REVISTA ENERGETICA

AÑO 8
2/84

Marzo - Abril/84
March - April/84

olade

Organización Latinoamericana de Energía

Latin American Energy Organization

PROGRAMA REGIONAL DE GEOTERMIA olade THE REGIONAL GEOTHERMAL PROGRAM olade VULCANOLOGIA APLICADA A LA EXPLORACION GEOTERMICA olade VOLCANOLOGY APPLIED TO GEOTHERMAL EXPLORATION olade MOMOTOMBO: UN VOLCAN AL SERVICIO DEL PAIS olade MOMOTOMBO: A VOLCANO AT THE SERVICE OF THE PEOPLE olade BIOMASA BIOCOMBUSTIBLES BIOENERGIA olade BIOMASS BIOFUELS BIOENERGY olade

Organización Latinoamericana de Energía

BIOMASA
BIOCOMBUSTIBLES
BIOENERGIA

Jorge Cais Coelho
COORDINADOR DE RECURSOS ENERGETICOS
SETEC - MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS
BRASILIA/DF, BRASIL

1. BIOMASA - FUENTES

La biomasa puede ser definida como toda materia orgánica, de origen vegetal o animal. Normalmente, la biomasa puede ser convertida en energía utilizándose procesos sencillos y muchos de ellos, conocidos suficientemente. El contenido energético de la biomasa es relativamente uniforme y de bajo del orden de 3.000 Kcal/kg.

Para el objetivo de este trabajo la biomasa que presenta mayor interés es la de origen vegetal, por lo que cuando se hable de biomasa, se entenderá que es la vegetal.

La biomasa es una forma que la naturaleza utiliza para almacenar la energía solar incidente sobre la tierra. Esta energía almacenada puede ser otra vez transformada en energía útil por varios procesos de conversión, según las conveniencias del uso final.

Los combustibles fósiles: petróleo, carbón, gas natural, que actualmente abastecen energéticamente al mundo, son formas más concentradas de almacenar energía. Estos combustibles fósiles provienen de una transformación de la biomasa que a su vez es producto de la conversión natural de la energía solar en materia orgánica vegetal por medio de la fotosíntesis.

1.1 Fotosíntesis

La fotosíntesis es el proceso por el cual los vegetales usan la energía irradiada por el sol para la síntesis de compuestos químicos, resultando en la vida y crecimiento de las plantas. En otras palabras, es la producción de biomasa a través de la fotosíntesis la que convierte la energía solar en energía química.

Apenas 0.1% de la energía solar recibida por la tierra entra en el proceso fotosintético de producción de materia orgánica. Esta pequeña cantidad de energía anualmente responsable de la producción de aproximadamente 200.000 millones de toneladas de materia orgánica seca en forma de florestas, pastos, cereales, etc., inclusive vegetación acuática.

La reducción fotosintética del dióxido de carbono para formar la biomasa, y el oxígeno molecular, es una de las principales reacciones responsables por la vida:

$$nCO_2 + nH_20 + \text{energía } (cH_20)_n + n0_2$$

Los productos finales de la fotosíntesis son:

— materia orgánica (carbohidrato)
— oxígeno atmosférico

Se puede estimar la productividad media de la biomasa por día en una región tropical, en **230 kg/ha.**

1.2 Fuentes Primarias

Se denomina "fuente primaria" a aquella biomasa cuya utilización principal es la producción de energía y que es residuo de algún proceso industrial o agrícola.

Organización Latinoamericana de Energía

Las fuentes primarias de biomasa con fines energéticos, puede ser clasificadas en:

A. VEGETALES LEÑOSOS

Esta categoría engloba vegetales con características de alta densidad, alta dureza, alta rigidez, aliadas a un alto contenido de lignina. Los vegetales leñosos o las maderas ocurren:

— naturalmente, en florestas nativas;
— artificialmente, en florestas plantadas

Cuando la tala de árboles de florestas nativas no es controlada adecuadamente, la explotación de ella, para leña o para otros fines, provoca una transformación extensiva en desiertos.

El replante de estas áreas taladas debe hacerse con árboles genéticamente superiores, para que pueda aumentar gradualmente la cantidad total de recursos forestales que estarán disponibles en el futuro, sin que se aumente el área plantada. Es seguro que el aumento de los recursos forestales y la administración inteligente de florestas existentes resultarán en una mayor producción de combustibles.

B. VEGETALES NO LEÑOSOS

Se incluyen en esta categoría los vegetales de pequeño porte, normalmente son productores de alimentos pero que también sirven como fuente energética. Casi siempre son plantados y sus cultivos son periódicos. Podríamos señalar como ejemplos: caña de azúcar, sorgo sacarino, remolacha, etc. Estas fuentes presentan la ventaja de un acceso más conveniente para los usuarios de la energía que el de las florestas de la categoría anterior.

Los tipos de plantaciones energéticas a ser cultivadas dependen del tipo de biocombustible que se desee obtener, y de las condiciones edafoclimáticas de la región elegida. El biocombustible, a su vez, depende en consecuencia de las necesidades del mercado energético que se deben satisfacer.

Las plantaciones energéticas de vegetales no leñosos deben ser ricas en:

— amiláceos (mandioca, maíz, batatas, etc.);
— celulosa (pasto, bambú, etc.) o
— sacarosa (caña, sorgo sacarino, etc.).

C. VEGETALES ACUATICOS

Existe una gran variedad de vegetales que crecen en las aguas. Estos vegetales varían desde las microalgas unicelulares hasta las macroalgas. Estas plantas, para su desarrollo necesitan de radiación solar, dióxido de carbono y nutrientes. Los vegetales acuáticos pueden desarrollarse tanto en agua dulce (lagos, represas, ríos) como en agua salada (océanos).

Una considerable cantidad de tipos de biomasa, prácticamente sin utilización, proliferan en las aguas a través del mundo.

