

## CONTROL DEL CRAQUEO AL VAPOR PARA MEJORAR EL LHV DE LOS PELLETS NEGROS

La presente invención se refiere al campo de la valorización de la biomasa lignocelulósica, en particular para la producción de combustibles del tipo "pellets negros" con un alto poder calorífico.

### Área técnica

La transformación de la biomasa lignocelulósica (madera, residuos agrícolas, coproductos de la agricultura y la agroindustria) en un compuesto energéticamente denso, transportable y fácilmente almacenable que permitiría desarrollar y consolidar un sector energético industrial estacionario (biocombustible utilizado en un punto fijo, el hogar, en comparación con los biocombustibles) y reducir el impacto medioambiental (emisiones de CO<sub>2</sub> fósiles con una biomasa libre de fertilizantes y productos fitosanitarios).

Los pellets negros son cilindros resistentes a la degradación por la humedad, de 1 a 3 cm de longitud, con buena resistencia mecánica, lo que permite un almacenamiento y una manipulación similares a los del carbón. Su combustión genera pocas cenizas, con un poder calorífico inferior (LHV) cercano a los 18 a 20 julios / gramo de materia seca.

Los pellets negros se producen a partir de biomasa lignocelulósica que se somete a un tratamiento térmico, seguido de una despresurización repentina, para obtener un material impermeable para la producción de pellets o briquetas. En realidad, la materia prima se explota con vapor, lo que libera partículas más finas, permitiendo que el material tenga una fuerte cohesión durante la fase de agregación o moldeado.

El craqueo al vapor se diferencia del pretratamiento hidrotérmico, también conocido como fraccionamiento acuoso, solvólisis, hidrotermólisis o tratamiento hidrotérmico, en que este último consiste en utilizar agua a alta temperatura y alta presión para promover la desintegración y separación de la matriz lignocelulósica. Esta técnica no es adecuada para la producción de pellets negros, ya que los productos obtenidos son en su mayoría líquidos.

El pretratamiento hidrotérmico, también conocido como fraccionamiento acuoso, solvólisis, hidrotermólisis o tratamiento hidrotérmico, es un proceso de pretratamiento líquido con agua caliente que utiliza agua a alta temperatura y presión para promover la desintegración y separación de la matriz lignocelulósica.

El craqueo por vapor no puede equipararse a ninguno de los métodos de pretratamiento hidrotérmico, ya que emplea la penetración de vapor seguida

de una descompresión explosiva. La invención descrita en la solicitud de patente referenciada utiliza el sistema de craqueo al vapor en la realización de este proceso sin referirse a un sistema de pretratamiento hidrotérmico.

### Estado de la técnica

En el estado de la técnica, la patente europea EP2373767B1 describe un proceso para la producción por lotes de pellets negros a partir de un material que contiene lignina.

Este proceso comprende las etapas de:

- (a) hacer pasar el material que contiene lignina con un contenido de humedad relativa del 0 al 20 % en peso por un reactor
- (b) calentar el material que contiene lignina hasta 180 - 235 °C inyectando vapor en el reactor
- (c) mantener el material en el reactor a la temperatura alcanzada durante 1 a 12 minutos para ablandar el material y liberar la lignina
- (d) reducir la presión en el reactor en al menos una etapa; y
- (e) formar el material procesado en pellets o briquetas.

El material que contiene lignina es un material lignocelulósico, un material que comprende madera, bambú, bagazo, paja o hierba, en forma de virutas de 25 mm de longitud. La última reducción de la presión del reactor se realiza de forma repentina mediante una explosión de vapor para que el material se desfibre.

Alternativamente, la patente estadounidense US2016/251611A1 describe un proceso para cultivar un organismo microbiano que comprende una etapa de tratamiento térmico de craqueo al vapor de una biomasa lignocelulósica inicial. El tratamiento térmico de craqueo al vapor comprende las siguientes etapas:

- (a) La biomasa inicial se somete a un pretratamiento hidrotérmico sometiendo el material celulósico a al menos una operación de remojo,
- (b) El material celulósico se transporta entonces a través de al menos un reactor a presión. A continuación, el material celulósico se calienta a una temperatura de entre 170 y 230 °C.

