw and other thin-walled biomass with high ash content are the raw materials taken into consideration. The fast pyrolysis step is adopted from a regional point of view in which energy densification is targeted so as to prepare biomass for transportation into a centralized large installation for syngas production, benefitting from the more efficient storage and transportation of bio-oil compared to the biomass feedstocks.

Finally, the abovementioned fast pyrolysis plant owned by Fortum is the most significant example to date of the implementation of a biorefinery scheme at full scale. The bio-oil produced in this fast pyrolysis installation is used in the Joensuu (Finland) combined heat and power plant. A more detailed description of the process can be found elsewhere [6].

5. Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Spanish Ministry of Science and Innovation MICINN (Research Project Ref. Num. CTQ2010-19811 and CTQ2010-20137), the Gobierno de Aragon and the European Social Fund for providing financial support for the work.

6. References

- [1] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energ. Fuels* 2004; 18: 590–598.
- [2] A.V. Bridgwater, Biomass fast pyrolysis, *Thermal Science* 2004; 8:21–49.
- [3] A. Oasmaa, D. Meier, Norms and standards for fast pyrolysis liquids, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005; 73:323–334.
- [4] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils, *VTT Technology* 2013; 87: 79.
- [5] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenerg.* 1998; 14:103–113.
- [6] D. Meier, B. van de Beld, A. V. Bridgwater, D.C. Elliott, A. Oasmaa, F. Preto, State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013; 20:619–641.
- [7] R.C. Myerly, M.D. Nicholson, R. Katzen, J.M. Taylor, The forest refinery, *CHEMTECH* 1981; 11:186–192.
- [8] C. Briens, J. Piskorz, F. Berruti, Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production – A Review, *International J. Chem. Reactor Eng.* 2008; 6:R2.
- [9] K. Raffelt, E. Henrich, A. Koegel, R. Stahl, J. Steinhardt, F. Weirich, The BTL2 Process of Biomass Utilization Entrained-Flow Gasification of Pyrolyzed Biomass Slurries, *Appl. Biochemistry and Biotechnology* 2006; 129:153–164.

Purificación y acondicionamiento del gas de gasificación de biomasa.

Purification and conditioning of biomass gasification gas.

E. Ruiz¹, J.M. Sánchez¹

¹ Departamento de Energía, CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid (Spain).

*Corresponding author: esperanza.ruiz@ciemat.es

Resumen:

En el proceso de gasificación de biomasa se obtiene un gas susceptible de utilización en calderas, motores, turbina de gas y turbina de vapor (ciclo combinado), pilas de combustible y síntesis química. No obstante, es necesaria una etapa previa de depuración y acondicionamiento del mismo con objeto de eliminar contaminantes a niveles suficientemente bajos para cumplir con la normativa medioambiental y la tolerancia de los sistemas de conversión del gas, ajustar la relación CO/H₂ y mejorar la calidad del gas previo a su aprovechamiento energético o a su conversión en combustibles limpios (H₂ y combustibles sintéticos, etc.) y contribuir a la reducción progresiva de emisiones responsables de la acidificación (NH₃) y del efecto invernadero (CO₂, CH₄). La presente contribución pretende ofrecer una visión general y divulgativa sobre las diferentes tecnologías de depuración y acondicionamiento del gas de gasificación de biomasa disponibles actualmente, con indicación de su grado de desarrollo.

Abstract:

The biomass gasification process produces a gas

susceptible of use in boilers, engines, gas turbine and steam turbine (combined cycle), fuel cells and chemical synthesis. Nevertheless it is necessary a previous gas purification and conditioning step with the objective of eliminating contaminants at levels sufficiently low to comply with environmental regulations and with the tolerance of gas conversion systems, adjusting the CO/H₂ ratio and improving the quality of the gas prior to its energy use or its conversion into clean fuels (H₂ and synthetic fuels, etc.) and contributing to the progressive reduction of emissions responsible for acidification (NH₃) and the greenhouse effect (CO₂, CH₄). This work aims to provide general and informative insight on the different biomass gasification gas cleaning and conditioning technologies available today, with an indication of their level of development.

1. Utilización del gas de gasificación de biomasa

Tanto el tipo de proceso de gasificación, como los requerimientos a cumplir para las distintas aplicaciones finales condicionarán el sistema de limpieza y acondicionamiento del gas a utilizar [1-4].

Cuando la biomasa u otro combustible se

Tabla 1. Contaminantes del gas de gasificación y efectos asociados [1].

Table 1. Contaminants of the gasification gas and associated effects [1].

Contaminante	Ejemplo	Problemas
Partículas	Cenizas, char	Erosión
Haluros	Cl, Br, F	Corrosión, envenenamiento
Metales alcalinos	Na, K	Catalizadores
Otros metales traza Mg	Hg, etc.	Legislación
Compuestos N	NH ₃ , HCN	Emisiones
Compuestos S	H ₂ S	Emisión, corrosión, envenenamiento 0.13
Alquitranes	Ligeros, pesados 15.24	Taponamiento, atascos, desactivación

Tabla 2. Requerimientos del "syngas" en función de los distintos posibles usos [1].

Table 2. "Syngas" requirements as a function of possible uses [1].

	Combustible sintético	Metanol	Hidrógeno	Gas combustible		
	Gasolina, diésel FT			Caldera	Turbina	Motor
H ₂ /CO	0.6	2	↑	Indiferente	Indiferente	Indiferente
CO ₂	↓	↓	↓	No crítico	No crítico	No crítico
Hidrocarburos	↓	↓	↓	↑	↑	↑
Contaminante	< 1ppm S, ↓ partículas	< 1ppm S, ↓ partículas	< 1ppm S, ↓ partículas		↓ partículas y metales	↓ partículas alquitranes y metales
Poder calorífico	Indiferente	indiferente	indiferente	↑	↑	↑
Presión, bar	20-30	50 (liquido) 140 (vapor)	20	↓	↑	↓
Temperatura, °C	200-400	100-200	100-200	250	500-600	↓

somete a gasificación se obtiene un gas formado mayoritariamente por CO , H_2 , CH_4 , H_2O , N_2 y CO_2 . La composición del gas dependerá del tipo de reactor (lecho móvil en co-corriente o contracorriente, lecho fluidizado burbujeante o circulante, lecho arrastrado), de las condiciones de operación (presión y temperatura) y de la naturaleza del agente gasificante (aire, oxígeno, vapor, hidrógeno o alguna de sus mezclas) [1, 2, 5], pudiéndose encontrar los siguientes usos potenciales: generación de calor en una caldera o en un motor, generación de calor y electricidad en una turbina de gas y en una turbina de vapor (ciclo combinado), generación eléctrica en una pila de combustible y síntesis química de metanol, gas natural sintético, hidrógeno, combustibles sintéticos vía Fischer Tropsch, etc. [1].

Durante la gasificación se forman a su vez otras impurezas no deseadas [1, 3, 4]. En la tabla 1 se han resumido los principales contaminantes y los problemas potenciales asociados a los mismos. Generalmente, la composición del gas ("syngas") a la salida del gasificador no es la más adecuada para su uso final. En la tabla 2 se recogen las características deseadas del "syngas" para diferentes aplicaciones [1, 3-5].

2. Depuración y acondicionamiento del gas de gasificación.

De acuerdo a lo anterior, previo a la utilización del "syngas" será necesaria la depuración y acondicionamiento del mismo con objeto de: eliminar contaminantes a niveles suficientemente bajos para cumplir con la normativa medioambiental y la tolerancia de los sistemas de conversión del gas, ajustar la relación CO/H_2 y mejorar la calidad del gas previo a su aprovechamiento energético o a su conversión en combustibles limpios (H_2 , síntesis química) y contribuir a la reducción progresiva de emisiones responsables de la acidificación (NH_3) y del efecto invernadero (CO_2 , CH_4) [3, 6-8].

La limpieza de los gases se ha realizado tradicionalmente por vía húmeda, lo que implica el enfriamiento de los gases a temperatura ambiente o inferior, con lo que la generación de vapor en turbina de gas es menos eficiente. Además, conlleva unos costes tremendamente elevados y la generación de un gran volumen de efluentes a tratar por métodos costosos [3]. Pese a ello se emplea en la mayoría de las plantas de gasificación existentes, en especial para aplicaciones del gas a baja temperatura, al considerarse una tecnología madura, con eficacia contrastada y de fácil diseño y aplicación a cada sistema particular [3]. Sin embargo, la limpieza de los gases en caliente ($T > 300^\circ\text{C}$) permite una mayor integración con los sistemas catalíticos de ajuste de la composición del gas posteriores, un mejor balance energético y una mejor economía del proceso, al tiempo que se eliminan los problemas derivados de la gestión de efluentes [3].