Estos vegetales acuáticos constituyen una enorme fuente de biomasa, teniendo un gran potencial energético y un excelente valor como ración. Esencialmente son vegetales altamente productivos que no necesitan de tierras cultivadas, fertilizantes, sembrado o pesticidas. Alcanzan una producción de 85 ton/ha/año de materia seca.

De estos vegetales, el más conocido en Brasil es el aguapé, sobre el cual se están realizando investigaciones para transformarlo en biogas a través de digestión anaeróbica.

El cultivo de recursos fotosintéticos acuáticos tiene una historia muy corta en relación a cultivos terrestres. La mayor parte de las tecnologías emanan, actualmente, de las naciones asiáticas.

D. BIOFLUIDOS

Determinados vegetales tienen una savia o látex de composición semejante a ciertos combustibles o productos químicos derivados del petróleo. El ejemplo más conocido es el caucho natural.

Sin embargo otros árboles producen hidrocarbu-

ros semejantes a la gasolina, diesel o aceite combustible.

Existen, todavía, los vegetales que son productores de aceites y ceras extraidos normalmente de frutos y granos. Estos productos presentan un poder calorífico dos veces superior al de la celulosa, del almidón y de otros carbohidratos.

Resumiendo, en esta categoría de fuentes de biomasa se puede englobar:

— látex
— savias
— resinas
— aceites
— ceras
— otros fluidos

E. ESPECIALES

En esta categoría se puede agrupar a los tipos especiales de fuentes de biomasa que no se puede englobar en ninguna de las categorías anteriores o que enmarcan simultáneamente en varias. Por ejemplo el babazú, cuyo fruto es amiláceo (mesocarpio), tiene material leñoso (indocarpio) y es productor de biobluido (almendra). Otros vegetales de la misma categoría serían el "coco de Bahía" y el "dende".

El coco de Bahía y el Dendé también se enmarcan en esta categoría pues, además de producir aceite vegetal, pueden producir carbón vegetal: tienen una cáscara con características excelentes para tal fin.

1.3 Fuentes Secundarias

Se puede denominar "Fuente secundaria" a aquella biomasa que, no obstante constituya subproducto de un proceso industrial, todavía suministra energía cuando sometida a una conversión adecuada.

RESIDUOS Y DETRITOS ORGANICOS

Estos residuos pueden tener los más distintos orígenes y que quedan englobados en los siguientes grupos:

— residuos rurales
— residuos urbanos
— residuos industriales

Se considera que cada residuo se caracteriza por orígen, lo que determina sus calidades de disponibilidad y concentración.

— Residuos Rurales

Son los originados en las actividades desarrolladas en el medio rural y pueden ser provenientes de tres tipos de actividades:

— Residuos Culturales (cultivos agrícolas)
— Residuos forestales (manejo y explotación forestal)
— Residuos animales (manejo de rebaños)

— Residuos Urbanos

Que a su vez pueden ser subdivididos en:

— residuos sólidos (basura)
— residuos líquidos (desecho cloacal)

La basura urbana es óptima fuente de energía. La generación de basura per capita es del orden 2.5 a 3.000 Kg/día. De esta cantidad, apenas 1.5 a 2.0 kg. es materia orgánica, siendo el resto constituido de inertes en términos energéticos.

El desecho cloacal produce biogas, donde ya existe tratamiento anaeróbico, en una proporción de 0.028m^3 per capita por día.

— Residuos Industriales

Los residuos industriales de naturaleza orgánica son excelentes fuentes de biocombustibles. Como ejemplo se puede citar, en la industria alcoholera el bagazo de caña y la vinaza (efluente del destilado). De las industrias que generan residuos orgánicos se cuentan:

— industrias alimenticias
curtiembres (cuero)
— industrias de bebidas

2. SISTEMAS DE CONVERSION

2.1 Biocombustibles

Biocombustibles son como el mismo nombre dice, combustibles de fuentes renovables de energía oriundas de seres vivos. Todos los biocombustibles son al final derivados de los vegetales que cogen la energía solar, convirtiéndola en energía química a través de la fotosíntesis y que por la ingestión o digestión transfieren esta energía para el resto del mundo vivo. En este sentido, todas las formas de vida, sus productos y residuos son reservas de energía solar listos para ser ingeridos, quemados o convertidos en otros combustibles orgánicos.

Cada día, inciden sobre la tierra, proveniente del sol, 3.000 veces más energía que la consumida por Brasil en un año (1.4×10^{12} Kcal). Cerca de la mitad de esta energía es reflejada de vuelta al espacio. La mayor parte de la energía solar que finalmente penetra en la atmósfera acaba por alimentar los sistemas de vientos, temperatura y agua de la biósfera. El restante, apenas 0.1% es captado por los vegetales terrestres, algas y algunas especies de bacterias y convertido por la fotosíntesis en la energía química del protoplasma.

Comparados con los dispositivos solares, eólicos e hidráulicos, los vegetales son muy ineficientes al convertir energía solar en formas utilizables de energía (ver fig. "1").

Los procesos de conversión pueden ser físicos o químicos, o una combinación de ambos. Las técnicas de conversiones físicas se basan en alteraciones físicas en la forma de la biomasa. Por ejemplo, la forma de la biomasa forestal o madera, puede ser unificada por:

— técnicas de reducción de tamaño, como transformación en trozos, pulverización, etc.
— técnicas de secamiento para reducir el agua contenida.

Las técnicas de conversiones químicas están basadas en alteraciones moleculares en la estructura de la biomasa. Por ejemplo.

— combustión incompleta para generar productos químicamente derivados de biomasa (gas de síntesis);
— ruptura de las moléculas de celulosa a través de la acción de ácidos minerales o bacterias seleccionadas.

Este trabajo se limitará a los procesos químicos de conversiones, debido a la gran importancia de los mismos.