También se conocen en el estado de la técnica las patentes estadounidenses US2016/153010A1 y US2012/O 06320A1 que describen procesos de

conversión de biomasa lignocelulósica en etanol y otros productos basados en un pretratamiento hidrotérmico constante seguido de hidrólisis enzimática, fermentación y recuperación de etanol. Los procesos describen una etapa de craqueo al vapor que comprende:

(a) poner en contacto la materia prima de biomasa lignocelulósica impregnada de ácido con H<sub>2</sub>O a una temperatura de entre 140 y 230 °C y una presión de entre 75 psig y aproximadamente 250 psig durante un período de 1 a aproximadamente 15 minutos en una zona de contacto para producir una materia prima tratada con vapor;

(b) someter la materia prima tratada con vapor a una zona de despresurización para producir una fracción volatilizada de la materia prima tratada con vapor durante un período de 2 a 30 minutos aproximadamente;

(c) finalmente liberar al menos una parte de la fracción volatilizada de la zona de despresurización para permitir el control de la temperatura y la presión en la zona de despresurización.

#### Desventajas de la técnica anterior

Las soluciones de la técnica anterior para producir pellets negros son prometedoras. Sin embargo, tienen limitaciones, en particular la cantidad de energía suministrada por volumen de pellet que, aunque es superior a la biomasa en forma de astillas o pellet blanco, sigue siendo entre un 30 y un 40 % inferior al carbón para el mismo volumen o peso.

Además, las soluciones de la técnica anterior proponen procesos por lotes con tratamiento secuencial de los volúmenes de biomasa, lo que limita los efectos inmediatos del control de las condiciones de craqueo al vapor.

Por último, las soluciones de la técnica anterior ofrecen diferentes aplicaciones para los procesos descritos, como un proceso de cultivo de un organismo microbiano o procesos de conversión de biomasa en etanol. No tienen ninguna aplicación para la producción de combustibles del tipo "pellets negros".

#### Solución aportada por la invención

Para remediar estas desventajas, la presente invención se refiere, en su sentido más general, a un procedimiento para la preparación en continuo de un material pulverulento que tiene un poder calorífico superior al poder calorífico de la biomasa inicial, que comprende una etapa de craqueo al vapor, caracterizado porque la biomasa inicial está constituida por elementos de clase de granulometría entre P16 y P100, que tienen un contenido de

humedad inferior al 27 %, y que se somete directamente a un tratamiento de craqueo al vapor. En una realización particular, la biomasa inicial está constituida por elementos de clase de granulometría entre P25 y P100.

Así, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación en continuo de un material pulverulento que tiene un poder calorífico superior al poder calorífico de la biomasa inicial, que comprende una etapa de craqueo al vapor, caracterizado porque la biomasa inicial está constituida por elementos de clase de granulometría entre P16 y P100, que tienen un contenido de humedad inferior al 27 %, y que se somete directamente a un tratamiento de craqueo al vapor.

En una realización, el factor de gravedad de la etapa de craqueo al vapor es superior a 3.7 e inferior a 4.2.

En otra realización, el factor de gravedad de la etapa de craqueo al vapor se controla en función del contenido de carbono en una muestra de biomasa craqueada al vapor.

En otra realización, el factor de gravedad de la etapa de craqueo al vapor se controla en función del contenido de carbono en el gas de salida.

Preferentemente, el factor de gravedad de la etapa de craqueo al vapor se controla en función del contenido de carbono de una muestra de biomasa craqueada al vapor.

En un modo de implementación particular, la gravedad de la etapa de craqueo al vapor se controla mediante la señal generada por un sensor de pH.

En una realización, el pH se ajusta añadiendo cal, dióxido de carbono o formas disociadas de dióxido de carbono.