3. Limpieza de gases a baja temperatura.

Habitualmente el gas que sale del gasificador sufre una etapa de separación de partículas groseras en un ciclón. A continuación tienen lugar una serie de etapas que constituyen la limpieza a baja temperatura y que incluye un lavado con agua y la eliminación de los gases ácidos [3]. Durante la etapa de lavado

con agua las partículas, los alquitranes, NH_3 , HCN y haluros son eliminados de la corriente gaseosa [3-6]. Se eliminan también elementos traza a $100\text{-}200^\circ\text{C}$ por condensación [6]. Así mismo, se han desarrollado métodos alternativos de eliminación de alquitranes en torres de lavado con disolventes orgánicos en combinación con filtro de pre-capa [9] o precipitador húmedo [10], previo a utilización del gas en calderas y motores. Finalmente es necesaria una etapa de purificación del gas para eliminación de gases ácidos (H_2S y/o CO_2) por absorción, previo a su uso en turbinas de gas o pilas de combustible [3, 4]. Con vistas a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, todo el CO se convierte previamente a CO_2 por vía catalítica (reacción de gas de agua: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), aunque la penalización energética es severa [6]. La absorción se lleva a cabo en columnas de relleno, torres de pulverización o tanques agitados en contracorriente utilizando disoluciones acuosas alcalinas de componentes orgánicos e inorgánicos. El absorbente es regenerado en una columna contigua, recuperándose el contaminante en su forma inicial. La absorción puede ser física (Procesos Rectisol, Purisol y Selexol), o química (aminas orgánicas, carbonatos de sodio y potasio y disoluciones acuosas de amoníaco) [2, 6]. La adsorción, la separación criogénica y la tecnología de membranas también pueden emplearse como alternativas a la absorción en la separación de gases ácidos a bajas temperaturas [6].

4. Limpieza de gases a alta temperatura.

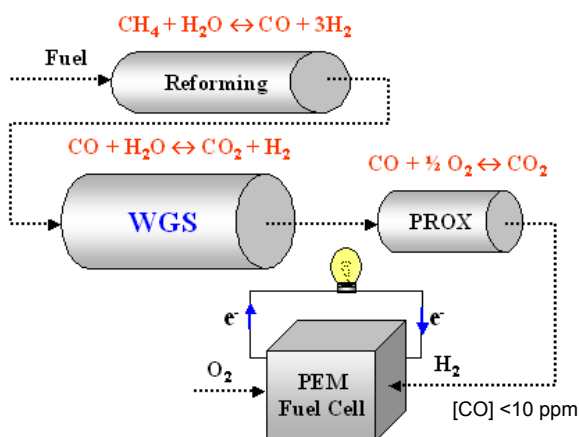
En la primera etapa de eliminación de partículas, la tendencia es a aumentar la temperatura de operación y a reducir la concentración y tamaño de partícula (por debajo de 10 ppm en peso y de 2 micras) mediante el desarrollo de diferentes sistemas de filtración: candelas cerámicas, filtros cerámicos de flujo cruzado, precipitadores electrostáticos de alta temperatura y presión, filtros de lechos granulares y filtros de tejido/fibra [2, 3, 5-7]. La eliminación de compuestos de azufre (H_2S y COS) se lleva a cabo por adsorción. El sólido adsorbente puede inyectarse en el propio gasificador a $800\text{-}1000^\circ\text{C}$, pero no puede ser reutilizado, lo que le obliga a ser abundante y barato (caliza, dolomita, etc.), generándose una gran cantidad de residuos cuyo manejo implica un elevado consumo energético. En la práctica, la eficacia de retención de azufre no supera el 50% dependiendo de la temperatura y velocidad de calcinación [5]. Debido a estas limitaciones se han desarrollado adsorbentes (mayoritariamente óxidos de hierro y zinc) y sistemas de desulfuración en lechos externos al gasificador. El óxido metálico debe reaccionar selectivamente ($\text{MO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$) con los compuestos de azufre en atmósfera reductora y en las condiciones habituales de salida de un gasificador ($P=10\text{-}30$ bar, $T=500\text{-}750^\circ\text{C}$), pudiendo ser de un sólo uso (baratos) o regenerables (caros) [2, 3, 6-8]. Los adsorbentes regenerables deben recuperar su forma original al reaccionar selectivamente con oxígeno o vapor ($\text{MS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2$), siendo necesario controlar la temperatura de regeneración (exotérmica) para evitar la sinterización del adsorbente [3, 6-8]. La naturaleza cíclica del proceso adsorción-regeneración obliga a una configuración de dos reactores operando en continuo. Inicialmente se emplearon lechos fijos, actualmente se tiende hacia

los lechos fluidizados debido a su mejor contacto gas-sólido, aunque con mayor atrición [6-8]. Entre las tecnologías para la eliminación de NH_3 y HCN se encuentra la descomposición catalítica (sobre Ni, Fe,...) a unos 800°C [3, 5, 6-8]. También se está investigando la eliminación simultánea de NH_3 y H_2S mediante adsorbentes duales de níquel y titanato de zinc [7, 8]. En cuanto a los haluros, la tendencia actual es a emplear adsorbentes de metales alcalinos o alcalinotérreos [3, 6-8]. En relación a los álcalis, se eliminan con adsorbentes multifuncionales (aluminosilicatos impregnados con calcio) [3, 6-8]. El empleo combinado de filtros cerámicos y adsorbentes o catalizadores (a $400\text{-}600^\circ\text{C}$) permite la eliminación conjunta de partículas, alcalis y haluros [5]. También se utilizan tecnologías de eliminación en caliente de metales pesados no condensados (incluyendo Pb, Hg, Cd, V), principalmente por adsorción [3, 6, 8]. En el caso concreto del Hg se están desarrollando carbones activos selectivos [3] con etapas previas de oxidación forzada del Hg^0 (no se retiene) por vía química o electroquímica. Por último, la eliminación de los alquitrans a alta temperatura se basa en su separación física (en sistemas de eliminación de partículas) [3] o en su conversión química (craqueo, reformado, oxidación, etc.) por vía térmica y/o catalítica [2, 4, 5, 7, 11-15]. El craqueo térmico consiste en la transformación del alquitrán en gases ligeros mediante calentamiento a una temperatura determinada ($500\text{-}1200^\circ\text{C}$) durante un cierto tiempo (0.5-15 s) [4, 13]. La eficacia se puede mejorar aumentando el tiempo de residencia (lechos fluidizados) o la temperatura (por contacto directo u oxidación parcial), con el consiguiente incremento del gasto energético y pérdida de poder calorífico, respectivamente [4]. A los problemas económicos y de materiales hay que añadir aquellos asociados con la potencial formación de carbonilla [5, 14]. Otra posible vía se basa en el craqueo térmico mediante plasma, que, aun siendo sistemas muy novedosos y efectivos, presentan un elevado coste económico y energético [4, 13, 14]. En cuanto a la vía catalítica,

el catalizador debe ser [13, 14]: efectivo, capaz de reformar metano (en su caso a gas de síntesis), resistente a la desactivación por sinterización y carbonilla, fácilmente regenerable y tener un coste moderado. El agente catalítico se puede alimentar al propio reactor (gasificación o pirólisis catalítica) [4, 11, 12] o a un reactor secundario para tratar el gas bruto de gasificación [5]. Se distinguen seis grupos de catalizadores: de base Ni, de base metálica (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Co, Fe, Mo y La), metales alcalinos (K_2CO_3 , NaCl, LiCl, KCl, etc.), básicos (MgO, CaO, dolomita, olivino, etc.), ácidos (zeolitas y aluminosilicatos) y carbones activados (o incluso char de gasificación) [4, 5, 13-16].