Existe una gran variedad de caminos para convertir biomasa directamente en biocombustibles. Sin embargo no se puede decir que existe un mejor proceso, todo depende de dónde y por qué se está haciendo la conversión de la biomasa. Pero una conclusión es evidente en cuanto a la materia prima y es que se deben usar al máximo los residuos y detritos orgánicos pues aún después de convertidos en biocombustibles, todavía sirven para reciclar los nutrientes y cerrar el ciclo.

Toda esta variedad de caminos para convertir biomasa en biocombustibles obedece a los principios básicos de la vida en la naturaleza. Existe un ciclo completo en todas estas conversiones.

Durante siglos algunas formas de biomasa han sido usadas directamente como combustibles, sin ninguna transformación antes de su utilización. No obstante, actualmente, ya existen muchas tecnologías para la conversión de biomasa en biocombustibles, con objeto de facilitar el aprovechamiento energético.

2.2 Conversiones Biológicas

El estudio de las conversiones biológicas de la biomasa puede ser subdividido en:

— fermentación
— digestión anaeróbica

2.2.1 FERMENTACION

El principal combustible producido por el proceso

Organización Latinoamericana de Energía

de fermentación es el etanol o alcohol etílico.

El etanol se produce por la conversión bioquímica de los azúcares fermentables a través de microorganismos como hongos, bacterias, levaduras, etc.

La producción de etanol a través de la fermentación de frutas y cereales ya está en uso hace siglos. El proceso de fermentación es básicamente una reacción de descomposición, que envuelve interacción de varias enzimas y soluciones de azúcares. Las enzimas sirven como catalizadores, según las reacciones abajo, que muestran la fermentación de la sacarosa:

$$C_{12}H_{22}0_{11} + H_20 \text{ enzimas } 2C_6H_{12}0_6$$
(sacarosa)

$$C_6H_{12}0_6 \text{ enzimas } 2C_2H_50H + 2C0_2$$
(dextrosa) (etanol)

Estas reacciones pueden ser alimentadas con varias formas de biomasa vegetal, principalmente con carbohidratos: azúcares, amidos y celulosa. En el caso de estos carbohidratos, se presentan dos hipótesis: la materia prima ya contiene azúcares simples (caso de la sacarosa de la caña de azúcar) que pueden ser fermentados directamente o contiene azúcares más complejos (almidones y celulosa) que deben ser hidrolizados a azúcares simples antes de la fermentación.

Los azúcares más simples contienen apenas una molécula de azúcar en su molécula, son los monosacarídeos; en esta categoría se pueden incluir dextrosa (glucosa) y fructosa. Otros azúcares como la sacarosa, maltosa y lactosa contienen dos moléculas de azúcar simples son los disacarídeos. Los almidones son carbohidratos más complejos sus moléculas (polisacaridos) se constituyen de muchas moléculas de monosacaridos, ligadas unas de las otras por eslabones químicos externos, formando una gran molécula única.

Todos estos carbohidratos pueden ser convertidos en etanol, pero cuanto más compleja sea la molécula, más difícil y más dispensioso se vuelve el proceso preparatorio a la fermentación.

2.2.2 BIODIGESTION ANAEROBICA

La biodigestión anaeróbica es un proceso biológico que, en ausencia de oxígeno, convierte la biomasa en metano, dióxido de carbono y residuos estabilizados.

La metanización o digestión anaeróbica está basada en la facultad que tiene determinados microorganismos de utilizar, en ausencia de oxígeno la energía química potencial contenida en la materia orgánica, por intermedio de un conjunto complejo de reacciones enzimáticas, en el curso de las cuales una parte de esta materia orgánica se oxida a anhídrido (CO_2) y otra parte se reduce a metano (CH_4). Lo que resulta de estas reacciones, además de la energía necesaria a la sobrevivencia y la reproducción de estos micro-organismos, es:

- una mezcla gaseosa, conocida como biogas, conteniendo aproximadamente 60% de metano y 40% de dióxido de carbono;
- sólidos estabilizados, compuestos de proteínas y vegetales y humus, potencialmente utilizable como alimento animal o fertilizante de suelo;
- nutrientes disueltos en el agua utilizada en el proceso, apropiados al crecimiento de algas y servir de abono a las plantanciones.

La digestión anaeróbica abarca distintas fases interligadas que a los efectos de estudio, se puede dividirla en tres fases:

- 1a. fase - solubilización (hidrólisis)
- 2a. fase - acidogénesis
- 3a. fase - metanogénesis

Estas tres fases están en una sucesión y su equilibrio dinámico es constante. Eso quiere decir que, bajo determinadas condiciones, la especie y cantidad de microorganismos y su actividad bioquímica son estables y de esta manera la proporción de digestión de la materia orgánica, la concentración de productos intermedios, la razón de producción de metano y los componentes del biogas permanecen estabilizados.

Las ecuaciones químicas de las reacciones que ocurrren en cada fase son las siguientes:

1a. fase: $(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \xrightarrow{\text{"celulosa"}} nC_6H_{12}O_6$
(celulosa) (glucosa)

2a. fase: $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
(glucosa) (ácido butírico)

3a. fase: $CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$
(ácido butírico) (metano)
$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$
(dióxido de carbono)(hidrógeno) (metano)

2.3 Conversiones térmicas

Las conversiones térmicas son aquellas en que la biomasa sufre alteraciones en su estructura química causada por una elevación acentuada de temperatura. Estas conversiones térmicas realizan con la finalidad de transformar la biomasa en un biocombustible adecuado al consumo en los manejos existentes o facilitar su manoseo, almacenaje y transporte.

Las conversiones térmicas abarcan tecnologías que utilizan temperaturas elevadas para convertir la biomasa en:

— calor (energía térmica)
— gas combustible
— carbón
— productos químicos

Existe un gran número de conversiones térmicas para la obtención de biocombustibles y energía de la biomasa, que se puede agrupar en:

— carbonización
— gasificación
— combustión directa

2.3.1 CARBONIZACION

La carbonización es un proceso térmico de descomposición de la biomasa a altas temperaturas donde son volatilizados los gases y los líquidos quedando apenas un sólido compuesto casi exclusivamente de carbono puro. Este sólido se llama carbón vegetal.