La invención también se refiere a la aplicación del proceso para preparar un material en pulverulento según la invención para la preparación de combustibles granulados

#### Descripción detallada de un ejemplo no limitativo de la invención

La presente invención se entenderá mejor leyendo la siguiente descripción detallada de un ejemplo no limitativo de la invención, donde la figura única representa una vista esquemática de una planta de producción continua según la invención.

### Descripción de un ejemplo de instalación

La figura 1 es un ejemplo de una planta de craqueo al vapor 10, en particular para la fabricación de un material combustible según la invención a partir de biomasa picada para tener un tamaño de partícula entre P16 y P100. En una realización preferida, la biomasa tendrá un tamaño de partícula entre P20 y P100, o incluso entre P25 y P100.

La figura 2 es una tabla que muestra las características de las diferentes clases de granulometría según la naturaleza de los elementos que componen el material.

La planta de craqueo al vapor se alimenta con biomasa compuesta por elementos con una clase de tamaño de partícula entre P16 y P100, con un contenido de humedad inferior al 27 %.

La granulometría se define por el tamaño de las partículas de la fracción principal (P) y el tamaño de las partículas que definen la fracción gruesa (G). Se considera que las partículas menores de un milímetro pertenecen a la fracción fina. La fracción principal P debe representar al menos el 80 % en masa del combustible.

En función del tamaño y del porcentaje de los componentes de la fracción principal (P), de la fracción gruesa (G) y de la fracción fina, la granulometría de los componentes de la biomasa se define según clases de referencia. El Comité Europeo de Normalización (CEN/TS 14961) las predefine en la Especificación Técnica (CEN/TS), que sirve de documento normativo en los ámbitos en los que el estado actual de la técnica aún no es lo suficientemente estable para una norma europea.

La CEN/TS también especifica que el 80 % (en masa) del combustible debe pasar por un tamiz correspondiente a la clase de tamaño de las partículas y quedar retenido en el tamiz correspondiente a un tamaño de partículas de 3.15 mm. La fracción gruesa G no deberá superar el 1 % en masa. La fracción fina no debe superar el 5 % en masa.

- P16 corresponde a una granulometría  $3.15 \text{ mm} < P < 16 \text{ mm}$ , y  $G > 45 \text{ mm}$
- P25 corresponde a una granulometría con  $3.15 \text{ mm} < P < 25 \text{ mm}$ , y  $G > 63 \text{ mm}$
- P100 corresponde a una granulometría con  $3.15 \text{ mm} < P < 100 \text{ mm}$ , y  $G > 200 \text{ mm}$

La granulometría de una muestra de plaquetas se puede determinar utilizando un sistema de tamiz oscilante, un tamiz giratorio o un sistema de medición de imágenes.

La biomasa se tritura con herramientas afiladas (cuchillas trituradoras) y se somete directamente a un proceso de craqueo por vapor sin humedecerla ni someterla a ningún otro tratamiento.

El Factor de Gravedad del tratamiento se define mediante la fórmula:  
$$FS = \text{LogIO}(\text{tiempo}(\text{min}) * \exp((T^{\circ}\text{C} - 100)/14.75))$$

Cuanto más alta es la temperatura y más largo el tiempo de tratamiento, más aumenta la gravedad y más transformación se observa en el producto.

El Poder Calorífico Inferior en seco aumentó en promedio 0.7 julios por gramo, con una variación de 0.25 a 2 julios por gramo en función de la gravedad del tratamiento térmico, a partir de 17 a 19 julios por gramo seco de madera inicial, es decir, entre un 2 y un 12 % de ganancia de LHV, alrededor de un 4 % de media.

Dependiendo de la gravedad del tratamiento térmico, las pérdidas de material oscilaron entre unos pocos % y un 24 %.

Cuanto mayor sea la gravedad, mayor será la pérdida y mayor la ganancia de Poder Calorífico Inferior. Durante el craqueo al vapor, se ataca principalmente a las hemicelulosas. Las principales sustancias volátiles solubles generadas son el furfural, el ácido acético y el ácido fórmico. Estas sustancias volátiles solubles se encuentran en el vapor que sale ("se evapora"). Dependiendo del tipo de gasolina probado, la naturaleza de los condensados varió. Así, para el roble, el furfural es más importante (hasta el 60 % de los COV) mientras que, para el pino, el ácido acético es la mayoría (hasta el 50 % de los COV).