5. Ajuste de la composición del gas y síntesis química.

Además de eliminar las impurezas del gas de gasificación, es necesario someterlo a un conjunto de etapas de ajuste de su composición en función del uso final al que se destine (Figura 1) [16-19]. La primera etapa es el reformado con vapor de agua o seco (con CO_2) o una combinación de ambos o la oxidación parcial de CH_4 u otros hidrocarburos ligeros para reducir su contenido en el gas por debajo del 0.5-1% e incrementar el de H_2 [4, 18, 19]. Se utilizan catalizadores, principalmente de base Ni, a temperaturas inferiores a 1000°C [18]. Le sigue una etapa de "water gas shift" para ajuste de la relación $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ previo a la síntesis química o separación de H_2 [19]. Industrialmente se realiza en dos reactores catalíticos adiabáticos en serie, con enfriamiento intermedio, operando entre $320\text{-}360^\circ\text{C}$ y $190\text{-}250^\circ\text{C}$, respectivamente. A alta temperatura se distingue entre catalizadores dulces (óxidos mixtos de Fe/Cr o sustituidos parcialmente por Ag, Ba, Pb ó Hg/Cu, Ca, Ce, Zr, La, Th,..., Pt, Rh, Ru, Au, y Pd sobre óxidos reducibles), para los que es necesario retirar previamente el azufre y ácidos (Co-Mo, Co-MnO y CoCr_2O_4) que operan con azufre pero a un coste mayor. La conversión de CO es normalmente superior al 90%, desactivándose principalmente



Captura CO_2 :

- ✓ Absorción
- ✓ Adsorción
- ✓ Membranas
- ✓ Criogénicos



Etapas de reformado de metano

reformado vapor: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$ $T=800\text{-}900^\circ\text{C}$, $P=25$ bar

Reformado seco: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{CO}$ $T=800\text{-}900^\circ\text{C}$, $P=25$ bar

Oxidación parcial: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$, $T=700\text{-}1100^\circ\text{C}$

Etapas WGS ajuste relación $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $T=350\text{-}500^\circ\text{C}$

Oxidación preferencial de CO

$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $T=80\text{-}100^\circ\text{C}$

Etapas de separación de H_2

Figura 1. Etapas de ajuste de composición del gas de gasificación.
Figure 1. Adjustment steps of gasification gas composition.

Tabla 3. Membranas de separación de gases [20].

Table 3. Gas separation membranes [20].

	Cerámicas microporosas	Metálicas	Carbón porosas	Cerámicas densas
Temperatura	200-600 °C	300-600 °C	500-900 °C	600-900 °C
Materiales	Sílice, alumina, zirconia, zeolitas	Aleaciones Pd (precomercial)	Carbón	Conductoras protones SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ}
Estabilidad	H ₂ O	Fragilización Transición fases	Oxidación Fragilización	CO ₂
Envenenamiento		H ₂ S, HCl, CO	Vapores orgánicos	H ₂ S

por sinterización térmica [19]. Los catalizadores de baja temperatura se basan principalmente en Cu-ZnO-Al₂O₃/Cr₂O₃. Se siguen estudiando métodos de preparación, naturaleza de precursores y mecanismos de reacción, para mejora de la actividad catalítica a baja temperatura, efecto del tiempo de residencia y relación vapor a gas y tolerancia a azufre y cloro, así como el desarrollo de catalizadores alternativos (espinelas de Cu y Mn, Au o Au/Ru sobre óxidos reducibles, etc.), de nuevas configuraciones de reactor (monolitos) y la intensificación de procesos (reactores de membrana, de adsorción mejorada o combinación ambos) [17, 19]. Cuando el H₂ va a ser utilizado en pilas de combustible poliméricas (PEM) es necesaria además una etapa posterior de oxidación preferencial de CO para evitar el deterioro de la membrana [18]. La producción de H₂ a partir de la corriente de salida de la etapa "shift" se lleva a cabo por separación de éste, o por separación de CO₂ y posterior purificación de la corriente rica en H₂ [17, 18]. Comercialmente el CO₂ se separa por absorción (química o física), seguida de purificación por adsorción en ciclos de presión (PSA), adsorbiéndose los componentes indeseados (CO, CO₂) a alta presión, y liberándose posteriormente, regenerando el adsorbente, por despresurización [17, 18]. En fase de investigación y desarrollo se encuentra la

tecnología de membranas para obtención de H₂ de alta pureza [20]. En la tabla 3 se resumen los tipos de membranas de separación y sus características [20]. Dentro del concepto de integración de sistemas están los reactores catalíticos de membrana y/o de adsorción mejorada (Figura 2), que permiten separar simultánea y selectivamente el H₂, el CO₂ o ambos del medio de reacción y desplazar el equilibrio hacia los productos [17, 18]. Finalmente, la síntesis química comprende un conjunto de procesos que permiten la conversión en combustibles (diesel y gasolina vía Fischer-Tropsch, metano, metanol, etanol, dimetiléter, etc.) del CO e H₂ contenidos en el gas de síntesis [1-5]. La relación H₂/CO deseable, las condiciones de operación y los catalizadores utilizados dependen del producto final [2].

6. Bibliografía

- [1] Ciferno JP, Marano JJ, US Department of Energy NETL. Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production, 2002.
- [2] Held J, Swedish Gas Centre. Gasification - Status and technology (Rapport SGC 240 • 1102-7371 • ISRN SGC-R-240-SE) Ed.: Swedish Gas Centre, 2012.
- [3] Woolcock P, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. Biomass and Bioenergy 2013; 52:54-84.

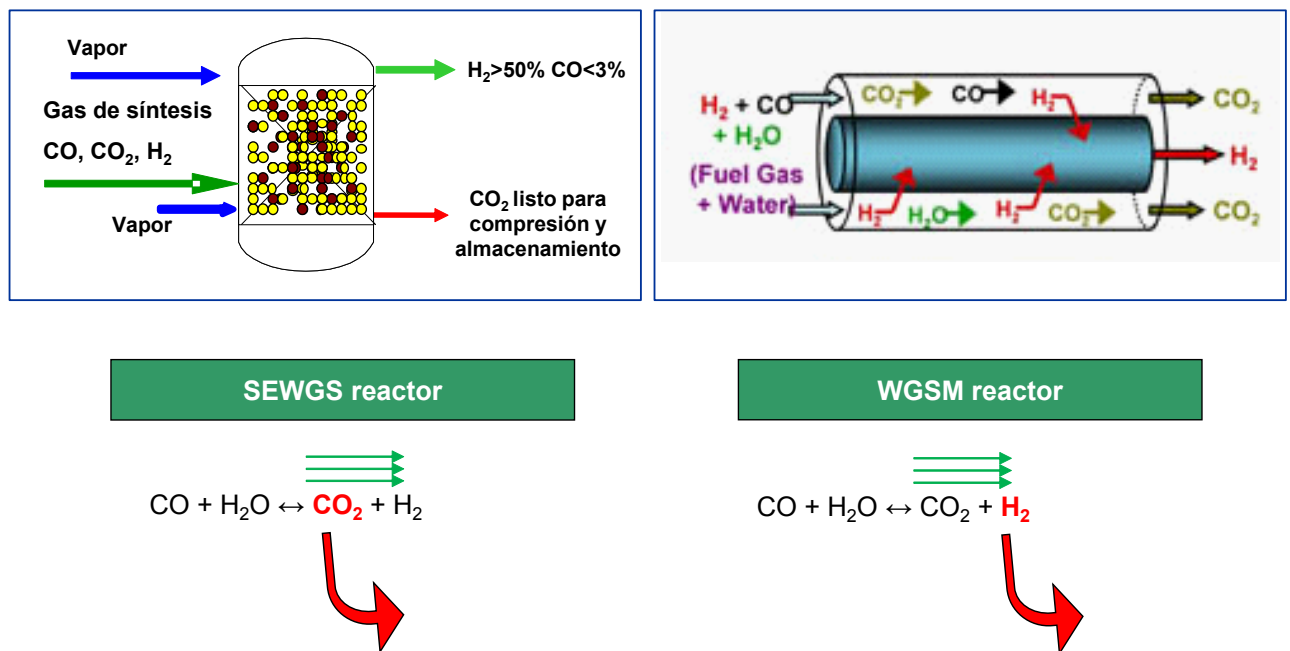


Figura 2. WGS en reactor catalítico de membrana (WGSMR) y reactor mejorado por adsorción (SEWGSR).
Figure 2. WGS in a catalytic membrane reactor (WGSMR) and sorption enhanced reactor (SEWGSR).