La biomasa, especialmente la madera, sufre un proceso de carbonización cuando calentada a temperatura superior a 300°C, desprendiendo vapor de agua, líquidos piroleñosos y gases no condensables, quedando únicamente el carbón vegetal.

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de carbonización de la madera son muy complejos, por lo tanto es preferible representarlas de esta forma:

BIOMASA + CALOR ⟶ Vapores condensables
- alquitranes
- ácido acético
- agua
- metanol
- hidrocarburos
- etc.

Gases no condensables
- dióxido de carbono
- monóxido de carbono
- hidrógeno
- hidrocarburos
- etc.

Carbón Vegetal

En el Brasil, todas las instalaciones existentes de carbonización están proyectadas para el aprovechamiento apenas del carbón vegetal, liberando hacia la atmósfera a los condensables y los no condensables, lo que representa, además de un gran desperdicio energético, y un alto grado de polución ambiental.

En los procesos continuos de fabricación de carbón vegetal es posible la estabilización, controlar la temperatura y la velocidad de carbonización obteniendo de esa manera un carbón de características muy homogéneas y de acuerdo a lo que se desea.

2.3.2 GASIFICACION

La gasificación es un proceso térmico de descomposición de la biomasa (o carbón vegetal) donde el producto final que se busca es un gas combustible conteniendo CO e H_2 (monóxido de carbono e hidró-

Organización Latinoamericana de Energía

geno) como a los más importantes componentes energéticamente activos.

La gasificación de biomasa es un proceso muy antiguo y se ejecuta para convertir un combustible sólido en combustible gaseoso con mejores características de transporte, mejor eficiencia de combustión, mayor facilidad de almacenaje y que se adapte mejor a los combustores y motores quemadores. Además de eso, el gas producto de la gasificación también podrá ser utilizado como materia prima para otros procesos (síntesis del metanol).

El gas producido es una mezcla de:

— CO (monóxido de carbono) (5 a 15%)
— H_2 (hidrógeno) (10 a 13%)
— Cn Hn (hidrocarburos livianos) (1 a 4%)
— C_{13} H_{20}0 (alquitranes) (0 a 5%)
— CO_2 (dióxido de carbono) (9 a 11%)
— N_2 (nitrógeno) (42 a 45%)
— $H_2$0 (vapor de agua) (11 a 22%)

De éstos, únicamente los cuatro primeros son energéticamente activos, siendo que los demás son inertes, diluyendo el gas y bajando su poder calorífico. Los alquitranes, a pesar de ser combustibles, son productos indeseables en la composición del gas, pues cuando están calientes, polimerizan dejando incrustaciones en la tubería, y cuando se enfrían, se condensan bajo la forma de un líquido oscuro y viscoso que obstruye las cañerías de los quemadores.

Las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de gasificación de la madera son mucho más complejas que aquellas que ocurren en la gasificación del carbón vegetal, principalmente debido al elevado tenor de volátiles de la madera. Estudios más profundos serían necesarios para aclarar mejor los mecanismos de gasificación de la madera; este trabajo se limitará a lo que ocurre en la gasificación del carbón vegetal.

2.3.3 COMBUSTION DIRECTA

La combustión directa es un proceso térmico de descomposición de la biomasa en que ella es totalmente convertida en energía térmica y produciendo como residuo sólido final apenas las cenizas. Las cenizas son formadas por los componentes minerales de la biomasa.

Como la madera o leña es la biomasa que normalmente se utiliza en el proceso de combustión directa, este trabajo será especializado para madera, como combustible.

Para que ocurra combustión, en general, es necesario que el combustible se mezcle bien al oxígeno y permanezca a una determinada temperatura durante un cierto intérvalo de tiempo. Y para que esta combustión sea eficiente se necesita el control de estas tres variables:

— turbulencia (mezcla)
— tiempo
— temperatura

Bajo el aspecto del combustible es importante analizar dos características:

— poder calorífico
— intensidad calorífica

Cuando se estudia el poder calorífico conviene distinguirse el poder calorífico superior "PCS" y en el inferior (PCI). El poder calorífico corresponde a la totalidad del calor liberado en la combustión; es el poder calorífico teórico. Varía con la composición química del combustible. El poder calorífico inferior corresponde al PCS deducido del calor necesario a vaporizar a la humedad propia del combustible sumada a la humedad resultante de la combustión del hidrógeno.

Con relación a la intensidad calorífica, resulta que si fuera quemado 1 kg de combustible en un horno perfectamente aislado todo el calor oriundo de esta combustión sería aplicado en la elevación de la temperatura de los gases de combustión a un valor teórico conocido como temperatura teórica de combustión.

2.4 Conversiones Especiales

Las conversiones especiales, normalmente, se

aplican a los biofluidos o a los biocombustibles ya resultantes de conversiones anteriores de la biomasa.

De entre otros, se puede citar a las siguientes conversiones especiales:

— síntesis del metanol
— modificación de los aceites vegetales
  • transesterificación alcohólica
    craqueamiento (quiebra)

2.4.1 SINTESIS DEL METANOL

Es un proceso en que los gases monóxidos de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), obtenidos por la gasificación de la biomasa, son puestos bajo condiciones especiales de temperatura y presión en la presencia de catalizadores, para unirse formando el metanol.

Entre las reacciones que ocurren, la más importante es:

$$CO + 2H_2 ____ CH_3OH$$

Cuando se juntan a los gases CO y H_2 en las proporciones correctas (2/1) es un reactor bajo presión y temperatura controladas, se obtiene el metanol, de acuerdo a la reacción citada anteriormente.