#### Descripción de la instalación

La instalación (10) comprende un molino de martillos (11) que se alimenta de biomasa a través de un tornillo sin fin (12). Un separador elimina el material de gran tamaño antes de que las virutas entren en el molino (11). En el molino húmedo (11), la biomasa se muele hasta una granulometría de entre P25 y P100.

El silo (13) se llena con una pala cargadora que recoge la biomasa de las pilas formadas en las zonas de almacenamiento del suelo. La biomasa se descarga de la trituradora (11) en una cinta transportadora (14), equipada con una cinta de pesaje, que la transporta a la tolva de alimentación de un secador de aire caliente (15).

Un sensor de humedad controla continuamente el contenido de humedad de la biomasa. Los fragmentos de biomasa se extraen del silo (16) mediante un tornillo planetario y se depositan en una cinta transportadora que los traslada a un silo de alimentación (17) de un reactor que es capaz de procesar 15 toneladas por hora de biomasa de forma continua.

El reactor (18) es un reactor de presión en el que se inyecta vapor sobrecalentado con una presión de 18 bares y una temperatura de 250 °C desde su parte inferior. Este reactor orientado verticalmente tiene forma cónica para evitar la formación de tapones. El flujo de vapor se extrae del reactor en la parte superior del mismo. A la salida del reactor, el vapor se devuelve a la caldera de CH en la que se produjo.

Obsérvese que en el reactor (18) la temperatura del vapor es de 203 °C y la presión es de 16.7 bar. El silo (17) tiene forma de elipsoide truncado para facilitar el flujo de fragmentos de biomasa.

Además, un rascador giratorio en el silo (17) empuja los fragmentos de biomasa hacia un tornillo de extracción (19). Este tornillo cónico (19), cuya sección transversal se estrecha a medida que el tornillo entra en el reactor (18), toma continuamente una cantidad predeterminada de fragmentos de biomasa del silo (17), los precomprime y los empuja a través de un orificio de paso del tornillo hacia el reactor (18) a presión. Las dimensiones del orificio cónico y del tornillo se han seleccionado en relación con el fin de minimizar la pérdida de presión en el reactor y expulsar el aire contenido en los fragmentos de biomasa.

Cabe señalar que la fuerza de compresión ejercida por el tornillo sobre los fragmentos de biomasa permite, ventajosamente, expulsar parte del agua residual presente en los fragmentos de biomasa.

Al final del tornillo (19), los fragmentos de biomasa compactados forman un bloque compacto que es dispersado en el reactor por el flujo de vapor.

Los fragmentos de biomasa dispersos caen luego por gravedad en el reactor, siendo calentados por el flujo de vapor, y se depositan sobre los fragmentos que se han acumulado antes de ellos en el fondo del reactor, donde se calientan aún más por el flujo de vapor. Cabe señalar que en el reactor (18) el tiempo de retención de los fragmentos de biomasa se controla en función del nivel de fragmentos de biomasa que se han acumulado en el fondo del reactor. En esta realización particular de la invención, se fija en 7 minutos, lo que corresponde a un factor de gravedad de 3.8. En el fondo del reactor (18), un rascador montado para pivotar sobre un eje vertical (no representado en

la figura 1) empuja los fragmentos de biomasa hacia un tornillo sin fin (20) que permite extraer los fragmentos de biomasa del reactor (18).

Este tornillo de descarga (20) empuja los fragmentos de biomasa fuera del reactor hacia una válvula (21) de apertura controlada. La apertura de esta válvula se ajusta continuamente para controlar el flujo de los fragmentos de biomasa que salen del reactor. Bajo la presión del vapor en el reactor y / o el tornillo (20), los fragmentos de biomasa son expulsados continuamente a través de las aperturas de las válvulas (21) a muy alta velocidad hacia una línea de expansión (22) y son transportados por el flujo de vapor que sale del reactor con estos fragmentos de biomasa en la línea de expansión (22) hacia una unidad de separación (23).