- [4] Basu P. Chapter 9-Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass. In: Prabir Basu Eds. Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory. Elsevier, Inc. 2010 p. 301-323.
- [5] Kumar A, Jones DD, Hanna MA. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies* 2009; 2:556–581.
- [6] Thambimuthu KV, IEA Coal Research. Clean Coal Centre. Gas Cleaning for advanced coal-based power generation. (IEACR/53) Ed.: International Energy Agency Coal Research, 1993.
- [7] Mitchell SC, IEA Coal Research. Clean Coal Centre. Hot gas cleanup of sulphur, nitrogen minor and trace elements. (CCC/12) Ed.: International Energy Agency Coal Research, 1998.
- [8] Williams BC, McMullan JT, University of Ulster. Hot Gas chemical clean-up: current commercial and technological status. (ETSU-COAL-R-139) Ed.: Harwell Laboratory, Coal R & D Programme, 1998.
- [9] Hofbauer H, Rauch R, Bosch K, Koch R, Aichernig C. Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story. Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste. Strasbourg, Octubre 2002.
- [10] Zwart RWR, Van der Drift A, Bos A, Visser HJM, Cieplik MK, Könemann HWJ. Oil-based gas washing-Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2009; 28(3):324–335.
- [11] Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 2003; 24:125–140.
- [12] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* 2001; 73:155–173.
- [13] Samsudin A, Zainal ZA. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15(5):2355–2377.
- [14] Han J, Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008; 12(2):397–416.
- [15] Shen Y, Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013; 21:371–392.
- [16] Richardson Y, Blin J, Julbe A. A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012; 38:765–781.
- [17] DOE/NETL. Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program: Technology Update, May 2013 Appendix B: Carbon Dioxide Capture Technology Sheets. National Energy Technology Laboratory. U.S. Department of Energy. <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/carbon%20capture/handbook/CO2-Capture-Tech-Update-2013-Appendix-B.pdf>
- [18] Harrison DP. Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. *Industrial & engineering chemistry research* 2008; 47(17): 6486–6501.
- [19] Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 2009; 51(3):325–440.
- [20] Gallucci S, Fernandez E, Corengia P, Van Sint Annaland M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 2013; 92:40–66.

Activation process of spherical and fibrous carbon precursors for Gas phase adsorption of volatile organic compounds

A. José Romero Anaya Presented in 2013

Presented in 2013, Departamento de Química Inorgánica (Facultad de Ciencias, Instituto Universitario de Materiales de Alicante). Universidad de Alicante, España.

Supervisors: A. Linares-Solano and MA Lillo-Ródenas (Universidad de Alicante, España).

Objetives and novelty

Activated carbons (ACs) are amongst the most promising materials in environmental applications. Hence, new applications are emerging constantly, which imply that the world consumption of these materials is steadily increasing. Among the different methods employed in the preparation of new carbon materials, the interest on the hydrothermal treatment for the preparation of spherical materials can be remarked due to the advantages that the spherical carbons have in comparison with granular activated carbons or powdered activated carbons. The lignocellulosic and carbohydrate materials are interesting precursors for the preparation of spherical carbons by hydrothermal treatment due to their low cost and for environmental concerns.

Additionally, although several authors have reported that hydrothermal treatment is a method to get a wide range of spherical carbon materials with controlled and functionalized structures (or nanostructures) from cheap and abundant precursors, few studies have analyzed the porosity development of the spherical carbons once the spheres have been prepared, and in each paper only one activation method is studied.

In this sense, this PhD Thesis has focused on the study of the preparation of spherical carbons and spherical activated carbons (SAC) by hydrothermal treatment of two natural bio-fibre precursors (banana pseudostem and coconut fibre matting) using three carbohydrates with different structure, a monosaccharide (glucose), a disaccharide (saccharose) and a polysaccharide (cellulose). Afterwards, the activation of these materials by several techniques, keeping the spherical morphology, has been deeply investigated.

Regarding the hydrothermal preparation of spherical carbons, the effect of different variables (treatment time, treatment temperature, type of precursor and concentration of carbohydrate) on the spherical carbons formation and their properties have been analyzed.

For the development of the adsorption capacity of these spherical carbons, different activation methods have been analyzed (chemical activation with H_3PO_4 , NaOH or KOH or physical activation with CO_2). The effect of some variables such as the precursor, the activation method, the activating agent/precursor ratio (in chemical activation) or the activation time (in physical activation) on the textural properties of the prepared spherical activated carbons, has been deeply studied. Also, for comparison purposes a commercial spherical carbon (GE) and a commercial spherical activated carbon (BAC) have been selected as precursors to prepare spherical activated carbons through physical activation with CO_2 and/or steam.

All the prepared samples have been characterized

by SEM, thermogravimetry, N_2 adsorption at

-196 °C and CO_2 adsorption at 0 °C. The pore size distributions were obtained applying the non-local density functional theory (NLDFT) to the N_2 adsorption data at -196 °C. The characterization of the surface oxygen chemistry of all the samples has been performed by temperature-programmed desorption (TPD).

The prepared materials have been employed in the adsorption of volatile organic compounds (VOCs): a non-polar volatile organic compound (toluene) at low concentration, a polar volatile organic compound (ethanol) at low relative pressures (lower than 0.01) and relative pressure near unity, and in gasoline vapors in conditions similar to those in vehicle tanks.

Results

Spherical activated carbons have been prepared from spherical carbons that had been previously obtained by hydrothermal treatment of glucose and saccharose and, also, from a commercial spherical carbon (GE) and a commercial spherical activated carbon (BAC). H_3PO_4 , KOH, NaOH, CO_2 and steam activation have successfully developed the textural properties in these materials, maintaining the spherical morphology and reaching surface areas higher than 3100 m^2/g , micropore volumes up to 1.21 cm^3/g , narrow micropore volumes up to 0.76 cm^3/g or mesopore volumes up to 0.57 cm^3/g . Besides their textural properties, the prepared SACs must be remarked in terms of variability of their surface oxygen chemistry content, strongly dependent on the preparation method selected, which makes these materials very interesting for the adsorption of polar or non-polar VOCs adsorption at different concentration ranges.

The SACs prepared have high microporosity and low surface oxygen groups content, which make them interesting for their application for non-polar VOCs adsorption at low concentrations. In this sense, SACs with high adsorption capacity have been prepared, leading to gravimetric adsorption capacities as high as 70 g toluene/100 g, higher than those achieved with the commercial WVA1100 AC. Also, considering the high gravimetric adsorption capacities and the high bed densities for these materials, especially in the case of the SACs prepared from commercial precursor, the volumetric adsorption capacities achieved are quite high, up to 236 g of toluene/L AC, for the SACs obtained from GE, much higher than that obtained with the commercial WVA1100 AC (see Fig. 1). Thus, besides the textural properties, high bed densities are required for getting high volumetric adsorption capacities.

The adsorption results at low ethanol relative pressures on five spherical activated carbons (from BAC), which have similar textural properties but

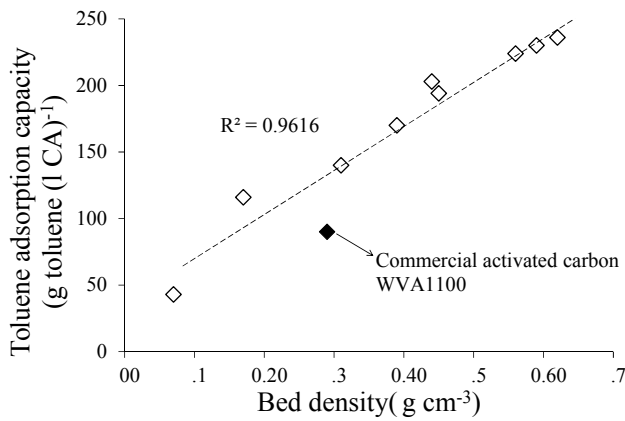


Fig. 1. Gravimetric toluene adsorption capacity vs bed density.

different surface oxygen chemistry, show that surface chemistry has an important influence on the ethanol adsorption capacity. This influence is not due to the total oxygen content of the samples, but especially to the kind/nature of these oxygen functional groups. Thus, the presence of carboxyl and anhydride groups, generated by HNO_3 oxidation, favours ethanol adsorption at low concentration, whereas the presence of phenols and carbonyls, generated by air oxidation, is negative. On the contrary, the analysis performed at high ethanol concentration shows that the adsorption capacities depend only on the porosity, and not on the surface chemistry of the ACs, which is confirmed by the 14 samples selected and studied. In particular, the total micropore volume governs ethanol adsorption in these conditions, as it can be seen in Fig. 2.

The activated carbons prepared from lignocellulosic precursors through H_3PO_4 activation have developed high apparent surface areas, up to $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, high micropore volumes (above $1.00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and high mesopore volumes ($1.41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Most of the activated carbons obtained in this study perform very well for adsorbing gasoline vapours, being their performance linearly related to their micro+mesoporosity development. Some of the samples prepared are comparable, or even better, to a commercial activated carbon currently used in gasoline automobiles for evaporative emissions control. To confirm the importance of the mesopores, the sample microporosity has been minimised filling it with n-nonane. Fig. 3 confirms the dependence of the gasoline vapours adsorption with the mesopore volume of the samples (after microporosity has been filled). Additionally, our comparative study shows that the ACs prepared perform very well, even better than WVA1100, a well known commercial activated carbon used to control automobile hydrocarbons emissions.