Para que se pueda obtener el gas de síntesis (CO, H_2) se siguen varios caminos, pero el más promisor actualmente, y que interesa a este trabajo, es la gasificación de la biomasa, ya visto en el capítulo "gasificación",

2.4.2 MODIFICACION DE LOS ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales puros pueden, en principio, ser utilizados por motores del ciclo diesel en sustitución al aceite diesel. No obstante, en pruebas, la funcionalidad del motor haya sido demostrada, el rendimiento cae mucho a razón del bajo índice de cetano y de la viscosidad muy elevada, que exige presiones mayores en el pico eyector y dificulta la quemazón completa en los cilindros, debido a que no se forman gotitas adecuadas.

Además de eso, los aceites vegetales puros tienen una tasa elevada de residuos de carbono que resultan en una frecuencia mayor de mantención al motor, para la retirada de residuos.

Las principales diferencias entre los aceites vegetales y el aceite diesel están en las especificaciones de:

— viscosidad
— índice de cetano
— residuos de carbono

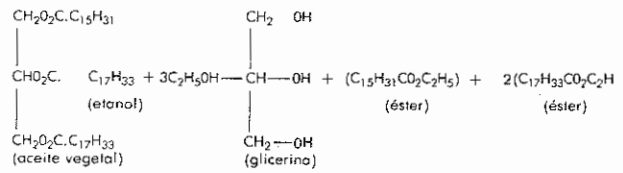
Existe, pues la necesidad de que estos números sean modificados para que se transforme a los aceites vegetales en un combustible semejante al aceite diesel. Para eso hay dos procesos que se encuentran en fase de investigación o de pruebas:

— transesterificación alcohólica
— quiebra (craqueamiento)

2.4.3 TRANSESTERIFICACION ALCOHOLICA

La transesterificación consiste en hacer la reacción del aceite vegetal con el alcohol en presencia de un catalizador para la obtención de un éster con 14 a 20 átomos de carbono en su molécula.

La reacción que ocurre es:



Como se sabe, los aceites vegetales son una mezcla de triglicerídeos, es decir, 3 ácidos carboxílicos ligados a una molécula de glicerol (glicerina). Lo que ocurre en la transesterificación es únicamente la substitución de una molécula de glicerol por tres mo-

Organización Latinoamericana de Energía

léculas de alcohol (metanol o etanol), formando un éster metílico o etílico, según el agente transesterificante utilizado. Esta reacción ocurre únicamente en presencia de un catalizador, a una temperatura que varía entre 80° y 110°C.

2.4.4 QUIEBRA CATALITICA (CRAQUEO)

La quiebra catalítica es un proceso de modificación de los aceites vegetales que usa catalizadores para provocar la rotura de la molécula con consecuente mejora de las características del aceite desde el punto de vista de la sustitución del aceite diesel.

En este proceso, el aceite vegetal se somete a una temperatura de 300°C y en la presencia de catalizadores se procesa la rotura de las moléculas hasta la formación de eslabones lineales carbono en franja del petróleo mineral, con una mayor concentración entre 12 y 20 carbonos.

BIOMASS
BIOFUELS
BIOENERGY

Jorge Cals Coelho
ENERGY RESOURCES COODINATOR
SETEC-MINISTRY OF MINES AND ENERGY
BRAZILIA, BRAZIL-1983

1. BIOMASS SOURCES

Biomass can be defined as all organic material having a vegetable or animal origin.. Normally biomass can be converted into energy by using simple processes, a great number of them sufficiently known. The energy content of biomass is relatively uniform, and below the order of 3,000Kcal/kg.

For the purposes of the present paper, the biomass that offers a great deal of interest is that of plant origin, so if we speak of biomass, it is understood that it will be of that kind.

Biomass is one of Nature's ways of storing the solar energy that reaches the earth. This stored energy can be transformed, again, into utilizable energy by several conversion processes, depending on end-use conveniences.

Fossil fuels (petroleum, coal, natural gas), which currently provide the world with energy, are more concentrated forms of storing energy. They come from a transformation of biomass, which is in turn the product of the natural conversion of solar energy into organic vegetable matter, by means of photosynthesis.

1.1 PHOTOSYNTHESIS

Photosynthesis is the process by which plants use the energy radiated from the sun for the synthesis of chemical compounds, resulting in life and plant growth. In other words, it is biomass production through photosynthesis that converts solar energy into chemical energy.

Only 0.1% of the solar energy received by the earth enters into the photosynthesis process and organic matter production. This small quantity of energy is annually responsible for the production of approximately 200,000 million tons of dry organic matter, in the form of forests, pastures, cereals, etc., including water vegetation.

Photosynthetic reduction of carbon dioxide to form biomass and molelucar oxygen is one of the main reactions responsible for life:

$$nC0_2 + nH_20 + \text{energy} \rightarrow (CH_20)_n + n0_2$$

The end products of photosynthesis are:

— organic matter (hydrocarbons) and
— atmospheric oxygen

The average daily biomass production in a tropical region can be estimated at **230 Kg/ha.**

1.2 PRIMARY SOURCES

"Primary source" is the term for biomass whose principal use is energy production, rather than the residue of an industrial or agricultural process.

Primary biomass sources for energy purposes can be classified as follows:

A. LIGNEOUS PLANTS

This category includes plants with characteristics of high density, hardness, and rigidity, along with a high

Organización Latinoamericana de Energía

content. Ligneous woods occur:

— naturally, in native forests
— artifically, in man-made forests

When the felling of trees from native forests is not adequately controlled, their exploitation for wood or other purposes, brings about an extensive transformation into desert areas.

These deforested areas must be replanted with genetically superior trees, so that the total quantity of forest resources available for the future can increase gradually, without increasing the planted area. It is true that the increase of forest resources and an intelligent management of existing forests will result in greater fuel production.