Cabe señalar que la presión en la línea de expansión disminuye gradualmente hasta una presión de aproximadamente 1.1 bar en el separador. Esto provoca una descompresión explosiva de los fragmentos de biomasa, debido a una re-vaporización de parte del agua de condensación presente en los fragmentos de biomasa.

Esta súbita expansión del vapor de agua provoca la aparición de fuerzas de cizallamiento en los fragmentos de biomasa, lo que conduce a la ruptura mecánica de la estructura de la biomasa.

En la unidad de separación (23), la mezcla de fragmentos de biomasa y vapor entra tangencialmente en una paleta de rotación rápida. Bajo la fuerza centrífuga generada por esta paleta, los fragmentos de biomasa son arrojados a un conducto de descarga (24), mientras que el vapor es descargado del separador a través de una válvula.

En una realización alternativa de la invención, se puede utilizar un ciclón presurizado para separar los fragmentos de biomasa del vapor residual. Hay que tener en cuenta que el vapor agotado contiene materias volátiles que pueden quemarse ventajosamente en una caldera.

Los fragmentos de biomasa proyectados en un tubo de descarga (24) se descargan en un silo de almacenamiento (25), para ser transformados en pellets de aproximadamente 7 mm de diámetro y 22 mm de longitud media en una prensa de pellets (26).

#### Ajuste de las condiciones de craqueo al vapor

El funcionamiento continuo del craqueador de vapor permite el control en tiempo real de las condiciones de funcionamiento, incluyendo

- El factor de gravedad
- El pH de la biomasa.

Para ello, se pueden medir las características químicas de los efluentes o las características químicas de las muestras solubilizadas de la biomasa craqueada al vapor.

#### Análisis en tiempo real de los efluentes

La medición en tiempo real de las características químicas del efluente permite evaluar las pérdidas de material de la biomasa craqueada al vapor, lo que se traduce en un aumento del contenido de carbono en el efluente. Esta información puede adquirirse en tiempo real mediante una sonda de infrarrojos colocada en la tubería de descarga de efluentes.

La señal proporcionada en tiempo real por la sonda es representativa de las variaciones del contenido de carbono en el efluente. Esta señal es utilizada por un ordenador para modificar los parámetros del craqueador de vapor, en particular la tasa de gravedad, según una función predeterminada por los objetivos buscados: por ejemplo, maximizar el LHV.

La sonda también puede utilizarse para analizar otros compuestos orgánicos, especialmente los oxigenados, y proporcionar información cartográfica sobre los compuestos orgánicos de los efluentes para controlar los parámetros del craqueador de vapor.

#### Análisis en tiempo real de una muestra de biomasa craqueada al vapor

La planta de craqueo al vapor puede incluir también un sistema de muestreo en tiempo real de la biomasa craqueada al vapor, con solubilización de esta muestra para recoger información sobre la composición química mediante una o varias sondas fisicoquímicas, por ejemplo, una medida del pH o una medida de la composición de los compuestos orgánicos.

Esta información es utilizada por un ordenador para optimizar automáticamente los parámetros de la instalación de craqueo de vapor en tiempo real.

#### Aplicación de la granulación

Para la producción de combustibles peletizados con un contenido de humedad inferior al 10 %, debe controlarse el contenido de humedad del producto final antes de la peletización.

Para ello, la biomasa inicial, antes del craqueo al vapor, tiene un bajo contenido de humedad, en particular inferior al 14 % y preferentemente inferior al 10 %.

Alternativamente, la biomasa inicial puede ser craqueada al vapor con un contenido de humedad superior al 14 %, pero inferior al 27 %. En este caso, se realiza una etapa de secado de la biomasa craqueada al vapor después de la planta de craqueo al vapor, antes o después de la granulación.