Conclusions

In this PhD Thesis many activated carbons and spherical activated carbons have been prepared with a wide range of surface areas, micropore volumes and mesopore volumes, and they have been applied to the adsorption of polar and non-polar volatile organic compound at low and high relative pressures.

At low relative pressures it has been confirmed that spherical activated carbons with low oxygen

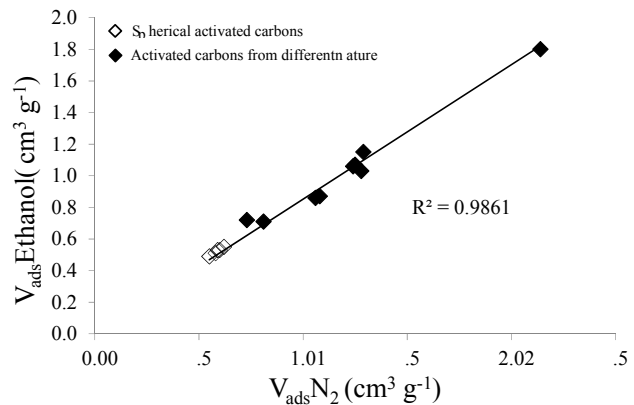


Fig. 2. Volumes of N_2 vs ethanol adsorbed (as liquids) at $P/P_0 = 0.95$

groups contents and high narrow micropore volumes lead to high toluene adsorption capacity.

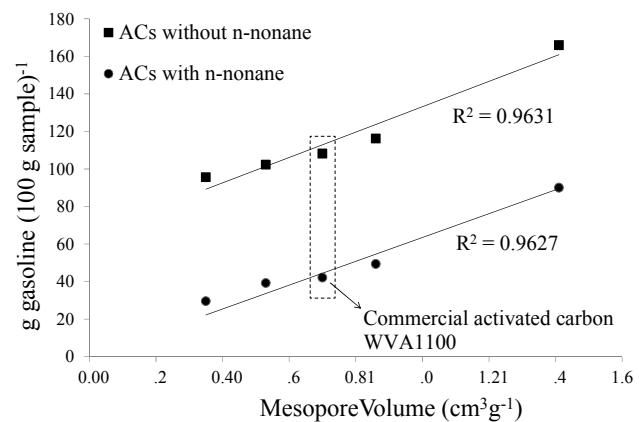


Fig. 3. Evaporative gasoline test. Relationship between gasoline uptake and mesopore volume

Besides the high micropore volumes in the spherical activated carbons, the high bed densities of these materials have allowed to achieve high volumetric adsorption capacities.

The adsorption of ethanol at low relative pressures is favored by oxygen groups, especially by the presence of carboxyl and anhydride groups generated by HNO_3 oxidation, whereas at relative pressures near unity porosity controls ethanol adsorption capacity.

Finally, gasoline vapor adsorption has been proved to be controlled by the mesoporosity of the activated carbons. The ACs prepared in this Thesis present higher gasoline adsorption capacity than a commercial activated carbon especially designed and used for this application.

Related Publications

[1] Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano. Spherical activated carbons for low concentration toluene adsorption. Carbon 2010; 48:2625-2633.

[2] Romero-Anaya AJ, Molina A, Garcia P, Ruiz-Colorado AA, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. Biomass and Bioenergy 2011; 35:1196-1204.

[3] Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. Hydrothermal and conventional H_3PO_4 activation of two natural bio-fibers. Carbon 2012;

[4] Linares-Solano A, Lillo-Ródenas MA, Marco-Lozar JP, Kunowsky M, Romero-Anaya AJ. Utility of Sodium and Potassium Hydroxides for Preparing Superior Quality Activated Carbons. In: Abejundio Calixto Carillo and Delia Analiz Griego Editors. Hydroxides: Synthesis, Types and Applications. NOVA Editors. 2012 3rd Quarter.

[5] Linares-Solano A, Lillo-Ródenas MA, Marco-Lozar JP, Kunowsky M, Romero-Anaya AJ. NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications. *International Journal of Energy, Environment and Economics*. 2012;20(4);59-91.

[6] Ouzzine M, Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts. *Carbon* 2014;67:104-18.

[7] Romero-Anaya AJ, Ouzzine M, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. *Carbon* 2014;68:296-307.

[8] Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Activation of a spherical carbon for toluene adsorption at low concentration. *Carbon* 2014. *Accepted article*. DOI:10.1016/j.carbon.2014.05.066.

Full Thesis can be downloaded from:

<http://hdl.handle.net/10045/30715>

Optimization of nanostructured materials for hydrocarbon abatement during the cold-start period of gasoline vehicles

B. Puértolas Lacambra (2014)

Departamento de Energía y Mediambiente (Grupo de Investigaciones Medioambientales). Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain.

Supervisors: T. García Martínez (Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC) and M. V. Navarro López (Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC).

Objectives and novelty

Air pollution poses a major environmental concern worldwide. In metropolitan areas, motor vehicle exhaust contributes a major source of contaminants. More restrictive legislations regarding automotive emissions resulting in a remarkable decrease in the amount of pollutants associated to new vehicles. With current three-way catalysts (TWC), a recognized challenge in preventing these emissions is the lack of treatment capacity of hydrocarbons (HC) and CO under cold-start conditions. Fresh catalysts start to operate at ca. 170 °C, but aged catalysts light-off at ca. 200-225 °C. These catalysts need between 60 to 120 seconds to reach these temperatures and during this time, about 50 to 80% of unburned HCs and around 80% CO are emitted. To curb the HC emissions, the incorporation of an inorganic nanoporous material to act as a HC trap prior to the TWC, is one of the most promising solutions. Zeolites are often considered as HC trap materials due to their stability under a variety of conditions. Different zeolites and zeotypes, with varying pore dimensionality and pore network connectivity, have been studied as adsorbents for HC emission control during the cold-start period. However, none of the reported materials have demonstrated the necessary characteristics of a HC trap under very demanding operational conditions. In this sense, a priority goal is to find an adsorbent that fulfills this requirement.

Regarding CO emissions during the cold-start phase, there are only a few studies in the literature that aim to control this hazardous pollutant. The absence of effective catalysts for CO oxidation at low temperatures and resistant to sintering up to temperatures as high as 800 °C represents a true challenge and will offer new opportunities if the activity during the cold-start and stability at normal operation are assured. An inherent problem for nanoparticulate catalysts is their well-documented lack of stability under highly demanding operational conditions. Supported and unsupported metal nanoparticles show rapid particle growth, especially at elevated reaction temperatures. For many industrially important catalytic applications, such as automobile exhaust control, reaction temperatures typically exceed 600 °C, and thermal stability of the catalysts becomes a crucial issue.

In this regard, a feasible solution for the complete elimination of these pollutants is presented by the development of the adequate technologies. Considering the expected increasing restrictions on the future legal frame, the development of realistic technologies for the abatement of these pollutants seems essential to reduce the impact of current gasoline engines.

Results

A Cu-ZSM-5 zeolite was used as HC trap. In this

solid, the partial substitution of protons in ion exchange positions by copper cations made ZSM-5 an ideal material as HC trap under simulated cold-start conditions at a space velocity of 10K h⁻¹. The presence of copper species was also demonstrated to play an important role in the behavior of the trap by means of the catalytic combustion of hydrocarbons. The oxidation of the model hydrocarbons (propene and toluene) once they were desorbed was probed to contribute to the improvement of their removal efficiency.

An experimental factorial design subsequently revealed that the concentration of the copper precursor used in the synthesis was the factor that influenced the most the efficiency of the hydrocarbon trap during the overall CST. Thus, HC removal efficiency increased when increased the precursor concentration. High concentrations of copper nitrate precursor led to a heterogeneous distribution of copper oxide nanoparticles ranged from 2-20 nm whereas the use of copper acetate precursor guided to an improved homogeneous dispersion of copper oxide nanoparticles of 2.5 ± 0.5 nm. Thus, high copper loadings together with an improved homogeneous dispersion of copper oxide nanoparticles appeared to be the most desirable features to design a highly efficient hydrocarbon trap.

To meet these requirements, a hierarchical zeolite was designed. The results obtained pointed out that a copper-loaded hierarchical zeolite had an ideal behavior as hydrocarbon trap at higher space velocities (60K h⁻¹). A larger external surface, arising from the introduction of intracrystalline mesopores, coupled with the preserved intrinsic crystallinity and acidic properties of the conventional H-ZSM-5, led to an enhanced accessibility of copper sites located in ion exchange positions and to an increased dispersion of copper oxide species. These structural features translated into a stable bifunctional catalyst that was able to perform as an ideal trap under very demanding operational conditions.