B. NON - LIGNEOUS PLANTS

This category includes small plants; normally these are food products but they can also serve as an energy source. Almost always, they are planted and their their cultivation is seasonal. We could point out as examples: sugar cane, saccharine sorghum, sugarbeets, etc. These sources present the advantage that they are more accessible to energy users than the forests of the previous category.

The types of energy plantations to be cultivated depend on the type of biofuel that needs to be obtained, and on the edapho-climatic conditions of the selected region. The biofuel, in turn, depends on the consequences of the energy market needs to be satisfied.

Energy plantations of non-ligneous plants must be rich in:

— amylaceous crops (cassava, corn, potatoes, etc.)
— cellulose (pasture, bamboo, etc.)
— sucrose (cane, saccharine sorghum, etc.)

C. WATER PLANTS

There exists a great variety of plants grown in water. These vary from unicellular microalgae to macroalgae. For their development, these plants needs sunshine, carbon dioxide and nutrients. Water plants can develop both in fresh water (lakes, dams, rivers) and in salt water (oceans).

A sizeable number of biomass sources, practically untapped, proliferate in waters around the world. These aquatic plants constitute a vast biomass resource of excellent value. Essentially, they are highly-productive plants that need no cultivated land, fertilizers, or pesticides. They reach a production of 85 tons/ha/year of dry material.

Of these plants, the best known in Brazil is the "aguapé"; research is now underway on its transformation into biogas through anaerobic digestion.

The cultivation of aquatic photosynthesis resources has a short history in relation to land cultivation. A great deal of technologies currently come from Asiatic nations.

D. BIOFLUIDS

Certain plants have sap or latex with a composition similar to that of certain fuels or chemical products derived from petroleum. The best-known example is natural rubber.

Other plants produce hydrocarbons similar to gasoline, diesel or fuel oil.

Furthermore, oil- and wax-producing plants exist. Normally extracted from fruits and grains, these products present a calorific value two times higher than that for cellulose, starch and other carbohydrates.

In summary, this category for biomass sources can embrace:

— latex
— sap
— resin
— oil
— wax
— other fluids

E. SPECIAL

In this category are grouped special types of biomass sources that cannot be included in any of the former categories, or that simultaneously correspond to "miscellaneous"; for example, the "babazu" yields an amylaceous fruit (mesocarp), with ligneous material (endocarp), and it is a biofluid producer (almond). Other Brazilian plants from the same category would be "Bahia coconut" and "dende".

"Bahia coconut" and "dende" correspond to this category since they produce vegetable oil, but they can produce charcoal; they have a shell with excellent characteristics for this purpose.

1.3 Secondary Sources

"Secondary source" is the denomination for biomass that is an energy-supplying by-product of an industrial process when subjected to adequate conversion.

ORGANIC RESIDUES AND DETRITUS

Such residues can have very different origins, and can be grouped as follows:

— rural waste
— urban waste
— industrial waste

Consider each type of waste as characterized by its origin, which determines its availability and concentration.

— Rural Waste

This originates in activities developed in the rural environment, and from three types of activity:

— farming residues (agricultural crops)
— forestry residues (forestry management and harvesting)
— animal residues (livestock management)

— Urban Waste

This can be divided into:

— solid residues (garbage)
— liquid residues (sewer wastes)

Urban garbage is an optimun energy source. Per capita generation of garbage in on the order of 2.5 to 3.0 kg/day. Of this quantity, only 1.5 to 2.0 kg is organic matter, the rest being constituted by inert matter, in energy terms.

When anaerobic treatment is used, sewer wastes can be used to produce biogas, in a proportion of 0.028 m^3 per capita per day.

— Industrial Waste

Industrial residues of an organic nature are excellent biofuel sources. One example is found in the alcohol industry, with cane bagasse and stillage (distilling effluent). Of those industries generating organic residues, there are also:

— food industries
— tanneries
— beverage industries

2. CONVERSION SYSTEMS

2.1 Biofuels

Biofuels are, as their name indicates, fuels froms renewable energy sources native to living beings. Finally, all biofuels are derived from plants that capture solar energy, converting it into chemical energy through photosynthesis and through ingestion or digestion, transferring this energy to the rest of the living world. In this sense, all forms of life, its products and residues, are solar energy reserves ready to be ingested, burned or converted into other organic fuels.

Every day the earth receives from the sun 3,000 times more energy than that consumed by Brazil in one year (1.4×10^{12} Kcal.). Nearly half of this energy is reflected

back into space. Most of the solar energy that finally enters the atmosphere ends up feeding the wind, temperature and water systems of the biosphere. The remainder, a mere 0.1%, is captured by land plants, algae and some species of bacteria; and it is converted by photosynthesis into chemical energy within protoplasm.

Comparing plants with solar, wind and hydro devices, they are very inefficient in converting solar energy into utilizable energy forms, (See Figure 1).

Conversion processes may be physical or chemical, or a combination of the two. Physical conversion techniques are based on physical alterations in the form of biomass. For example, the form of forest biomass or wood can be modified by:

size-reduction techniques, such as transformation into chunks, pulverization, etc.

— drying techniques to reduce water content.

Chemical conversion techniques are based on molecular alterations in biomass structure. For example:

— incomplete combustion to generate chemical products derived from biomass (synthesis gas);

— breakdown of cellulose molecules through the actions of mineral acids or selected bacteria.

This paper will limit itself to the chemical conversion processes, due to their great importance.

A great variety of ways exist to convert biomass directly into biofuels. Although it cannot be said that a better process exists, it all depends on where and why biomass conversion is being done. One conclusion is evident as regards raw materials, and it is that all organic residues and detritus should be used at maximum, since even after being converted to biofuels, they still serve to recycle nutrients and close the cycle.

All this variety of ways to convert biomass into biofuels responds to basic principles of life and Nature. A complete cycle exists in all of these conversions.

For centuries, some biomass forms have been used directly as fuels, without any transformation beforehand. Nevertheless, many technologies currently exist for the conversion of biomass into biofuels, in order to facilitate their energy benefits.