Regarding the development of a CO oxidation catalyst, the material employed consisted of gold supported on a Ti-Si-O mesoporous material. This mesoporous Ti-Si-O material was prepared by a wet impregnation of titanium using an ethanolic solution of titanium (IV) oxyacetylacetonate on a nanoparticulated bimodal mesoporous silica denoted as UVM-7. The resulting material showed gold nanoparticles with a narrow size distribution around 3.0 nm, homogeneously dispersed over the Ti-Si-O support. The gold nanoparticles maintained their diameter at ca. 3.0 nm at calcination temperatures up to 800 °C. The observed exceptional thermal stability of gold nanoparticles on metal oxide modified UVM-7 was illustrated by several high-temperature catalytic applications, such as CO oxidation during

the cold-start period of an engine, its capacity as three-way catalyst and its application in the methane catalytic combustion. The results for the simultaneous reduction of HC and CO by the copper-loaded hierarchical zeolite and the CO oxidation catalyst are presented in Figure 1.

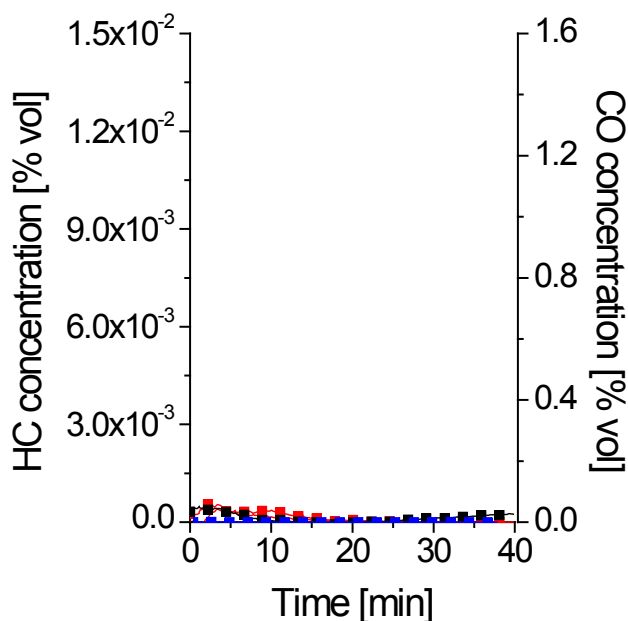


Figure 1. Experimental performance of CO oxidation catalyst and HC catalytic trap in the simultaneous reduction of HC and CO emissions of a model gas exhaust. Red lines represent propene, black lines represent toluene and blue lines represent CO. Conditions: 0.01% v/v propene, 0.0077% v/v toluene, 1.6% v/v CO, 1% v/v oxygen, 10% v/v water and Ar balance, temperature increase up to 600 °C at 50 °C·min⁻¹. GHSV = 200K and 30K h⁻¹ for the CO oxidation catalyst and the HC trap, respectively.

Conclusions

A feasible proposal for the complete abatement of HC and CO has been developed. The use of the HC trap together with the CO oxidation catalysts exhibited 100% HC and CO removal after three consecutive cycles at high demanding operational conditions. Hydrocarbon abatement has been addressed by the optimization of the design of a copper-loaded hierarchical ZSM-5 zeolite whereas the handling of the CO emissions during the cold phase of an engine was dealt with the development of a highly active and stable CO oxidation catalyst.

Related publications

[1] Navarro MV, Puértolas B, García T, Murillo R, Mastral AM, Varela-Gandía FJ, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Bueno-López A, Experimental and simulated propene isotherms on porous solids, *Appl. Surf. Sci.*, 2010; 256, 5292-5297.

[2] Puértolas B, López MR, Navarro MV, López JM, Murillo R, García T, Mastral AM, Modelling of the breakthrough curves obtained from the adsorption of propene in inorganic microporous solids, *Adsorpt. Sci. Technol.*, DOI: 10.1260/0263-6174.28.8-9.761.

[3] Puértolas B, Navarro MV, López JM, Murillo R, Mastral AM, García T, Recent solutions for the abatement of hydrocarbon emissions during the cold start of light vehicles, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2011; 4, 36-52.

[4] Puértolas B, Navarro MV, López JM, Murillo R, Mastral AM, García T, Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite, *Sep. Purif. Technol.* 2012; 86, 127-136.

[5] Puértolas B, Navlani-García M, López JM, García T,

Murillo R, Mastral AM, Navarro MV, Lozano-Castelló D, Bueno-López A, Cazorla-Amorós D, Molecular simulation design of a multisite solid for the abatement of cold start emissions, *Chem. Comm.*, 2012; 48, 6571-6573.

[6] Puértolas B, López JM, Navarro MV, García T, Murillo R, Mastral AM, Varela-Gandía FJ, Lozano-Castelló D, Bueno-López A, Cazorla-Amorós D, Abatement of hydrocarbons by acid ZSM-5 and BETA zeolites under cold-start conditions, *Adsorption*, 2013; 19, 357-365.

[7] Navlani-García M, Puértolas B, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Navarro MV, García T, CuH-ZSM-5 as hydrocarbon trap under cold start conditions, *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47, 5851-5857.

[8] Navlani-García M, Varela-Gandía FJ, Bueno-López A, Cazorla-Amorós D, Puértolas B, López JM, García T, Lozano-Castelló D, BETA zeolite thin films supported on honeycomb monoliths with tunable properties as hydrocarbon traps under cold-start conditions, *ChemSusChem*. 2013; 6, 1467-1477.

[9] Puértolas B, García Andújar L, García T, Navarro MV, Mitchell S, Pérez-Ramírez J, Bifunctional Cu/H-ZSM-5 zeolite with hierarchical porosity for hydrocarbon abatement under cold-start conditions, *Appl. Catal., B*. 2014; 144-145 (2014) 161-170.

Pd nanoparticles for their application in catalysis and H₂ detection systems

I. Miguel García

Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante, 03690, Alicante, Spain. Presented in 2013.

Supervisors: Á. Berenguer Murcia (Instituto Universitario de Materiales, Alicante) and D. Cazorla-Amorós (Departamento de Química Inorgánica, Alicante).

Objectives and novelty

Nowadays the use of H₂ is one of the most promising alternatives to replace fossil fuels in the energy industry. However, due to its properties, safety issues concerning H₂ generation, transport, storage and use must always be considered.

Regarding H₂ usage as a fuel, the most important method for obtaining H₂ is hydrocarbon reforming. However, the H₂ streams that are produced by this methodology contain pollutants that must be removed prior to its application in devices such as fuel cells. Fuel cells are electrochemical devices where energy is obtained from the reaction between O₂ and H₂, being water the only generated by-product. For these applications, the H₂ streams used need to be free of CO since this is a compound that poisons the electrocatalysts of the cells. For this reason, the design of active and selective catalysts is mandatory to carry out this process, which is called Preferential Oxidation of CO (PrOx CO).

Also, related to the use of H₂ in different fields, it is necessary to develop safety systems adapted to these new technologies. In this sense, H₂ is a colorless and odorless gas, highly flammable and explosive above certain concentrations (4% in air). Therefore, the development and application of H₂ sensors is mandatory when working with this gas.

The objectives of this work are the synthesis, characterization and application of novel materials for their application as catalysts for the PrOx CO reaction and also as active sensors for H₂ detection systems. The materials prepared are based on Pd nanoparticles and some Pd-based bimetallic alloys and CNTs have been used as support for the heterogeneous catalysts and also for the preparation of the gas sensors.

Results and conclusions

Regarding the Preferential Oxidation of CO reaction, different catalysts have been prepared using Pd as the active phase and materials with different properties as supports (mainly Al₂O₃, SiO₂ and CNTs). For these materials, the influence of several experimental parameters (related to the synthesis of the metal nanoparticles) over the catalytic performance has been evaluated. These parameters include the synthesis temperature, the metal precursor concentration in solution, the amount of capping agent and also the aging time of the colloid.

The experimental conditions of the synthesis of the metal nanoparticles have a great influence on the size of the nanoparticles in the final colloidal suspension. Also, the deposition of the nanoparticles on the supports brings forth a slight increase in the metal particle size in all cases. The particle size, in turn, greatly affects the performance of the nanoparticles

when tested as catalysts in the PrOx reaction, with the best results obtained for catalysts with 2.5-3.5 nm Pd particle size. The colloidal-based catalysts display a much better performance in this application than the equivalent Pd catalyst prepared by direct impregnation with the metal precursor. This difference has been attributed to the presence of a capping agent (PVP) on the surface of the metal nanoparticles in the colloid. It has been found that this capping agent interacts with the metal surface, affecting its electronic density and therefore modifying the catalytic performance, mainly increasing the selectivity with respect to that of the standard (i.e. impregnated) catalyst. Also, this electronic interaction has been found to be time-dependent and progressively disappears as the nanoparticles are kept in the colloid before their deposition on the supports. For this reason, the aging time of the nanoparticles in the colloid is a parameter that negatively affects the performance of the catalysts when applied in this particular reaction. The heterogeneous catalysts prepared from recently synthesized Pd colloids perform very efficiently for the PrOx CO reaction, with complete CO removal from the gas stream without deactivation during several hours and also in the presence of CO₂ and H₂O.

Together with powder catalysts, the active phase has been also incorporated within the confined dimensions of silica capillaries, in order to prepare capillary microreactors for the same application. The use of microreactors has the advantage of the reduced dimensions of the systems (which makes them suitable for on-board applications and small devices) and also the inherent higher safety and better performance of the devices, as compared to conventional powder catalysts. In these microreactors, the active phase has been deposited as a thin layer on the inner walls of the channels, and also as a highly porous monolithic structure within the capillary. In both cases, a continuous deposit of the active phase has been obtained throughout the length of the capillary (that varies from 20 cm to 2 m), with a homogeneous distribution of the metal phase on the supports in both configurations. Concerning the catalytic behaviour, a very important influence of the capillary length has been observed, as expected, since the modification of the residence time of the gases in the reactor affects both the activity and selectivity of the active phase. As a general trend, an increase in the residence time reflects in an increase in the CO conversion but is, in all cases, associated to a decrease in selectivity. Also, the microreactors where the active phase has been deposited as a filling present a much better performance than those where the catalysts was deposited as a coating on the channels. This is due to the gas-solid interaction being favored in the case where the porous filling structure is used. From the comparison of the catalytic activity of the microreactors with the

same active phases tested as powder catalysts, the results indicate that the catalysts behave more efficiently when incorporated in the channels of the microreactors. This is due to the fact that mass and heat transfer processes are favored in the reduced dimensions of the microchannels. As a conclusion of these types of materials, the microreactors where the catalyst is incorporated as thin coating are not very appropriate for the PrOx CO application. However, when the catalyst is incorporated as a filling within the structure, the gas-solid interact is much better and the microreactors perform successfully for this application. The catalysts in this configuration display selectivity values close to 50% under the experimental conditions used and these results, together with their high flexibility, stability and easy handling make them very good candidates for small-scale H₂ purification applications. In addition, these microreactors have shown an outstanding performance when tested for CO removal in H₂-free gas streams, opening a new field of application for these materials.

In this work, different materials have been prepared for the development of H₂ detection systems. These systems are based on metal nanoparticles (with different metal compositions) deposited on Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWNTs) and the devices developed have proven to perform very successfully for the intended application.

The preparation of the sensors, based on drop-casting of the different materials directly from a previously prepared suspension, is a very simple and reproducible methodology for the synthesis of this kind of materials. The composition of the MWNTs suspension has a very important influence over the performance of the sensors, with the best results obtained for the sensors prepared from a MWNTs suspension in H₂O and with the addition of some surfactants. Also, both the metal loading and nanoparticles composition have a great influence on the performance of the devices. The best results have been obtained for the samples with higher metal loading and when pure Pd nanoparticles were used. The incorporation of Ni in the metallic structure did not improve in any case the performance of the sensors. The devices prepared are active for the detection of H₂ in the concentration interval from 0.2 - 5% vol. H₂ and with low response and recovery times (20 s and 140 s, respectively). Finally, for these samples, the presence of O₂ has been found to be mandatory for the reversible behaviour of the sensors. Also, it has been established that the H₂ detection mechanism is related to the nanoparticles increasing in size when they are exposed to the analyte gas and a modification of the resistance of the system when this process takes place. Evidences of other processes occurring at the same time on the metal surfaces, such as H₂O formation, have been also observed.

Related Publications

- [1] I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós. *Applied Catalysis B* 98 (2010) 161-170.
- [2] I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, T. García, D. Cazorla-Amorós. *Catalysis Today* 187 (2012) 2-9.
- [3] J. García-Aguilar, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós. *Carbon*, 66 (2014) 599-611.

Full Thesis can be downloaded from
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/36384>

Process modelling of ca-looping systems integrated in energy conversions systems

I. Martínez

Ph.D. Thesis presented in March 2014 and developed in the Environmental Research Group (Department of Energy and Environment) at 'Instituto de Carboquímica (ICB)' belonging to the Spanish Research Council (CSIC), Zaragoza, Spain.

Supervised by: Dr. Ramon Murillo (ICB, Zaragoza, Spain), Dra. Gemma Grasa (ICB, Zaragoza, Spain) and Prof. Carlos Abanades (Instituto Nacional del Carbón (INCAR), Oviedo, Spain).

Objectives and novelty

According to the recently published IPCC report, human contribution to detected changes in climate components is clear. CO₂ is the greenhouse gas that makes the largest contribution from human activities, mainly associated to fossil fuel combustion in power plants, refineries or large industrial facilities. Among the technological options proposed to reduce anthropogenic CO₂ emissions, Carbon Capture and Storage (CCS) is the only technology available to mitigate CO₂ emissions from large scale processes using fossil fuels. The implementation of a CO₂ capture system carries a reduction of the process efficiency led by an increased fuel requirements. Consequently, minimising energy requirements associated to CO₂ capture together with improving energy efficiency of conversion processes represent high priorities for future technology development.

Ca-looping processes involve the separation of CO₂ using the reversible carbonation reaction of CaO and CO₂ and the calcination of the CaCO₃ formed to regenerate the sorbent. This CO₂ capture concept represent a potential alternative to the commercially available capture processes since most of the energy introduced for sorbent regeneration is recovered from the process at sufficient high temperature as to power a new steam cycle, generating additional power and drastically reducing the efficiency penalty and the CO₂ capture cost. To evaluate this potential, the main objective of this work has been to analyse different energy conversion systems (where the end product is electricity, heat and/or hydrogen) including a Ca-looping process for CO₂ capture, and to find out those operating conditions that optimise plant performance from an efficiency and CO₂ emissions standpoints. Results from this work will contribute to the scaling up of this Ca-looping technology in post-combustion applications to coal-fired power plants and to the development of new pre-combustion CO₂ capture schemes focused on hydrogen or electricity production with reduced CO₂ emissions.

Results

The integration of a Ca-looping system into an existing coal-based power plant (Fig. 1) represents one of the most promising process configurations for this CO₂ capture technology, experiencing the fastest developing pace, because it relies on the use of commercially proven combustion technology in circulating fluidized beds and it is easy to be coupled into an existing power plant by exclusively feeding the flue gas into the carbonator. CO₂ capture efficiencies ranging from 70 to 90 % of the flue gas coming from the existing plant are feasible under different design and operation strategies. Low sorbent make-up flows are preferable from an efficiency penalty reduction point of view, since the high solid circulation rate in these

cases maximise steam production in the carbonator. Efficiency penalties as low as 7.5 percentage points are obtained under these low make-up flow conditions (corresponding to solid purge ~ 2 % of the solid flow circulating from the calciner).

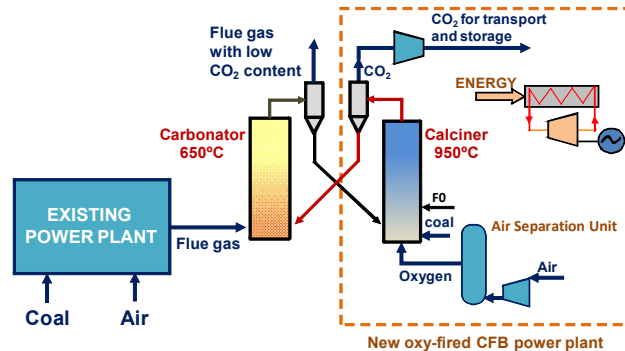


Fig. 1. Scheme of an existing power plant including a Ca-looping system for CO₂ capture

Despite the effective energy recovery associated to Ca-looping process configurations, there is a great potential for efficiency improvement in Ca-looping systems by reducing heat demand in the calciner or by looking for less-energy demanding alternatives to oxy-combustion in the calciner. In the first case, reducing operation temperature in the calciner implies a significant reduction of the energy needed for heating the solids flowing from the carbonator up to the calciner temperature, which is the main contribution to the heat demand in the calciner. Calciner temperature reductions of around 30-50°C (with regard to the generally accepted value of 950°C) are possible while getting calciner efficiencies as high as 95 %, which implies marked reduction in capital costs associated to calciner and air separation unit sizes. As for avoiding coal oxy-combustion in the calciner, an alternative Ca-looping process configuration where the energy required in the calciner is supplied by a solid heat carrier (mainly CaO) circulating from the combustor operating at high temperature (1030°C), allows for a reduction of 2-2.5 percentage points in the aforementioned efficiency penalty.