2.2 Biological conversions

The study of biological conversions of biomass can be subdivided into:

— fermentation
— anaerobic digestion

2.2.1 FERMENTATION

The main fuel produced by the fermentation process is ethanol or alcohol.

Ethanol is produced through the biochemical conversion of fermentable sugars through microorganisms such as fungi, bacterias, yeasts, etc.

Ethanol production through fruit and cereal fermentation has been in use for centuries. The fermentation process is basically a decomposition reaction which involves the interaction of various enzymes and sugar solutions. Enzymes serve as catalysts, according to the reaction below, showing sucrose fermentation:

$$\underset{\text{(saccharose)}}{C_{12}H_{22}0_{11}} + H_20 \quad \text{enzymes} \quad 2C_6H_{12}0_6$$

$$\underset{\text{(dextrose)}}{C_6H_{12}0_6} \quad \text{enzymes} \quad \underset{\text{(ethanol)}}{2C_2H_50H} + 2C0_2$$

The reactions can be fed with various forms of plant biomass, mainly carbohydrates: sugars, amides and cellulose. In the case of these carbohydrates, two hypotheses are considered: the raw material already has some simple sugars (such as saccharose from sugar cane) which can be fermented directly; it can also contain more complex sugars (such a starches and cellulose) which must be hydrolyzed to simple sugars before fermentation.

Simple sugars contain only one molecule of sugar within their molecule, the monosaccharides; in this

Organización Latinoamericana de Energía

category are included dextrose (glucose) and fructose. Other sugars, such as sucrose, maltose and lactose, contain two molecules of simple sugars; these are disaccharides. Starches are more complex carbohydrates whose molecules (polysaccharides) are made up of many monosaccharide molecules with external chemical bonds, forming one large molecule.

All these carbohydrates can be converted into ethanol; but the more complex the molecule, the more difficult and costly the preparation process for fermentation.

2.2.2 ANAEROBIC BIODIGESTON

Anaerobic biodiestion is a biological process that converts biomass into methane, carbon dioxide and stable residues in the absence of oxygen.

Methane production through anaerobic digestion is based on the faculty that certain microorganisms have of utilizing, in the absence of oxygen, the potential chemical energy contained in organic matter, through a complex set of enzymatic reactions. During the process, a part of this organic matter is oxidized to anhydride ($C0_2$) and another part is reduced to methane (CH_4). As a result of these reactions, besides the necessary energy for the organism's survival and reproduction, the following is produced:

— a gaseous mixture known as biogas, containing approximately 60% methane and 40% carbon dioxide;

— stable solids, vegetable protein compounds and humus, potentially useful as animal feed or soil fertilizer; and

— nutrients dissolved in the water used in the process, fit for algae growth or as plant fertilizers.

Anaerobic digestion comprises different interlinked stages which, for study purposes, can be divided into the following three:

— 1st stage - dissolution (hydrolysis)
— 2nd stage - acid formation (acetification)
— 3rd stage - methanogenesis

These three stages follow in succession and are in a constant dynamic equilibrium. This means that, under certain conditions, the species and amounts of microorganisms and their biochemical activity are stable and, thus, the rate of organic matter digestion, the concentration of intermediary products, the methane production ratio and the biogas components remain stable.

The chemical equation of the reactions involved in each stage are as follows:

1 lts stage $\underset{\text{(cellulose)}}{(C_6H_{10}0_5)n} + nH_20 \xrightarrow{\text{"cellulose"}} \underset{\text{(glucose)}}{n(C_6H_{12}0_6)}$

2nd stage $\underset{\text{(glucose)}}{C_6H_{12}0_6} \longrightarrow \underset{\text{(butyric acid)}}{CH_3CH_2CH_2C000H} + 2C0_2 + 2H_2$

3rd stage: $\underset{\text{(butyric acid)}}{CH_3C000H} \longrightarrow \underset{\text{(methane)}}{CH_4 + CH_2}$

$\underset{\text{(carbon dioxide)}}{C0_2} + \underset{\text{(hydrogen)}}{4H_2} \longrightarrow \underset{\text{(methane)}}{CH_4 + 2H_2}$

2.3 Thermal conversions

Thermal conversions are those in which biomass undergoes modifications in its chemical structure, as a result of a sharp rise in temperature. These thermal conversions are perfomed in order to transform biomass into a biofuel suitable for use in existing equipment or for easier handling, storage and transportation.

Thermal conversions involve technologies which use high temperatures to convert biomass into:

— Heat (thermal energy)
— Combustible gas
— Charcoal
— Chemical products

A large number of thermal conversions exist for obtaining biofuels and energy from biomass; these can be classified as follows:

— Carbonization (charcoal-making)
— Gasification
— Direct combustion

2.3.1 CARBONIZATION

Carbonization is a thermal process of biomass decomposition at high temperatures, where gases and liquid are volatilized, leaving merely a solid compound made up almost exclusively of pure carbon. This solid is called charcoal.

Biomass, especially wood, undergoes a process of carbonization when it is heated to temperatures of over 300°C, to rid it of water vapor, pyroligneous liquids and uncondensable gases and leave only charcoal.

Chemical reactions taking place in the process of carbonization of wood are very complex; thus it is preferable to represent them in the following way:

BIOMASS + HEAT ⟶ Condensable vapors
- tars
- acetic acid
- water
- methanol
- hydrocarbons
- etc.

Non-condensable gases

- carbon dioxide
- carbon monoxide
- hydrogen
- hydrocarbons
- etc.

Charcoal

In Brazil, all existing charcoal-making facilities are planned to obtain only this product and to issue condensables and non-condensables into the atmosphere. Aside from a large energy waste, this represents a high degree of environmental pollution.

In continuous charcoal-making processes it is possible to establish stable conditions, control temperature and carbonization speed and obtain charcoal of very homogeneous characteristics, according to the specific demand.