The integration of a Ca-looping system as a pre-combustion CO₂ capture route in natural gas reforming processes for hydrogen and/or electricity production (Sorption Enhanced Reforming (SER) process) implies the addition of a Ca-based sorbent to the commercial reforming catalyst so that reforming, water gas shift and carbonation reactions occur in one reaction step (Fig.2). Noticeable high hydrogen yields are feasible in this SER process (2.78 moles of H₂ output/moles of equivalent CH₄) since the coupling of the carbonation reaction helps in overcoming the thermodynamic limitations of the widely used Steam Methane Reforming (SMR) technology for hydrogen production, where 2.29 moles of H₂ output/moles of equivalent CH₄ are produced. Moreover, energy

consumption is around 20 % less than the energy needed in the SMR based plant featuring CO₂ capture with amines, despite the fact that energy consumption in the calciner is supplied by natural gas combustion using an O₂ pure gas stream coming from an air separation unit.

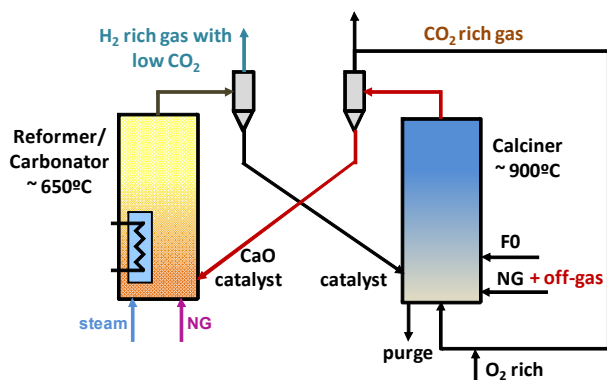


Fig. 2. Conceptual scheme of a H₂ production plant based on SER concept

Alternatively, SER process can be modified to incorporate a copper-based material that supplies the energy for CaCO₃ calcination via the reduction of CuO with a fuel gas. This process is performed in a series of fixed bed reactors where pressure and temperature are modified to favour the process stages of H₂ production, Cu oxidation and CaCO₃ calcination/CuO reduction. When focused on hydrogen production, this novel process allows for hydrogen yields as high as 2.63 moles of H₂ output/ moles of equivalent CH₄, higher than the SMR based process but slightly below that obtained for the previous SER configuration operating at atmospheric pressure. When focused on electricity production, integrated with a combined cycle (CC) using the H₂ gas obtained as fuel in the gas turbine, an efficiency penalty of around 8 percentage points with respect to a reference CC-based power plant without CO₂ capture is possible with emissions as low as 40 g_{CO2}/ kWh produced. Compared to other pre-combustion CO₂ capture routes applied to CC-based power plants, the potential of this novel concept in this electricity production configuration is demonstrated.

Conclusions

Ca-looping systems integrated in either post-combustion or pre-combustion routes allow for an efficient recovery of the energy introduced in the regeneration of the Ca-based sorbent as high-temperature energy streams. The **efficiency penalty resulting from the use of the Ca-looping process for CO₂ capture is noticeably lower than the efficiency penalty associated to commercially available CO₂ separation technologies when focused on electricity or hydrogen production from coal or natural gas.** Therefore, the potential of the Ca-looping process as a CO₂ capture technology both for power or hydrogen production processes is confirmed.

Related publications

[1] Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Integration of a Ca looping system for CO₂ capture in existing power plants. *AIChE J.* 2011, 57 (9), 2599-2607

[2] Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Rodríguez, N., Abanades, J.C. Conceptual design of a three fluidised bed beds combustion system capturing CO₂ with CaO. *Int J Greenh Gas Control.* 2011, 5, 498-504.

[3] Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO₂ capture. *Energy Fuels.* 2012, 26, 1432-1440.

[4] Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. Modelling the continuous calcination of CaCO₃ in a Ca-looping system. *Chem Eng J.* 2013, 215-216, 174-181.

[5] Martínez, I., Romano, M.C., Chiesa, P., Grasa, G., Murillo, R. Hydrogen production through Sorption Enhanced Steam Reforming of Natural Gas: Thermodynamic plant assessment. *Int J Hydrogen Energy.* 2013, 38 (35): 15180-15199

[6] Martínez, I., Romano, M.C., Fernández, J.R., Chiesa, P., Murillo, R., Abanades, J.C. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO₂ capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Appl Energ.* 2014, 114, 192-208.

[7] Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Integrated combined cycle from natural gas with CO₂ capture using a Ca-Cu chemical loop. *AIChE J.* 2013, 59 (8): 2780-2794.

[8] García-Lario, A.L., Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Reduction kinetics of a high load Cu-based pellet suitable for Ca/Cu chemical loops. *Ind Eng Chem Res.* 2013, 52 (4): 1481-1490.

Full text can be found in <http://bibliotecas.csic.es>

RESEÑA. Congreso GRAPHENE 2014



Ignacio Martín Gullón. Universidad de Alicante.

Entre los días 6 y 9 de mayo pasados tuvo lugar en Toulouse la conferencia GRAPHENE 2014, cuarta edición consecutiva de la conferencia europea GRAPHENE 20XX que organiza *Phantoms Foundation*, fundación con sede en Madrid que centra sus actividades en la diseminación de Nanociencia y Nanotecnología. En 2011 se celebró la primera edición en el BEC de Barakaldo, en el marco de un evento de mucha mayor dimensión denominado *Imaginenano*, que contó como conferenciante plenario a Kostya Novoselov. En 2012, se celebró GRAPHENE 2012 en Bruselas. En 2013, volvió a celebrarse en el marco de *Imaginenano* en el BEC, evento que volverá a repetirse en la primavera de 2015. Y este año se celebró como GRAPHENE 2014 en Centre de Congres Pierre Baudis, en el centro de Toulouse, ciudad con mucho sabor ibérico donde hay un ambiente en la calle excelente.

La conferencia tuvo más de 800 congresistas, en el cual dos días y medio consistieron en sesión única y 1 día y medio contaron con workshops en sesiones paralelas. Cabe decir que *Phantoms Foundation*, que dirige el Dr. Antonio Correia, presenta siempre una agenda de conferenciantes de auténtico lujo, con conferenciantes de Plenarias, Keynotes e Invitadas que suponen el 60% de la sesión única, y el resto charlas orales muy convenientemente escogidas. Es por tanto un congreso para escuchar a gurús y a divos de talla mundial, donde intervienen seniors prácticamente en exclusiva. Este año, donde *Phantoms* tuvo en el comité científico a J.C. Charlier y “nuestro” Stephan Roche, fueron conferenciantes Rodney Ruoff (desde su nuevo puesto en Ulsan, Corea), el Nobel Albert Fert (el maestro de la spintrónica), Andrea Ferrari (el maestro del Raman),

Manish Chhowalla, Johnny Coleman, Mauricio Terrones, a los que se añadieron por parte de empresas a Seungmin Cho de Samsung y Tapani Rihanen de Nokia. Los resultados presentados fueron, a mi juicio, muy relevantes en la presente edición. Puede considerarse que el proceso Roll to Roll (R2R) para grafeno CVD está ya desarrollado, y Samsung además ha comunicado que para pantallas táctiles han rebajado los requisitos de resistividad a 250 ohm/sq desde 10 ohm/sq y ya tienen prototipos de *Galaxies* con grafeno. También se han desarrollado nuevos métodos de transferencia. En grafeno top-down, se han comunicado progresos muy importantes en la síntesis con dispersadores de alto corte (sustituyendo a los ultrasonidos), así como un proceso de óxido de grafeno sin defectos. Y por supuesto, se tiene mucho control en el dopaje tanto en grafeno como en otros *2D monolayered materials*.

Está claro que se ha avanzado mucho científicamente tanto en síntesis, producción, y nuevas propiedades, que le siguen dando potencialidad al grafeno. La industria está lista ya para producirlo en masa. Sin embargo, el grafeno sigue sin despuntar a nivel industrial, al no aparecer aplicaciones tractoras donde, el mercado, demande este material frente a las opciones actuales. Confiemos que la acción GRAPHENE FLAGSHIP de la Comisión Europea (1000 millones de Euros entre 2014-2024) pueda dinamizar el desarrollo de aplicaciones industriales concretas para el grafeno. Al margen de la gran participación de científicos de instituciones españolas en GRAPHENE 2014 también participaron representantes de los productores de grafeno españoles.

Socios protectores del Grupo Español del carbón