2.3.2 GASIFICATION

Gasification is a thermal process of biomass (or charcoal) decomposition where the sought-after end product is a combustible gas containing CO and H_2 (carbon monoxide and hydrogen) as the main active energy components.

Biomass gasification is a very old process to convert a solid fuel into a gaseous one with better transport characteristics, better ingnition efficiency, greater storage facility, and better adaptability to existing burners and engines. Moreover, gas produced during gasification can also be utilized as feedstock for other processes (methanol synthesis).

The gas produced is a mixture of:

- CO (carbon monoxide) (5 -15%)
- H_2 (hydrogen) (10 - 13%)
- CN Hn (light hydrocarbons) (1 - 4%)
- $C_{13}H_{20}0$ (tars) (0 - 5%)
- $C0_2$ (carbon dioxide) (9 - 11%)
- N_2 (nitrogen) (42 - 45%)
- H_20 (water vapor) (11 - 22%)

Of the above, only the first four are energy-active; and the rest are inert, diluting the gas and lowering its calorific value. The tars, in spite of being combustible, are undesirable products in gas composition, for they polymerize when hot, leaving incrustations in the pipes, and when cool they condense as a dark viscous liquid that obstructs burner pipelines.

Chemical reactions occurring during the wood gasification process are much more complex than those occurring in charcoal gasification, mainly due to wood's higher content of volatile materials. More in-depth studies would be necessary to clear up the mechanisms in wood gasification; this paper will therefore be limited to charcoal gasification.

2.3.3 DIRECT COMBUSTION

Direct combustion is a thermal decomposition process for biomass, which is totally converted into thermal energy, leaving only solid residue ash.

Organización Latinoamericana de Energía

Ash is formed by the mineral components of biomass. As timber or firewood are normally the biomass used in the process of direct combustion, this paper will deal especially with wood as a fuel.

Generally, in order for combustion to take place, it is necessary for the fuel to mix well with oxygen and remain at a certain temperature over a given period of time. For this combustion to be efficient, three variables need to be controlled:

— turbulence (mixture)
— time
— temperature

As for the fuel, two characteristics are important:

— calorific value and
— heating intensity

In studying calorific value it is convenient to distinguish the upper calorific value (UCV) from the lower one (LCV). The UCV corresponds to all of the heat liberated during combustion; it is the theoretical calorific value. It varies with the chemical composition of the fuel. The LCV corresponds to the UCV minus the heat necessary to vaporize the humidity inherent in the fuel and that resulting from the combustion of hydrogen.

With regard to heating intensity, this can be viewed as all the heat released during the combustion of a given weight of fuel in a perfectly insulated kiln. All the native heat from this combustion would be applied in raising the temperature of the "combustion gases" to a theoretical value known as the "theoretical combustion temperature".

2.4 Special Conversions

Normally, special conversions apply to biofluids or to biofuels produced in previous biomass conversions.

Among others, the following special conversions can be cited:

— methanol synthesis
— modification of vegetable oils
- alcohol transesterification
- cracking

2.4.1 METHANOL SYNTHESIS

The process involves two gases; when these are placed together in the correct proportions (1:2) inside a reactor, under controlled temperature and pressure, methanol is obtained according to the previous equation. Several methods can yield the gases (CO, H_2) for such synthesis, but the most promising at the moment —and this paper's main interest— is through gasification of biomass, already seen in the section on "gasification".

2.4.2 MODIFICATION OF VEGETABLE OILS

Pure vegetable oils can, in principle, be utilized by diesel engines as a substitute for diesel oil. Notwithstanding laboratory tests that have shown it to be possible, efficiency drops much due to the low index of ketones and the very high viscosity. These demand greater pressurres in the injector nozzle and make complete combustion in the cylinders difficult, due to the lack of proper droplet formation.

Aside from the above, pure vegetable oils have a greater ratio of carbon residues, resulting in an increased frequency of engine maintenance to remove them.

The principal differences between vegetables oils and diesel oils are in:

— viscosity
— ketone index
— carbon residues

Therefore, it is necessary to modify these figures to transform vegetable oils into a fuel similar to diesel oil. For this, two processes are in the stage of research and testing:

— alcohol transesterification
— cracking

Organización Latinoamericana de Energía

2.4.3 ALCOHOL TRANSESTERIFICATION

Transesterification consists of having vegetable oil react with alcohol in the presence of a catalyst, to obtain an ester with 14 to 20 carbon atoms in its molecule.

The reaction taking place is as follows:

$$\begin{array}{l} CH_2O_2C.C._{15}H_{31} \\ | \\ CHO_2C.\ C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2O_2C.C_{17}H_{33} \\ \text{(vegetable oil)} \end{array} + \underset{\text{(ethanol)}}{3C_2H_5OH} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \\ \text{(glycerine)} \end{array} + \underset{\text{(ester)}}{(C_{15}H_3CO_2C_2H_5)} + \underset{\text{(ester)}}{2(C_{17}H_{33}CO_2C_2H_5)}$$

As is known, vegetable oils are a mixture of triglycerides, that is, 3 carboxylic acids bonded to a glyceron (glycerine) molecule. What happens during transesterification is merely the substitution of one molecule of glyceron by three molecules of alcohol (ethanol or methanol), to form an ethyl or methyl ester, depending on the transesterifying agent used. This reaction occurs only in the presence of a catalyst and at a temperature ranging between 80 and 110°C.

2.4.4 CATALYTIC CRACKING

Catalytic cracking is a vegetable oil modification process which uses catalyzers to provoke the breakdown of the molecule and consequently improve the characteristics of the oil with the aim of substituting diesel oil.

In this process, vegetable oil is subjected to a temperature of 300°C in the presence of catalyzers, which proceed to rupture complex molecules and form linear carbon fragments similar to those produced in the mineral oil industry, with the greatest concentration in chains of 12 to 20 carbons.